



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΤΟ ΟΡΓΑΝΙΚΟ  
ΚΛΑΣΜΑ ΤΩΝ ΑΠΟΡΡΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΓΙΑ  
ΑΓΡΟΝΟΜΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

**ΡΕΓΚΟΥΖΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)**

**Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης**

**Επ. Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη**

**ΧΑΝΙΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την παροχή όλων των κατάλληλων υλικοτεχνικών μέσων και γνώσεων που έκαναν δυνατή την εκτέλεση των απαραίτητων πειραμάτων και αναλύσεων για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύτιμη βοήθειά του στη δημιουργία των γραφημάτων, αλλά και την κα. Δανάη Βενιέρη, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κα Ελισάβετ Κουκουράκη, για τη βοήθεια και την εμπύχωση που μου παρείχε κατά τη διαδικασία των πειραμάτων. Οι μεγαλύτερες ευχαριστίες αρμόζουν στη διδακτορική ερευνήτρια Ιωάννα Μανωλικάκη για την πολύτιμη βοήθειά της από την αρχή μέχρι και την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, αλλά και για την υπομονή και διάθεσή της να επιλύσει οποιοδήποτε πρόβλημα παρουσιαζόταν στην πορεία. Ακόμα, ευχαριστίες αρμόζουν σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία μας και την αλληλοκατανόηση.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κα. Ε. Καστανάκη και τον Δρ. Ε. Γιδαράκο, του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκπόνηση της Στοιχειακής Ανάλυσης, την κα Π. Ροτόντο, τη Δρ. Δ. Πεντάρη και τον Δρ. Α. Στρατάκη, του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τις αναλύσεις XRF και XRD και τέλος την κα. Saru Maria- Liliana και τον Δρ. Ν. Νικολαΐδη, του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την εκπόνηση της ανάλυσης ICP.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ν. Ψαρρά και την κα Ν. Διγαλάκη, του Ινστιτούτου Ελιάς και Υποτροπικών Φυτών Χανίων, για τη υπόδειξη των μεθόδων μέτρησης του Αζώτου και του Φωσφόρου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αδιαμφισβήτητη και συνεχή ψυχολογική και οικονομική στήριξη και κατανόηση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για τη μεγάλη πίστη τους στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια.

# Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	6
1.1 Υλικά: .....	6
1.1.1 Αστικά Στερεά Απορρίμματα.....	6
1.1.2 Οργανικό κλάσμα στερεών αποβλήτων.....	6
1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων για αγρονομικές χρήσεις: .....	7
1.2.1 Κομποστοποίηση (compost) .....	7
1.2.2 Πυρόλυση .....	8
1.2.2.1 Προϊόντα πυρόλυσης .....	9
1.3 Βιο-εξανθράκωμα.....	10
1.3.1 Παραγωγή βιο-εξανθράκωματος .....	11
1.3.2 Λειτουργικές παράμετροι της πυρόλυσης.....	11
1.3.3 Φυσικά χαρακτηριστικά βιο-εξανθράκωματος .....	13
1.3.4 Εφαρμογές βιο-εξανθράκωματος .....	15
1.4 Καλλιέργεια μαρουλιού (Lactuca sativa) .....	16
1.4.1 Μαρούλι τύπου Ρωμάννα.....	16
1.4.2 Αξιολόγηση θρεπτικών συστατικών καλλιέργειας.....	17
1.4.2.1 Βασικά Μακροθρεπτικά συστατικά .....	17
1.4.2.2 Βασικά Μικροθρεπτικά συστατικά .....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	21
2.1 Σύντομη περιγραφή .....	21
2.2 Παραγωγή βιο-εξανθράκωματος .....	22
2.2.1 Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων.....	22
2.2.2 Πυρόλυση .....	23
2.2.2.1 Απόδοση πυρόλυσης.....	24
2.3 Καλλιέργεια μαρουλιών .....	25
2.3.1 Πρώτες ύλες .....	25
2.3.1.1 Έδαφος .....	25
2.3.1.2 Compost.....	27
2.3.1.3 Μαρούλι .....	27

2.3.2 Πειραματική διάταξη.....	27
2.3.2.1 Προετοιμασία.....	28
2.3.2.2 Χαρακτηριστικά καλλιέργειας.....	29
2.3.2.3 Λήξη καλλιέργειας και προετοιμασία του φυτικού ιστού για μετρήσεις.....	30
2.3.3 Αναλυτικές μέθοδοι- περιγραφή πειραματικών μετρήσεων .....	31
2.3.3.1 Μετρήσεις βιομάζας και βιο-εξανθρακωμάτων .....	31
2.3.3.1.1 Στοιχειακή ανάλυση .....	31
2.3.3.1.2 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	32
2.3.3.1.3 Προσδιορισμός τέφρας .....	32
2.3.3.1.4 Μέτρηση οξειδίων XRF.....	33
2.3.3.1.5 Κρυσταλλική ανάλυση XRD .....	33
2.3.3.2 Μετρήσεις φυτικού ιστού μαρουλιών .....	34
2.3.3.2.1 Προσδιορισμός Αζώτου N .....	34
2.3.3.2.2 Προσδιορισμός Φωσφόρου P .....	35
2.3.3.2.3 Ανάλυση ICP .....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ .....	37
3.1 Αναλύσεις βιομάζας και βιο-εξανθρακωμάτων.....	37
3.1.1 Απόδοση πυρόλυσης.....	37
3.1.2 Στοιχειακή ανάλυση .....	37
3.1.3 pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα .....	38
3.1.4 Περιεκτικότητα σε τέφρα .....	38
3.1.5 Ανάλυση XRF .....	39
3.1.6 Ανάλυση XRD .....	39
3.2 Αναλύσεις υπέργειου φυτικού ιστού μαρουλιών .....	40
3.2.1 Απόδοση βιομάζας και μεταβολή ύψους υπέργειου φυτικού ιστού μαρουλιών. ....	40
3.2.2 Προσδιορισμός θρεπτικών στοιχείων υπέργειου φυτικού ιστού .....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	49
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	53



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η παραγωγή βιο-εξανθρακώματος από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων με τη διαδικασία της πυρόλυσης και η εφαρμογή του σε καλλιέργεια μαρουλιών. Η διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (300°C και 500°C) για χρονικό διάστημα 60 λεπτών.

Όσον αφορά στα βιο-εξανθρακώματα, εκπονήθηκε μία σειρά από μετρήσεις και αναλύσεις, οι οποίες περιελάμβαναν τον υπολογισμό της απόδοσης της πυρόλυσης, τη στοιχειακή τους ανάλυση, τον υπολογισμό του pH και της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, αλλά και τον προσδιορισμό της ποσότητας και της σύστασης της τέφρας με ανάλυση XRF και XRD. Σύμφωνα με τις παραπάνω αναλύσεις, η διαδικασία της πυρόλυσης βελτίωσε τις φυσικοχημικές ιδιότητες των βιο-εξανθρακωμάτων, αλλά μείωσε τον λόγο C/N.

Στη συνέχεια ακολούθησε η καλλιέργεια μαρουλιών, όπου εφαρμόστηκαν 6 μεταχειρίσεις, με διαφορετική εδαφική σύσταση η καθεμία. Τα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύσταση του εδαφικού υλικού των μεταχειρίσεων είναι τα δύο βιο-εξανθρακώματα (BC300 και BC600), καθώς και compost. Η καλλιέργεια των μαρουλιών διήρκεσε 40 ημέρες και πραγματοποιήθηκε στο θερμοκήπιο της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Μετά το πέρας της καλλιέργειας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των μεταβολών του ύψους και του βάρους των μαρουλιών, αλλά και της ποσότητας των θρεπτικών στοιχείων στο φυτικό τους ιστό. Από τις παραπάνω αναλύσεις παρατηρήθηκε ότι οι μεταχειρίσεις με τη μεγαλύτερη απόδοση σε βάρος και σε ύψος είναι αυτή του σκέτου compost και αυτή του μάρτυρα (control), ενώ τις μεγαλύτερες ποσότητες θρεπτικών συστατικών συγκέντρωσε η συνδυαστική μεταχείριση BC300 με compost. Αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το βιο-εξανθράκωμα δεν απελευθερώνει στο μέγιστο βαθμό τις ευεργετικές του ιδιότητες, όταν συνδυάζεται με οργανικά πλούσιο αλκαλικό έδαφος.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **1.1 Υλικά:**

### **1.1.1 Αστικά Στερεά Απορρίμματα**

Πρόκειται για τα στερεά απόβλητα που προέρχονται από τις δραστηριότητες των νοικοκυριών, των εμπορικών δραστηριοτήτων, καθώς και άλλων ιδρυμάτων, των οποίων τα απόβλητα δεν θεωρούνται τοξικά και μπορούν να εξισωθούν με τα οικιακά απόβλητα. Τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) είναι εξαιρετικά ανομοιογενή και αφού οδηγηθούν στην κατάλληλη μονάδα επεξεργασίας απορριμμάτων, υπόκεινται σε διαλογή και στη συνέχεια επεξεργάζονται ποικίλως, ανάλογα με τη σύστασή τους. Τα Αστικά Στερεά Απόβλητα (ΑΣΑ) ταξινομούνται σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

- Οργανικό κλάσμα
- Ανόργανο κλάσμα

### **1.1.2 Οργανικό κλάσμα στερεών αποβλήτων**

Ως οργανικό ή βιο-διασπώμενο κλάσμα των στερεών αποβλήτων (βιομάζα) χαρακτηρίζονται τα στερεά απόβλητα που προκύπτουν από την κατανάλωση τροφικών προϊόντων και την παραγωγή αποβλήτων κήπου. Αντιπροσωπευτικό του χαρακτηριστικού είναι η ύπαρξη μικροοργανισμών και θρεπτικών στοιχείων (οργανικός άνθρακας C, άζωτο N, οξυγόνο O και θείο S), κάτι το οποίο καθιστά εφικτή σε μεγάλο βαθμό τη βιολογική αποδόμηση. Αυτό οδηγεί στη συνεχή αναζήτηση αποδοτικών τεχνολογιών για την εκμετάλλευση αυτής της κατηγορίας απορριμμάτων, με στόχο την αδρανοποίησή τους σε ένα τελικό προϊόν, πλούσιου σε οργανική ύλη και με πολυπληθείς χρήσεις [1] [2].

Μία από τις βασικότερες χρήσεις των επεξεργασμένων οργανικών στερεών αποβλήτων είναι η παραγωγή ενός πλούσιου οργανικού υλικού με στόχο την επαναχρησιμοποίησή του σε διάφορες καλλιέργειες για την κάλυψη αναγκών σε οργανικό λίπασμα, για άλλες περιβαλλοντικές χρήσεις, όπως η βιοεξυγίανση



εδαφών αλλά και με στόχο τη συμμόρφωση με την Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την επεξεργασία των στερεών αποβλήτων.

## ***1.2 Μέθοδοι επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων για αγρονομικές χρήσεις:***

### ***1.2.1 Κομποστοποίηση (compost)***

Μία από τις μεθόδους επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων είναι η κομποστοποίηση. Πρόκειται για μία αερόβια διεργασία που ακολουθεί τη θερμόφιλη βιο-οξείδωση, κατά την οποία τα αρχικά απόβλητα μετατρέπονται σε ένα αδρανοποιημένο τελικό προϊόν, πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά και με απουσία παθογόνων μικροοργανισμών (χούμος). Το τελικό προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οργανικό λίπασμα σε διάφορες καλλιέργειες για να αυξήσει την αποδοτικότητά τους και να αντικαταστήσει σε μεγάλο βαθμό τα συνθετικά λιπάσματα, με στόχο την προώθηση της αειφορίας.

Η παραγωγή του compost λαμβάνει χώρα σε αεριζόμενα σειράδια, όπου πρέπει να τηρούνται οι απαραίτητοι κανόνες ασφαλείας για την αποφυγή ατυχημάτων, κυρίως λόγω της μεθανιογέννησης που προκύπτει κατά την αερόβια διεργασία και αποτελεί κίνδυνο εκρήξεων και άλλων ατυχημάτων. Τα οργανικά απόβλητα κατανέμονται στα αεριζόμενα σειράδια για έναν ανάλογο χρόνο παραμονής, όπου λαμβάνουν χώρα οι απαραίτητες βιολογικές διεργασίες σε ελεγχόμενες συνθήκες. Το τελικό προϊόν αποτελεί το compost, το οποίο είναι ένα βιολογικά σταθεροποιημένο εδαφοβελτιωτικό κατάλληλο για αγρονομική χρήση.

Οι κυριότερες παράμετροι για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι οι εξής:

- Η σύσταση του υποστρώματος των σειραδιών
- Το μέγεθος των συστατικών του υποστρώματος
- Η καθαρότητα του υποστρώματος (πιθανές προσμίξεις)
- Το pH του υποστρώματος
- Η θερμοκρασία του υποστρώματος
- Ο αερισμός του υποστρώματος

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται η τυπική μορφή του compost που διατίθεται στην αγορά:

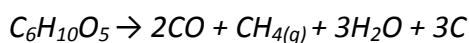


**Εικόνα 1:** Compost διαθέσιμο στην αγορά

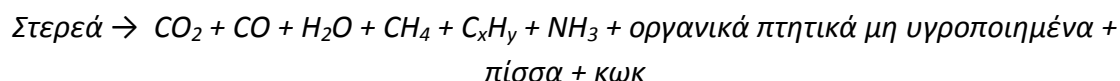
### 1.2.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση αποτελεί μία θερμική επεξεργασία αποτέφρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (300°C- 900°C), σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Οι περισσότερες οργανικές ουσίες είναι θερμικά ασταθείς και με τη θέρμανσή τους στις παραπάνω συνθήκες διαχωρίζονται σε αέρια, υγρά και στερεά κλάσματα, μέσω ενός συνδυασμού θερμικής διάσπασης και συμπύκνωσης. Επειδή η παντελής απουσία οξυγόνου είναι πρακτικά αδύνατη, είναι αναμενόμενη σε ένα μικρό βαθμό η οξείδωση του υλικού.

Η διεργασία της πυρόλυσης είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της είναι απαραίτητη μία εξωτερική πηγή ενέργειας. Κατά τη διάρκειά της λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ενώσεις. Ειδικότερα, αρχικά διασπώνται οι κυτταρίνες ως εξής:



Η τυπική μορφή της αντίδρασης της πυρόλυσης οξυγονομένων υδρογονανθράκων έχει την εξής μορφή:



Η πίσσα περιέχει πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, ενώ τα υπόλοιπα προϊόντα είναι καθαρός άνθρακας, υδρογόνο και οξυγόνο και άλλα αέρια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα με τη σύσταση του προς επεξεργασία υλικού, μπορεί να προκύψουν επικίνδυνα προϊόντα, όπως οξείδια του αζώτου, υδρόθειο, υδροχλώριο, υδροκυάνιο κ.α. , τα οποία χρήζουν ειδικής διαχείρισης [1].

Στην περίπτωση που υπάρχει έστω και μικρή ποσότητα οξυγόνου, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



### **1.2.2.1 Προϊόντα πυρόλυσης**

#### **➤ Βιοαέριο (*bio-gas* ή *syngas*)**

Αποτελείται από αέρια κυρίως μικρού μοριακού βάρους, όπως H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 500°C δημιουργούνται και άλλα αέρια, όπως αρωματικές ενώσεις και φαινόλες. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αέριο καύσιμο ή για παραγωγή θερμικής και ηλεκτρικής ενέργειας.

#### **➤ Βιοέλαιο (*bio-oil*)**

Αποτελείται από συμπυκνωμένα πτητικά και χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και ιξώδες, καθώς και από μια έντονη σκουρόχρωμη όψη. Περιλαμβάνει οργανικές χημικές ενώσεις και πίσσα, είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό και είναι χημικά ασταθές. Με το πέρασμα του χρόνου εμφανίζει την τάση σχηματισμού πολυμερών. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως πρώτη ύλη στην πετροχημική παραγωγή είτε ως βιοκαύσιμο, μετά από κατάλληλη επεξεργασία.

#### **➤ Βιοεξανθράκωμα (*bio-char*)**

Αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας της πυρόλυσης και χαρακτηρίζεται από την υψηλή περιεκτικότητα σε στοιχειακό άνθρακα και θρεπτικά στοιχεία. Εφαρμόζεται είτε για την αποκατάσταση εδαφών λόγω των προσροφητικών του ικανοτήτων, είτε ως εδαφοβελτιωτικό σε αγρονομικές εφαρμογές, εμπλουτίζοντας το έδαφος με άζωτο και οργανικό άνθρακα.

### **1.2.2.2 Είδη πυρόλυσης**

#### **❖ Συμβατική πυρόλυση**

Πρόκειται για την αργή θερμική αποσύνθεση των οργανικών στοιχείων στη βιομάζα. Η συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (biochar) και χαρακτηρίζεται από τη σταδιακή άνοδο της θερμοκρασίας και τους μεγάλους χρόνους παραμονής.

#### **❖ Ταχεία πυρόλυση**

Κατά την ταχεία πυρόλυση βιομάζας, η θερμοκρασία ανεβαίνει ταχύτατα σε θερμοκρασίες της τάξης των 450°C-500°C. Πρόκειται για τη διεργασία που αποσκοπεί στη μέγιστη παραγωγή βιοαερίου (biogas) και υγρού προϊόντος. Ειδικότερα παράγονται ατμοί οργανικών ενώσεων, μη συμπυκνώσιμα αέρια και ρευστή πίσσα. Χαρακτηρίζεται από τον υψηλό ρυθμό θέρμανσης σε συνδυασμό με χαμηλούς χρόνους παραμονής. Στο τέλος της διαδικασίας είναι απαραίτητη η ταχεία ψύξη των παραγόμενων υγρών προϊόντων, ώστε να τερματιστεί η διαδικασία μετατροπής τους. Το αέριο κλάσμα του προϊόντος αποτελείται από υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο.

#### **❖ Ακαριαία πυρόλυση**

Πρόκειται για τη διεργασία κατά την οποία η βιομάζα μετατρέπεται σε προϊόν σε διάστημα μερικών δευτερολέπτων, με ρυθμούς της τάξης των 200°C/sec. Αποσκοπεί στη μεγιστοποίηση της παραγωγής βιοελαίου (bio-oil) και χαρακτηρίζεται από τους μικρούς χρόνους παραμονής και την αναγκαιότητα της ταχείας ψύξης του προϊόντος στο τέλος της διεργασίας προς αποφυγή δευτερογενών αντιδράσεων. Οι τεράστιες ενεργειακές ανάγκες που απαιτούνται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας είναι ένα αρνητικό στοιχείο της ακαριαίας πυρόλυσης.

## **1.3 Βιο-εξανθράκωμα**

Όπως προαναφέρθηκε, το βιο-εξανθράκωμα αποτελεί το στερεό προϊόν της διεργασίας της πυρόλυσης της βιομάζας. Έχει ανομοιογενή σύνθεση που απαρτίζεται από σταθερές και ασταθείς ενώσεις. Το γεγονός ότι αποτελείται από πτητικές ενώσεις και οργανικό άνθρακα, οδηγεί στη δημιουργία αρωματικών

ενώσεων. Βασικό του χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη σταθερότητα που παρουσιάζει, κάτι το οποίο καθιστά το βιο-εξανθράκωμα κατάλληλο για αγρονομικές χρήσεις και εξυγίανση εδαφών. Ειδικότερα, το βιο-εξανθράκωμα δεσμεύει τον άνθρακα στο έδαφος μίας καλλιέργειας και ταυτόχρονα βελτιώνει την προσρόφηση βασικών θρεπτικών συστατικών, όπως το Άζωτο και ο Φώσφορος. Αυτό μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στην καλύτερη ανάπτυξη μίας καλλιέργειας και στη βελτίωση της ποιότητας της. Ακόμα μπορεί να ενισχύσει την άμυνα της καλλιέργειας στην οποία τοποθετείται και την προστατεύει από τυχόν ασθένειες.

### **1.3.1 Παραγωγή βιο-εξανθρακώματος**

Το βιο-εξανθράκωμα παράγεται διαμέσου της διαδικασίας της πυρόλυσης της βιομάζας και αποτελεί το στερεό προϊόν της. Όπως προαναφέρθηκε, η πυρόλυση βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή αέριου προϊόντος (bio-gas), υγρού (bio-oil) και στερεού (bio-char). Προκειμένου να πετύχουμε τη μέγιστη παραγωγή του κλάσματος που επιθυμούμε, πρέπει να ρυθμίσουμε κατάλληλα τις λειτουργικές παραμέτρους της πυρόλυσης. Σύμφωνα με τους Lua et. al, 2004 [9], η θερμοκρασία πυρόλυσης αποτελεί το βασικότερο παράγοντα για την καλύτερη απόδοση του βιο-εξανθρακώματος. Ακολουθεί ο ρυθμός της πυρόλυσης, η παροχή του αερίου και ο χρόνος παραμονής, με τις δυο τελευταίες παραμέτρους να είναι οι λιγότερο σημαντικές.

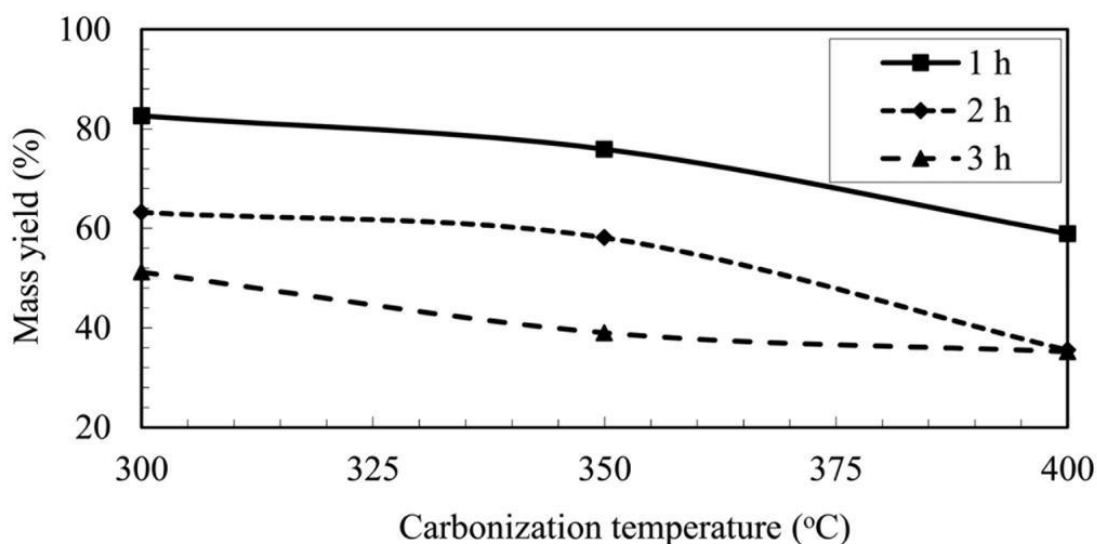
Για την παραγωγή βιο-εξανθρακώματος υψηλής ποιότητας απαιτούνται συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης. Ως απόδοση (yield %) της πυρόλυσης ορίζεται ο λόγος της παραγόμενης μάζας βιο-εξανθρακώματος προς την αρχική μάζα, εκφρασμένη επί τοις εκατό.

### **1.3.2 Λειτουργικές παράμετροι της πυρόλυσης**

#### **✓ Θερμοκρασία πυρόλυσης**

Η βασικότερη λειτουργική παράμετρος της πυρόλυσης από την οποία εξαρτάται η απόδοση του βιο-εξανθρακώματος είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνονται το υγρό και το στερεό κλάσμα, ενώ το αέριο παρουσιάζει αύξηση. Συνεπώς για να πετύχουμε τη μέγιστη δυνατή απόδοση βιο-εξανθρακώματος χρειαζόμαστε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (300°C- 450°C), χαμηλό ρυθμό θέρμανσης και μεγάλο χρόνο παραμονής [11]. Σύμφωνα με τους Masek et al. [10], σε πειράματα που πραγματοποίησαν παρατηρήθηκε σημαντική

μείωση της απόδοσης από τους 350°C στους 550°C για διάρκεια πυρόλυσης 60 λεπτών. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η απόδοση βιοεξανθρακώματος γρασιδιού (switchgrass) σε σχέση με τη θερμοκρασία.



**Σχήμα 1:** Απόδοση βιο-εξανθρακώματος σε σχέση με τη θερμοκρασία για τρεις διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης

#### ✓ Ρυθμός πυρόλυσης

Αποτελεί το δεύτερο σημαντικότερο παράγοντα για την απόδοση του βιοεξανθρακώματος. Απαιτείται ένας χαμηλός ρυθμός πυρόλυσης με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας και μέσο χρόνο παραμονής 60 min. Με τον τρόπο αυτό μεγιστοποιείται η παραγωγή του στερεού κλάσματος της βιομάζας και ελαχιστοποιούνται τα υγρά και αέρια παραπροϊόντα.

#### ✓ Ρυθμός παροχής αερίου

Σύμφωνα με τους Beeckmans et al. [12], η παροχή του αερίου είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την περιεκτικότητα του βιο-εξανθρακώματος σε άνθρακα. Ειδικότερα σε πειράματά τους εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές παροχές αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια πυρόλυσης λυματολάσπης, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η επί τοις εκατό (%) περιεκτικότητα του βιοεξανθρακώματος σε οργανικό άνθρακα, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1:

**Πίνακας 1:** Περιεκτικότητα σε άνθρακα για 4 διαφορετικούς ρυθμούς παροχής αερίου σε θερμοκρασία πυρόλυσης 700 °C και χρόνο παραμονής 90 min

Παροχή αερίου (L/min)	Περιεκτικότητα biochar σε άνθρακα (%)
15	8,5
25	10,2
30	8,4
60	4,1

Η βέλτιστη παροχή αερίου ήταν 25 L/min η οποία είχε ως αποτέλεσμα τη μέγιστη περιεκτικότητα του βιο-εξανθρακώματος σε άνθρακα. Η περαιτέρω αύξηση της παροχής προκαλεί αισθητή μείωση της περιεκτικότητας του βιο-εξανθρακώματος σε άνθρακα [27].

### 1.3.3 Φυσικά χαρακτηριστικά βιο-εξανθρακώματος

#### Επιφάνεια-Πορώδες βιοεξανθρακώματος

Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων, αφήνει κενά που δημιουργούν ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων και ρωγμών. Όσο λοιπόν αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης, τόσο αυξάνονται και οι τιμές του πορώδους και της επιφάνειας του βιο-εξανθρακώματος. Γίνεται κατανοητό ότι οι συνθήκες της πυρόλυσης απαρτίζουν καθοριστικό παράγοντα για την τελική τιμή του πορώδους του υλικού. Πέρα από τις συνθήκες της πυρόλυσης, βασικό παράγοντα για το πορώδες και την επιφάνεια του στερεού προϊόντος αποτελεί και η σύσταση της πρώτης ύλης (βιομάζα) της διεργασίας. Με βάση τα παραπάνω οι Brown et al. [20], διαχωρίσανε το βιο-εξανθράκωμα σε τρεις κατηγορίες με βάση το πορώδες τους:

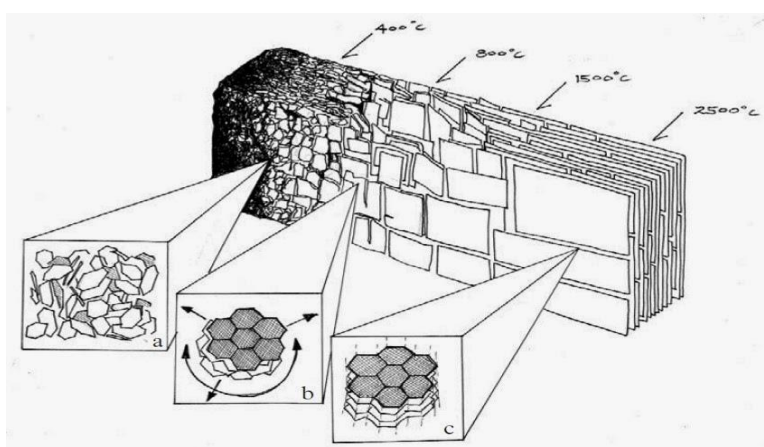
- Μικροπορώδες (<2 nm)
- Μεσοπορώδες (2-50 nm)
- Μακροπορώδες (>50 nm)

Επιπλέον, το μέγεθος των πόρων του βιο-εξανθρακώματος επηρεάζει σημαντικά και τις εδαφικές παραμέτρους (κατακράτηση νερού και θρεπτικών στοιχείων) και συνδέονται άμεσα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού.

### Δομή βιο-εξανθρακώματος

Η δομή του βιο-εξανθρακώματος ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία της πυρόλυσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $300^{\circ}\text{C}$ - $400^{\circ}\text{C}$ ) η δομή του είναι γενικά άμορφη, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) δημιουργείται μία κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες ενώσεις. Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες η δομή του γίνεται γραφιτική με τις συζευγμένες στοίβες αρωματικού άνθρακα να είναι παράλληλες και σχεδόν ευθυγραμμισμένες.

Στην Εικόνα 2 φαίνεται αναλυτικά η δομή των βιο-εξανθρακωμάτων για θερμοκρασίες από  $300^{\circ}\text{C}$ -  $2500^{\circ}\text{C}$ :



**Εικόνα 2:** Ιδανική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, *a*- αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, *b*- στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα, *c*- δομή γραφίτη



### **Μέγεθος βιο-εξανθρακώματος**

Το μέγεθος των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος εξαρτάται από το είδος της πυρόλυσης και της πρώτης ύλης (βιομάζας). Το αποτέλεσμα της συμβατικής πυρόλυσης είναι ένα χονδρόκοκκο και μεγάλο σε μέγεθος προϊόν, ενώ κατά την ακαριαία πυρόλυση το βιο-εξανθράκωμα αποτελείται από λεπτόκοκκη σκόνη. Το μέγεθος των κόκκων του βιο-εξανθρακώματος αποτελεί βασικό παράγοντα σε περίπτωση εφαρμογής του στο έδαφος, καθώς με τη σύστασή του επηρεάζει την ομοιογένεια του εδάφους.

### **1.3.4 Εφαρμογές βιο-εξανθρακώματος**

- **Στερεό βιοκαύσιμο**

Με τη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης προκύπτει ο βέλτιστος συνδυασμός ισορροπίας των τριών κλασμάτων του βιο-εξανθρακώματος, όπου το μικρό μέγεθος των σωματιδίων του βιο-εξανθρακώματος σε συνδυασμό με την υψηλή πτητικότητα το καθιστούν εξαιρετικά εύφλεκτο. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη θερμοκρασία ανάφλεξής του που κυμαίνεται στους 200 °C- 250 °C. Εάν η διαδικασία της ταχείας πυρόλυσης πραγματοποιηθεί κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης, δημιουργείται βιο-εξανθράκωμα με υψηλή απόδοση, με μεγάλη περιεκτικότητα σε πτητικά και μεγαλύτερη θερμογόνο δύναμη, κάτι το οποίο καθιστά το βιο-εξανθράκωμα κατάλληλο για χρήση ως στερεό καύσιμο.

- **Προσροφητικό υλικό**

Το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό σήμερα είναι ο ενεργός άνθρακας. Ωστόσο, το βιο-εξανθράκωμα μπορεί και αυτό σε κατάλληλες συνθήκες να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο, όχι όμως τόσο αποτελεσματικά όσο ο ενεργός άνθρακας. Μπορεί να εφαρμοστεί σε ρυπασμένα εδάφη με βαρέα μέταλλα και να συμβάλλει επιτυχώς στην αποκατάστασή τους. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα του βιο-εξανθρακώματος να δεσμεύει τα βαρέα μέταλλα, χάρη στη μεγάλη περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα.

- **Εδαφική εφαρμογή**

Όταν το βιο-εξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος αλληλεπιδρά με τις φυσικές και βιολογικές συνθήκες του εδάφους, προσθέτοντας κάποιες ευνοϊκές ιδιότητες.

Ειδικότερα, το βιο-εξανθράκωμα λειτουργεί ως υλικό που απομονώνει τον άνθρακα με αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> και ταυτόχρονα βελτιώνει τα ποσοστά των θρεπτικών συστατικών, κυρίως του Αζώτου και του Φωσφόρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων θρεπτικών συστατικών από την καλλιέργεια και συνεπώς αποτελεσματικότερη φυτο-ανάπτυξη και ενδυνάμωση της άμυνας της καλλιέργειας ενάντια σε ασθένειες. Με τον τρόπο αυτό το βιο-εξανθράκωμα μπορεί να καλύψει τις ανάγκες χρήσης σύνθετων χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων σε μεγάλο βαθμό, κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την προώθηση της αειφορίας. Επίσης αυξάνει την κατακράτηση νερού στο έδαφος, ενώ, λόγω του αλκαλικού pH του, αυξάνει το pH των όξινων εδαφών [13] [21].

Σύμφωνα με μελέτες, παρατηρήθηκε ότι ανεξάρτητα από τη μεταβλητότητα στα εδάφη, αλλά και από τα διαφορετικά κλίματα, η εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος οδήγησε στην αυξημένη υπέργεια παραγωγή φυτικού ιστού και υψηλότερης θρεπτικής αξίας και ποιότητας προϊόντος. Συγκεκριμένα αυξήθηκε η συγκέντρωση των μακροθρεπτικών στοιχείων των μαρουλιών (N, P, K), καθώς και ο άνθρακας του εδάφους, σε σύγκριση με καλλιέργειες χωρίς εφαρμογή βιο-εξανθρακώματος.

## **1.4 Καλλιέργεια μαρουλιού (*Lactuca sativa*)**

### **1.4.1 Μαρούλι τύπου Ρωμάννα**

Η επιστημονική ονομασία του μαρουλιού είναι *Lactuca sativa* και ανήκει στην οικογένεια *Compositae*. Το μαρούλι τύπου Ρωμάννα είναι ένας από τους διάφορους τύπους μαρουλιών και χαρακτηρίζεται από μεγάλα ομοιόμορφα φύλλα, καθώς και από την κατακόρυφη ανάπτυξη, με επιμήκη κεφαλή. Είναι σχετικά εύκολο στην καλλιέργεια, αλλά δεν έχει μεγάλη ανεκτικότητα σε ασθένειες και καιρικές συνθήκες. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης η θερμοκρασία του περιβάλλοντος πρέπει να κυμαίνεται στους 15°C-18,5°C, ενώ κατά το στάδιο της βλάστησης στους 15°C-20°C. Η σπορά του μαρουλιού είναι δυνατή κατά τη διάρκεια όλου του χρόνου, πέραν του καλοκαιριού. Για το μαρούλι τύπου Ρωμάννα οι ιδανικοί μήνες σποράς είναι από τον Ιανουάριο μέχρι το Μάρτιο. Λόγω της μεγάλης του ανάγκης σε θρεπτικά συστατικά, είναι απαραίτητη η χρήση χώματος πλουσίου σε οργανική ουσία, καθώς και συχνό πότισμα για καλύτερη αποτελεσματικότητα.

### **1.4.2 Αξιολόγηση θρεπτικών συστατικών καλλιέργειας**

Για την ολοκλήρωση μίας επιτυχημένης καλλιέργειας είναι απαραίτητη η συνεχής παρακολούθηση του επιπέδου των θρεπτικών στοιχείων που υπάρχουν στο έδαφος. Τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους μεταφέρονται μέσω του ριζικού συστήματος του φυτού στα ανώτερα του τμήματά του με αποτέλεσμα να επηρεάζεται άμεσα η ανάπτυξη του φυτού, αλλά και η τελική του ποιότητα. Τα θρεπτικά συστατικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- *Μακροθρεπτικά (N, P, K, Ca, Mg, S)*
- *Μικροθρεπτικά (Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo)*

Κατά τη διάρκεια μίας καλλιέργειας είναι πολύ πιθανό να εμφανιστούν ελλείψεις σε ένα ή περισσότερα θρεπτικά στοιχεία, κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση συμπτωμάτων στο φυτό, όπως το κιτρίνισμα των φύλλων, η αποδυνάμωση του φυτού, ακόμα και παραμόρφωσή του. Για την έγκαιρη αντιμετώπιση τέτοιων προβλημάτων, αλλά και για την αξιολόγηση της τελικής ποιότητας του φυτού, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε κάποια χαρακτηριστικά στοιχεία των βασικότερων θρεπτικών στοιχείων, με βάση την επίδραση του καθενός σε μία καλλιέργεια[21][31].

#### **1.4.2.1 Βασικά Μακροθρεπτικά συστατικά**

##### **❖ Άζωτο (N)**

Είναι ίσως από τα βασικότερα στοιχεία για την ανάπτυξη και τη ζωή των φυτών. Είναι το κύριο συστατικό των ορμονών, της χλωροφύλλης, των νουκλεοτιδίων, των ενζύμων, αλλά και των αλκαλοειδών και των βιταμινών. Μία πιθανή έλλειψη αζώτου (Nitrogen deficiency) μπορεί να προκαλέσει τη μείωση της παραγωγής, κιτρίνισμα φύλλων και καθυστερημένη ανάπτυξη. Αντιθέτως, εάν το άζωτο βρίσκεται σε πολύ ψηλά επίπεδα, εμφανίζεται πρόβλημα τοξικότητας (Nitrogen toxicity), που έχει ως αποτέλεσμα την καθυστέρηση της ανθοφορίας και της ανάπτυξης του φυτού, αλλά και την εμφάνιση σκουρόχρωμων φύλλων.

##### **❖ Φώσφορος (P)**

Το φωσφορικό οξύ είναι απαραίτητο για το μεταβολισμό των υδατανθράκων, των λιπών και του φυτού στο σύνολο. Έχει σημαντικό ρόλο στη φωτοσύνθεση, τη

δημιουργία πρωτεϊνών, αλλά είναι και συστατικό των περισσότερων ενζύμων του φυτού. Σε περίπτωση έλλειψης φωσφόρου (Phosphate Deficiency), εμφανίζεται μία πληθώρα αρνητικών συμπτωμάτων, όπως η αποδυνάμωση του ριζικού συστήματος του φυτού, η ανορθόδοξη ανάπτυξη σε συνδυασμό με μικρές σοδειές και παραμόρφωση των καρπών, αλλά και η εμφάνιση μωβ φύλλων στο φυτό. Αντίθετα, σε περίπτωση υψηλών επιπέδου φωσφόρου δημιουργείται έλλειψη ψευδαργύρου (Zinc Deficiency), καθώς είναι αναγκαία η ισορροπία μεταξύ των δύο στοιχείων.

#### ❖ **Κάλιο (K)**

Το κάλιο είναι απαραίτητο συστατικό για το σχηματισμό σακχάρων, αμύλων, υδατανθράκων και πρωτεϊνών, αλλά κυρίως για την κυτταρική διαίρεση στο υπόγειο και στο υπέργειο τμήμα του φυτού. Λειτουργεί ως αποθηκευτικός χώρος για τα διάφορα οργανικά οξέα που δημιουργούνται κατά το μεταβολισμό του φυτού, όπως το κιτρικό οξύ, οξαλικό οξύ, φουμαρικό οξύ κ.α. Βοηθά στη διατήρηση της ισορροπίας του νερού και διατηρεί στα φυσιολογικά επίπεδα το πλάσμα των κολλοειδών, κάτι το οποίο είναι σημαντικό για το μεταβολισμό του φυτού. Μία έλλειψη καλίου (Potassium Deficiency) οδηγεί στην εμφάνιση κυρτωμένων φύλλων με στίγματα, φύλλων με καμένη όψη και μείωση της παραγωγής.

#### ❖ **Ασβέστιο (Ca)**

Το ασβέστιο είναι και αυτό σημαντικότερο θρεπτικό συστατικό, καθώς αποτελεί δομικό στοιχείο της κυτταρικής μεμβράνης, επηρεάζει την κίνηση του νερού και είναι απαραίτητο για την κυτταρική ανάπτυξη και διαίρεση. Δρα ανταγωνιστικά με το Κάλιο και έτσι είναι απαραίτητο να ελέγχονται οι μεταξύ τους αναλογίες, ώστε να διατηρούμε την απαραίτητη ισορροπία στο νερό του φυτού. Διαδραματίζει επίσης σπουδαίο ρόλο στην ορθολογική ανάπτυξη του ριζικού συστήματος, αλλά και στον καθορισμό του τελικού ύψους του φυτού. Επειδή το ασβέστιο, αφού αποτεθεί στον φυτικό ιστό, δεν μετακινείται, είναι αναγκαία η συνεχής τροφοδοσία του στην καλλιέργεια. Τα αρνητικά αποτελέσματα μίας έλλειψης ασβεστίου (Calcium Deficiency) αποτελούν η εμφάνιση κόκκινων και μαύρων κηλίδων στα φύλλα και η μειωμένη ανάπτυξη του φυτού.

#### ❖ **Μαγνήσιο (Mg)**

Το μαγνήσιο είναι και αυτό βασικό δομικό συστατικό της χλωροφύλλης. Είναι απαραίτητο στοιχείο για τη λειτουργία των ενζύμων προκειμένου να

δημιουργηθούν, μέσω καταλυτικών αντιδράσεων, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και σάκχαρα. Λειτουργεί σε ισορροπία με το Κάλιο και το Ασβέστιο προκειμένου να επιτευχθούν οι παραπάνω λειτουργίες. Ένα φυτό που πάσχει από έλλειψη μαγνησίου (Magnesium Deficiency) εμφανίζει αποδυναμωμένο φύλλωμα σε συνδυασμό με κίτρινη φλεβικότητα και πτώση νεκρών φύλλων.

#### ❖ *Θείο (S)*

Το θείο είναι δομικό συστατικό των αμινοξέων και συμμετέχει στη σύσταση των πρωτεϊνών, των βιταμινών, των ενζύμων και της χλωροφύλλης. Συνήθως βρίσκεται σε μεγάλες περιεκτικότητες στο φυτό, ανάλογες με αυτές του φωσφόρου και είναι υπεύθυνο για την τελική γεύση του φυτού. Σε περίπτωση έλλειψης θείου (Sulfur Deficiency), τα φύλλα του φυτού αποκτούν ένα ανοιχτό πράσινο χρώμα.

### **1.4.2.2 Βασικά Μικροθρεπτικά συστατικά**

#### ❖ *Σίδηρος (Fe)*

Ο σίδηρος είναι απαραίτητος για τις περισσότερες ενζυμικές διεργασίες και δρα ως καταλύτης για τη σύνθεση χλωροφύλλης, χωρίς να αποτελεί βασικό της συστατικό. Είναι καθοριστικός παράγοντας για την υγιή ανάπτυξη των νεαρών φυλλωμάτων. Σε περίπτωση έλλειψης σιδήρου (Iron Deficiency) τα φύλλα αποκτούν αρχικά θαμπή όψη και στη συνέχεια κιτρινίζουν.

#### ❖ *Μαγγάνιο (Mn)*

Το μαγγάνιο έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του Σιδήρου, καθώς συμμετέχει και αυτό στη διαδικασία σύνθεσης της χλωροφύλλης και λειτουργεί ως καταλύτης στις ενζυμικές αντιδράσεις για την παραγωγή πρωτεϊνών και ασκορβικού οξέος (Vitamin C). Σε αλκαλικά εδάφη μπορεί να υπάρχει αξιόλογη ποσότητα μαγγανίου και Σιδήρου, αλλά λόγω της φύσης του εδάφους να μην είναι απορροφήσιμα από το φυτό. Η έλλειψη μαγγανίου (Manganese Deficiency) έχει τα ίδια συμπτώματα με την έλλειψη σιδήρου, με τη διαφορά ότι σε αυτή τη περίπτωση μπορούν να εμφανιστούν λευκά φύλλα και καφέ κηλίδες γύρω από τις φλέβες του φύλλου.

#### ❖ **Ψευδάργυρος (Zn)**

Ο ψευδάργυρος είναι με τη σειρά του παρών στις μεταβολικές διεργασίες και λειτουργεί ως λειτουργικός συμπαραγόντας ενός μεγάλου αριθμού ενζύμων, συμπεριλαμβανομένων των αυξίνων (αυξητικές φυτικές ορμόνες). Είναι υπεύθυνος για τη σύνθεση πρωτεϊνών, το μεταβολισμό υδατανθράκων και τη μεσογονάτια επιμήκυνση (ανάπτυξη μίσχων). Μία έλλειψη ψευδαργύρου (Zinc Deficiency) προκαλεί αυτόματα έλλειψη σιδήρου (Iron Deficiency), με τα προαναφερθέντα συμπτώματα.

#### ❖ **Χαλκός (Cu)**

Ο χαλκός συγκεντρώνεται στις ρίζες των φυτών και παίζει ρόλο στο μεταβολισμό του αζώτου. Είναι συστατικό διαφόρων ενζύμων και μπορεί να είναι μέρος των συστημάτων των ενζύμων που χρησιμοποιούν υδατάνθρακες και πρωτεΐνες. Παράλληλα είναι υπεύθυνος για το σχηματισμό Βιταμίνης Α (Vitamin A). Η έλλειψη χαλκού (Copper Deficiency) έχει ως αποτέλεσμα το θάνατο των νέων άκρων και την ανάπτυξη καφέ κηλίδων στα τερματικά φύλλα. Ο χαλκός δεσμεύεται έντονα στην οργανική ύλη και μπορεί να υπάρχει έλλειψη ακόμη και σε εδάφη με πολλά οργανικά στοιχεία.

#### ❖ **Βόριο (B)**

Το βόριο είναι απαραίτητο στοιχείο για το σχηματισμό της κυτταρικής μεμβράνης, για την καλή λειτουργία της, αλλά και για την αποτελεσματική μεταφορά θρεπτικών συστατικών και σακχάρων από τις ρίζες στην κορυφή του φυτού. Συμβάλλει ενεργά στον σχηματισμό καρπών και λουλουδιών, στην κυτταρική διαίρεση και στην κυκλοφορία του νερού στον φυτικό ιστό. Μία έλλειψη βορίου (Boron Deficiency) οδηγεί σε αποχρωματισμό των καρπών και των ριζών, πέσιμο φύλλων και εμφάνιση καφέ κηλίδων στα φύλλα.

#### ❖ **Μολυβδαίνιο (Mo)**

Το μολυβδαίνιο είναι βασικό συστατικό των ενζύμων και είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή των νιτρικών σε αμμωνία. Βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο φυτό, αλλά σε περίπτωση έλλειψης μολυβδαινίου (Molybdenum Deficiency) δημιουργείται αυτόματα έλλειψη αζώτου (Nitrogen Deficiency), με τα αντίστοιχα συμπτώματα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 Σύντομη περιγραφή**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή βιο-εξανθρακώματος (biochar) από το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων με τη διαδικασία της πυρόλυσης, καθώς και η εφαρμογή του σε καλλιέργεια μαρουλιού, σε συνδυασμό με compost με στόχο την παραγωγή ενός ενισχυμένου εδαφοβελτιωτικού, το οποίο να μπορεί να αντικαταστήσει τα συνθετικά λιπάσματα, έτσι ώστε να προωθηθεί η αειφορία. Ο όρος ενισχυμένο εδαφοβελτιωτικό προκύπτει για τους παρακάτω λόγους:

- Πρόκειται για το συνδυασμό δύο υλικών (biochar και compost) που προκύπτουν από την επεξεργασία του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αυτά τα δύο προϊόντα της βιομάζας προκύπτουν με διαφορετικό τρόπο, καθώς το compost είναι αποτέλεσμα μιας αερόβιας διεργασίας, ενώ η παραγωγή βιο-εξανθρακώματος με πυρόλυση είναι μία αναερόβια διεργασία.
- Επειδή το κόστος παραγωγής βιο-εξανθρακώματος με πυρόλυση είναι υψηλό, είναι απαραίτητο να σχεδιαστεί ένα τελικό προϊόν ενισχυμένο και αποτελεσματικό, ώστε να μπορεί να προωθηθεί στην αγορά και να δικαιολογείται η υψηλή τιμή του. Για το λόγο αυτό συνδυάζεται με το compost, με στόχο να καλυφθούν οι ανάγκες της καλλιέργειας σε οργανικά θρεπτικά στοιχεία, χωρίς την ανάγκη προσθήκης επιπρόσθετων συνθετικών λιπασμάτων.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθούν τα σημαντικά πλεονεκτήματα του βιο-εξανθρακώματος σε σχέση με το compost:

- ✓ Η σημαντική μείωση του αρχικού όγκου των απορριμμάτων
- ✓ Η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών που μπορεί να εμπεριέχονται στη βιομάζα, με τη διαδικασία της πυρόλυσης
- ✓ Η ικανότητα προσρόφησης οργανικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων

- ✓ Η μεγάλη περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα, με αποτέλεσμα τον διαρκή εμπλουτισμό των εδαφών με άνθρακα και τη μείωση εκπομπών CO<sub>2</sub> κατά την εξατμισοδιαπνοή.

Από τα παραπάνω προκύπτει ο διαχωρισμός του πειράματος σε τρεις βασικούς τομείς:

- Παραγωγή βιο-εξανθρακώματος (biochar)
- Καλλιέργεια μαρουλιών
- Ποσοτικοποίηση παραγόμενης βιομάζας και παρουσία θρεπτικών συστατικών στην καλλιέργεια μαρουλιών

## **2.2 Παραγωγή βιο-εξανθρακώματος**

### **2.2.1 Οργανικό κλάσμα απορριμμάτων**

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή του βιο-εξανθρακώματος ήταν το οργανικό κλάσμα των απορριμμάτων. Προμηθευτής αυτής της πρώτης ύλης ήταν η Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων. Η βιομάζα παραδόθηκε στα εργαστήριό μας μετά από διαλογή στις εγκαταστάσεις της ΔΕΔΙΣΑ Χανίων, ακριβώς πριν το στάδιο της κομποστοποίησης. Για χάρη της ακεραιότητας του πειράματος επακολούθησε περαιτέρω διαλογή στο εργαστήριό μας.

Στη συνέχεια η βιομάζα τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης της εταιρίας 'Termarks', όπου απομακρύνθηκε η περιεχόμενη υγρασία της, σε θερμοκρασία 68°C και για χρόνο παραμονής 48 h.

Το τελευταίο στάδιο της επεξεργασίας της βιομάζας πριν το στάδιο της πυρόλυσης ήταν ο τεμαχισμός του αποξηραμένου υλικού, προκειμένου να κονιοποιηθεί και να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων σε τιμή μικρότερη των 0,5 mm. Ο τεμαχισμός επιτεύχθηκε με τη χρήση μαχαιρόμυλου 'Pulverisette 19' της εταιρίας Fritsch. Το τεμαχισμένο υλικό αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή δοχεία, έτσι ώστε να παραμείνει ακέραιο μέχρι τα επόμενα στάδια επεξεργασίας.



### 2.2.2 Πυρόλυση

Έπειτα από την προετοιμασία της πρώτης ύλης, ακολουθεί το στάδιο της πυρόλυσης. Για τις ανάγκες του πειράματος η πυρόλυση έλαβε χώρα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 300°C και στους 600°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας στους 6°C/min. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά πορσελάνινα χωνευτήρια (κάψες), τα οποία είχαν χωρητικότητα περίπου 20-30 g. Προκειμένου να δημιουργηθούν συνθήκες απουσίας οξυγόνου, ο φούρνος βρισκόταν σε συνεχή τροφοδοσία αέριου αζώτου. Η διάρκεια της πυρόλυσης ανήλθε στα 60 min από τη στιγμή που πετυχαίναμε την επιθυμητή θερμοκρασία πυρόλυσης. Τα παραγόμενα αέρια διοχετεύονταν έξω από το χώρο του Εργαστηρίου, στην ατμόσφαιρα, με τη χρήση του ειδικού στομίου που βρίσκεται στο πίσω μέρος της διάταξης. Μετά το πέρας της διαδικασίας, το παραγόμενο βιο-εξανθράκωμα ζυγίστηκε και αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή δοχεία.

Ο φούρνος που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας 'Linn High Therm' και η πειραματική διάταξη της πυρόλυσης παρουσιάζεται στην παρακάτω φωτογραφία:



**Εικόνα 3:** Φούρνος πυρόλυσης Linn High Therm

### 2.2.2.1 Απόδοση πυρόλυσης

Η απόδοση της πυρόλυσης ορίζεται ως το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιο-εξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του αρχικού υλικού (βιομάζα) επί τοις εκατό (%) και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [18]:

$$Yield (\%) = \frac{M_{Bioc\ har}}{M_{Bιομ\ άζας}} \times 100\%$$

Για την ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων των μαζών, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- a) Αρχικά μετρήθηκε και σημειώθηκε το βάρος της κάθε κάψας.
- b) Στη συνέχεια μετρήσαμε το βάρος της κάψας, μαζί με την περιεχόμενη σε αυτή βιομάζα.
- c) Με το πέρας της πυρολυτικής διεργασίας μετρήθηκε εκ νέου το βάρος της κάψας, μαζί με το περιεχόμενο σε αυτή βιο-εξανθράκωμα.

Με αυτό το τρόπο η σχέση προσδιορισμού της απόδοσης μετατράπηκε ως εξής:

$$Yield (\%) = \frac{(M_{Bioc\ har + κάψα} - M_{κάψας})}{(M_{Bιομ\ άζας + κάψα} - M_{κάψας})} \times 100\%$$

Συνολικά παρήχθησαν 300g βιο-εξανθρακώματος για κάθε θερμοκρασία πυρόλυσης.

Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός ακριβείας της εταιρίας 'Shimadzu Libror AEG-220'.

Ακολουθεί η εικόνα της τελικής μορφής του βιο-εξανθρακώματος που παράχθηκε στο εργαστήριο, στις δυο θερμοκρασίες πυρόλυσης.



**Εικόνα 4:** Βιο-εξανθράκωμα 300°C (αριστερά), Βιο-εξανθράκωμα 600°C (δεξιά)

## **2.3 Καλλιέργεια μαρουλιών**

### **2.3.1 Πρώτες ύλες**

#### **2.3.1.1 Έδαφος**

Το έδαφος το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες αυτού του πειράματος ήταν αλκαλικό. Ο συγκεκριμένος τύπος εδάφους έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά (Πίνακας 2):

- Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία
- Έχει πηλώδη μέση σύσταση
- Έχει υψηλή περιεκτικότητα σε ολικά ανθρακικά και ασβέστιο
- Έχει τιμή pH 8.21

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά εκφράζουν το γεγονός ότι το αλκαλικό έδαφος είναι γόνιμο και κατάλληλο για τις περισσότερες καλλιέργειες.

Το έδαφος συλλέχθηκε από τα Καλλεργιανά του δήμου Κίσσαμου στα Χανιά. Συλλέχθηκε σε βάθος από 0-20 cm και ξηράνθηκε σε εξωτερικό περιβάλλον για 15 ημέρες. Ακολούθησε η κονιοποίησης του, καθώς αρχικά ήταν αρκετά χονδρόκοκκο. Έπειτα το κονιοποιημένο χώμα κοσκινίστηκε σε δύο κόσκινα, αρχικά των 10 mm και

στη συνέχεια των 2 mm. Τέλος, αποθηκεύτηκε σε ξηρό μέρος στο εργαστήριο μέχρι να τελειώσουν οι προετοιμασίες της καλλιέργειας.

Η εδαφολογική ανάλυση των στοιχείων του εδάφους πραγματοποιήθηκε από το Ινστιτούτο Ελιάς και Υποτροπικών Φυτών Χανίων.

Παρακάτω ακολουθεί ο Πίνακας 2 με τα βασικά χαρακτηριστικά και τα βασικά θρεπτικά στοιχεία του αλκαλικού εδάφους:

**Πίνακας 2:** Βασικά χαρακτηριστικά και θρεπτικά στοιχεία αλκαλικού εδάφους

<b>Βασικά χαρακτηριστικά εδάφους</b>		
<b>Ιδιότητα</b>	<b>Μονάδες</b>	<b>Τιμή</b>
pH		8,21
Ολικό CaCO <sub>3</sub>	%	25,87
Ενεργό CaCO <sub>3</sub>	%	
Οργανική ουσία	%	2,88
Ηλεκτρ. Αγωγιμ.	dS/m	0,436
<b>Μηχανική Σύσταση</b>		
Άμμος	%	45,6
Ιλύς	%	40
Άργιλος	%	14,4
<b>Θρεπτικά στοιχεία εδάφους</b>		
<b>Ιδιότητα</b>	<b>Μονάδες</b>	<b>Τιμή</b>
Νιτρικό άζωτο	mg/kg	16,3
Φώσφορος	mg/kg	13,3
Κάλιο	mg/kg	860
Ασβέστιο	mg/kg	6897
Μαγνήσιο	mg/kg	298
Σίδηρος	mg/kg	1,54
Ψευδάργυρος	mg/kg	0,283
Μαγγάνιο	mg/kg	4,14
Χαλκός	mg/kg	0,235

### 2.3.1.2 Compost

Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποιήσαμε compost, το οποίο παραλάβαμε από τη Διαδημοτική Επιχείρηση Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων (ΔΕΔΙΣΑ) Χανίων.

Ακολουθεί ο Πίνακας 3 με τα βασικά χαρακτηριστικά του compost, όπως αναγράφονται στην εμπορική συσκευασία που διαθέτει η ΔΕΔΙΣΑ Χανίων στην αγορά:

**Πίνακας 3:** Βασικά χαρακτηριστικά compost

Ιδιότητες	Μονάδες	Τιμές
pH		7,5-8,5
EC	mS/cm	<37
Υγρασία	%	30
Πυκνότητα	kg/m <sup>3</sup>	700
Οργανική Ουσία	%	>20
Άζωτο	%	1,5-2
Φώσφορος	%	0,4-0,5
Κάλιο	%	1-1,5
Ασβέστιο	%	<13
C/N		20

### 2.3.1.3 Μαρούλι

Τα μαρούλια τα οποία χρησιμοποιήσαμε στην καλλιέργειά μας είναι τύπου Ρωμάνο και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το υβρίδιο Bacio F1. Αγοράστηκε φυτωριακό υλικό, το οποίο επιλέχθηκε με βάση την ομοιομορφία των φυτών (ανάπτυξη 30 ημερών). Με την αγορά τους φυτεύτηκαν κατευθείαν, σύμφωνα με τη διαδικασία που ακολουθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο.

## 2.3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική μας διάταξη εγκαταστάθηκε στο θερμοκήπιο της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα Χανιά. Το θερμοκήπιο είναι καλυμμένο στην οροφή, αλλά ανοιχτό περιμετρικά και σε άμεση επαφή με την ατμόσφαιρα. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από 6 μεταχειρίσεις, με 3

επαναλήψεις η καθεμία, τυχαία κατανεμημένες στο χώρο. Οι μεταχειρίσεις που εγκαταστάθηκαν ακολουθούν στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4:** Περιγραφή μεταχειρίσεων καλλιέργειας

Μεταχείριση	Αναλυτική περιγραφή
<b>0BC/ 0C (Control)</b>	0% Biochar/ 0% Compost (Σκέτο χώμα)
<b>5BC 300/ 0C</b>	5% Biochar 300°C/ 0% Compost
<b>5BC 600/ 0C</b>	5% Biochar 600°C/ 0% Compost
<b>0BC/ 5C</b>	0% Biochar/ 5% Compost
<b>5BC 300/ 5C</b>	5% Biochar 300°C/ 5% Compost
<b>5BC 600/ 5C</b>	5% Biochar 600°C/ 5% Compost

### **2.3.2.1 Προετοιμασία**

Η πρώτη απαραίτητη ενέργεια πριν την έναρξη της καλλιέργειας ήταν η προετοιμασία του εδαφικού υλικού της κάθε μεταχείρισης. Συνολικά, η κάθε γλάστρα είχε χωρητικότητα 800 gr εδαφικού υλικού. Η περιεκτικότητα 5% που χρησιμοποιήθηκε για τα biochar και το compost ανέρχεται στα 40gr. Το εδαφικό υλικό προετοιμάστηκε στο εργαστήριο, καθώς τοποθετήθηκαν τα υλικά της κάθε μεταχείρισης σε πλαστικά σακουλάκια, αφού ζυγίστηκαν, προκειμένου να ομογενοποιηθούν.

Αφού οι παραπάνω ποσότητες τοποθετήθηκαν στα σακουλάκια, αναμίξαμε το περιεχόμενό τους και στη συνέχεια προσθέσαμε νερό προκειμένου να πετύχουμε μεγαλύτερη ομοιογένεια. Έπειτα, τα μεταφέραμε στο θερμοκήπιο όπου και παρέμειναν ανοιχτά ώστε να ξηρανθεί το εδαφικό υλικό για 10 ημέρες.

Στη συνέχεια, το αποξηραμένο πλέον εδαφικό υλικό τοποθετήθηκε στις γλάστρες και φυτεύτηκαν τα μαρούλια. Η διάταξη καλύφθηκε περιμετρικά από λευκό φωτοδιαπερατό δίχτυ, έτσι ώστε να προστατευτεί η καλλιέργεια από έντομα και παράσιτα. Ακολουθούν οι φωτογραφίες με τις γλάστρες πριν και μετά τη φύτευση των μαρουλιών.





**Εικόνα 5:** Πειραματική διάταξη πριν τη φύτευση μαρουλιών



**Εικόνα 6:** Πειραματική διάταξη μετά τη φύτευση μαρουλιών

### **2.3.2.2 Χαρακτηριστικά καλλιέργειας**

Συνολικά η καλλιέργεια των μαρουλιών διήρκησε 40 ημέρες και συγκεκριμένα από τις 21 Απριλίου μέχρι τις 30 Μαΐου. Τα φυτά ποτίζονταν ανά 3 ημέρες με νερό του δικτύου ύδρευσης Χανίων. Επιπλέον, ανά 3 ημέρες οι γλάστρες επανατοποθετούνταν τυχαία στο χώρο και καταγράφονταν το ύψος και ο αριθμός των φύλλων τους, προκειμένου να υπάρχει μία καταγραφή της προόδου της καλλιέργειας.



Οι κλιματικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας ήταν καλές, με μέση θερμοκρασία 20,4°C, μέση ταχύτητα ανέμων 8,5km/h και μέση υγρασία 85%. Τα παραπάνω κλιματικά δεδομένα συλλέχθηκαν από το μετεωρολογικό σταθμό που είναι εγκατεστημένος στο Πολυτεχνείο Κρήτης.



***Εικόνα 7:** Πειραματική διάταξη 5 ημέρες πριν τη λήξη της καλλιέργειας*

#### **2.3.2.3 Λήξη καλλιέργειας και προετοιμασία του φυτικού ιστού για μετρήσεις**

Μετά την τεσσαρακοστή μέρα τα μαρούλια μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, προκειμένου να αφαιρεθούν από τις γλάστρες. Αρχικά αφαιρέθηκε προσεκτικά το χώμα ώστε να μείνει μόνο το στέλεχος του μαρουλιού μαζί με την κεντρική ρίζα και στη συνέχεια ξεπλύνουμε το μαρούλι με απιονισμένο νερό. Αφού ολοκληρώθηκε αυτή η διαδικασία για όλες τις γλάστρες, μετρήθηκε το τελικό ύψος του κάθε φυτού και αφού εξατμίστηκε το νερό από τα φυτά μετρήθηκε το υγρό βάρος των μαρουλιών και των ριζών τους. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης για 24 h και σε θερμοκρασία 105°C. Μετά το στάδιο της ξήρανσης ακολούθησε η μέτρηση του ξηρού βάρους των μαρουλιών και έπειτα ο τεμαχισμός των αποξηραμένων φύλλων και η αποθήκευσή τους σε αεροστεγή πλαστικά σκεύη για περαιτέρω επεξεργασία.



### **2.3.3 Αναλυτικές μέθοδοι- περιγραφή πειραματικών μετρήσεων**

#### **2.3.3.1 Μετρήσεις βιομάζας και βιο-εξανθρακωμάτων**

Οι πειραματικές μετρήσεις που εκπονήθηκαν όσον αφορά στη βιομάζα και στα βιο-εξανθρακώματα στις δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης χωρίστηκαν σε πέντε κατηγορίες:

- Στοιχειακή ανάλυση (C, N, H, S)
- Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC)
- Προσδιορισμός % τέφρας
- Σύσταση τέφρας με XRF
- Κρυσταλλική ανάλυση δειγμάτων με XRD

##### **2.3.3.1.1 Στοιχειακή ανάλυση**

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιείται προκειμένου να προσδιοριστούν τα βασικά χημικά στοιχεία που απαρτίζουν τη βιομάζα και τα δυο διαφορετικά βιο-εξανθρακώματα. Αυτά τα στοιχεία είναι ο άνθρακας C, το άζωτο N, το υδρογόνο H και το θείο S. Επίσης, σημαντικό παράγοντα για την ικανότητα αποδόμησης της οργανικής ύλης αποτελεί ο λόγος C/N, για τον οποίο η βέλτιστη τιμή πετυχαίνεται στο εύρος 25-30. Η στοιχειακή ανάλυση για το πείραμά μας εκπονήθηκε στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ο στοιχειακός αναλυτής που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

Η αρχή λειτουργίας του στοιχειακού αναλυτή βασίζεται στη καύση του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία (αστραπιαία καύση-flash combustion) σε περίσσεια οξυγόνου και στη διαδοχική οξείδωση και αναγωγή των απαερίων της καύσης. Μετά από το στάδιο της καύσης τα αέρια εισέρχονται σε χρωματογραφική στήλη, όπου διαχωρίζονται και στη συνέχεια οδηγούνται στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), όπου γίνεται η ποσοτικοποίησή τους. Ο ανιχνευτής TCD παράγει ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της ποσότητας του υπό ανάλυση αερίου. Τα αναλυθέντα στοιχεία μεταδίδονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή και παρουσιάζονται σε χρωματογράφημα, ως κορυφές που αντιστοιχούν στο κάθε στοιχείο. Από το χρωματογράφημα υπολογίζεται το εμβαδόν της κάθε κορυφής και με κατάλληλη βαθμονόμηση γίνεται η ποσοτικοποίηση του κάθε στοιχείου.

### **2.3.3.1.2 Μέτρηση pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας**

Η μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριό μας, σύμφωνα με τους Marks et. al [21]. Προκειμένου να καταστούν δυνατές αυτές οι μετρήσεις, παρασκευάσαμε τρία διαλύματα 10% w/v με απιονισμένο νερό και τα τοποθετήσαμε σε συσκευή ανακίνησης για 24 ώρες, στις 60 rpm. Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με φορητή συσκευή της εταιρείας CRISON INSTRUMENTS S.A (micropH 2202), η οποία λειτουργεί με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Πριν από την έναρξη των μετρήσεων βαθμονομήσαμε τη συσκευή, τοποθετώντας στο στόμιο καταγραφής αρχικά ένα standard ρυθμιστικό διάλυμα με τιμή pH=4 και στη συνέχεια ένα δεύτερο με τιμή pH=7. Στη συνέχεια, μετρήθηκε το pH για τα τρία διαλύματα που παρασκευάσαμε, τοποθετώντας το στόμιο στις κωνικές φιάλες που χρησιμοποιήθηκαν για την ανακίνηση.

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε και αυτή με φορητή συσκευή της εταιρείας CRISON INSTRUMENTS S.A (microCM 2202), που λειτουργεί επίσης με τη μέθοδο ηλεκτροδίων υάλου. Η συσκευή αρχικά βαθμονομήθηκε, τοποθετώντας το στόμιο καταγραφής της συσκευής σε απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια μετρήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα για καθένα από τα τρία διαλύματα, με τον ίδιο τρόπο που μετρήθηκε και το pH.

### **2.3.3.1.3 Προσδιορισμός τέφρας**

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της τέφρας των δειγμάτων, ζυγίστηκαν 2g ξηρού δείγματος και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα (βάρος κάψας  $w_c$ ). Στη συνέχεια ξαναζυγίστηκαν μαζί (βάρος  $w_1$ ) και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο, όπου θερμάνθηκαν στους 750°C για 6 ώρες (ASTM, 2007 [17]). Μετά τη καύση, τα δείγματα παρέμειναν σε ξηραντήρα μέχρι να ψυχθούν και έπειτα μετρήθηκε το τελικό βάρος της τέφρας με την κάψα (βάρος  $w_2$ ). Το τελικό ποσοστό της τέφρας για κάθε δείγμα καθορίστηκε ως εξής:

$$Total\ ash\ (\%) = \frac{W_2 - W_c}{W_1 - W_c} \times 100\%$$

#### **2.3.3.1.4 Μέτρηση οξειδίων XRF**

Για τον προσδιορισμό της σύστασης της τέφρας πραγματοποιήθηκε ανάλυση XRF (X-ray Fluorescent analysis), η οποία προσδιορίζει τα ανόργανα συστατικά της τέφρας. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση XRF είναι το μοντέλο BruckerS2 RangerXRF, το οποίο λειτουργεί σύμφωνα με τη μέθοδο Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDS-XRF).

Για τη πραγματοποίηση της ανάλυσης XRF ήταν απαραίτητη η προετοιμασία των δειγμάτων τέφρας, σύμφωνα με τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά, ομογενοποιήσαμε το κάθε δείγμα τέφρας με συντηκτικό αποτελούμενο από 80% Li-tetraborate και 20% Li-metaborate σε μαρμάρινο γουδί. Στη συνέχεια τα ομογενοποιημένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λευκόχρυση κάψα και θερμάνθηκαν σε ειδική διάταξη στους 1100°C για 20 λεπτά. Έπειτα, το υγρό πλέον περιεχόμενο της κάψας περιχύθηκε αυτόματα σε λευκόχρυσο καλούπι μέχρι να ψυχθεί. Μετά την ψύξη εξήχθησαν από τα καλούπια τα γυάλινα δισκία (fused-glass-discs), τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον αναλυτή XRF για το τελικό στάδιο της μέτρησης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα 40KV με ένα φίλτρο Al (500μm) για τα βαρύτερα στοιχεία (Fe, Mn, Ti, Ca, K) και στα 20KV για τα ελαφρύτερα στοιχεία (P, Si, Al, Mg, Na). Οι μετρήσεις που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή ήταν η περιεκτικότητα (%) των οξειδίων των παραπάνω στοιχείων.

#### **2.3.3.1.5 Κρυσταλλική ανάλυση XRD**

Η ανάλυση Περίθλασης Ακτίνων Χ σε σκόνη, XRD (X-Ray Diffraction analysis) αποσκοπεί στο προσδιορισμό της σύστασης ενός δείγματος που μπορεί να περιέχει μία ή περισσότερες κρυσταλλικές ενώσεις, αλλά και στο προσδιορισμό της καθαρότητας και του μεγέθους των προσμίξεων σε ένα στερεό δείγμα. Αυτή ανάλυση πραγματοποιήθηκε επίσης στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τα δείγματα αρχικά κονιοποιήθηκαν στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό σε γουδί, μέχρι να γίνουν πούδρα. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν προσεκτικά σε ραβδωτά δισκία και βεβαιώθηκε ότι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο, χωρίς να υπάρχουν κενά. Έπειτα τοποθετήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Η ανάλυση XRD παρέχει μία ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων, προσδιορίζει τη δομή τους (κρυσταλλική, άμορφη).

### 2.3.3.2 Μετρήσεις φυτικού ιστού μαρουλιών

Οι πειραματικές μετρήσεις που εκπονήθηκαν όσον αφορά στους υπέργειους φυτικούς ιστούς των μαρουλιών, χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες:

- Προσδιορισμός αζώτου N (φασματοφωτομετρικά)
- Προσδιορισμός Φωσφόρου P (Ammonium Vanadomolybdate Method)
- Προσδιορισμός K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn με ανάλυση ICP

#### 2.3.3.2.1 Προσδιορισμός Αζώτου N

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του αζώτου παρουσιάζεται στα παρακάτω βήματα [16]. Αρχικά, προσθέτουμε σε ένα ποτήρι ζέσεως 0,05g φυτικού ιστού, 1ml πυκνό  $H_2SO_4$  και 5 σταγόνες  $H_2O_2$ . Έπειτα το θερμαίνουμε στους  $270^{\circ}C$  για 30min. Αφού κρυώσει προσθέτουμε 5 σταγόνες  $H_2O_2$  και το θερμαίνουμε στους  $270^{\circ}C$  για 30min. Επαναλαμβάνουμε αυτή τη διαδικασία 4 φορές μέχρι το υγρό να γίνει διαυγές. Όταν ο παραπάνω στόχος επιτευχθεί και το υγρό κρυώσει, προσθέτουμε 18ml απιονισμένο νερό.

Σε ένα καθαρό δοχείο προετοιμάζουμε το τελικό διάλυμα που θα μετρηθεί από το φασματοφωτόμετρο:

$$0,050ml \text{ δείγμα} + 3,250 ml \text{ Reagent1} + 3,250 ml \text{ Reagent2}$$

Αφήνουμε το διάλυμα σε ηρεμία για 1,5 ώρα και στη συνέχεια τοποθετούμε διάλυμα σε δειγματοφορέα των 0,5cm και πραγματοποιούμε τη μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο, στα 662nm.

Το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμά μας είναι της εταιρίας Shimatzu και είναι το μοντέλο UV-1202.

Παρακάτω ακολουθεί αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής των αντιδραστηρίων:

- ❖ **Pil. sulphuric acid:** Ανακινούμε ένα δοχείο με 800ml απιονισμένο νερό και προσθέτουμε 35ml πυκνό  $H_2SO_4$ . Όταν κρυώσει συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό, μέχρι ο τελικός όγκος να γίνει 1Lt.
- ❖ **Sodium phenolate 1%:** Διαλύουμε 10g φαινόλης σε απιονισμένο νερό και προσθέτουμε 10g NaOH, μέχρι ο τελικός όγκος του διαλύματος να γίνει 1Lt. Το διάλυμα μπορεί να διατηρηθεί στο ψυγείο για έναν μήνα.

- ❖ **Sodium nitroprusside 0.05%:** Διαλύουμε 250mg Sodium nitroprusside με απιονισμένο νερό μέχρι ο όγκος του διαλύματος να γίνει 500ml. Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο πρέπει να προετοιμαστεί και να χρησιμοποιηθεί άμεσα. Σε περίπτωση καθυστέρησης το διάλυμα πρέπει να ξαναπαρασκευαστεί.
- ❖ **Buffer solution (pH 11.5±0.1):** Διαλύουμε 100g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> και 15g NaOH σε απιονισμένο νερό, μέχρι το διάλυμα να έχει όγκο 2Lt.
- ❖ **Sodium hypochlorite 0.1N:** Διαλύουμε 10ml NaOCl 1N με απιονισμένο νερό, μέχρι τελικού όγκου 100ml. Και αυτό το διάλυμα πρέπει να χρησιμοποιείται άμεσα, αλλιώς ξαναπαρασκευάζεται. Το διάλυμα 1M μπορεί να διατηρηθεί στο ψυγείο.

Για την παρασκευή των δύο τελικών αντιδραστηρίων reagent1 και reagent2 είναι απαραίτητη η παρασκευή τους ακριβώς πριν τη χρήση τους στην παρασκευή του τελικού διαλύματος.

- **Reagent 1:** Αναμιγνύουμε 20ml Sodium phenolate, 80ml Sodium nitroprusside και 200ml απιονισμένο νερό
- **Reagent 2:** Αναμιγνύουμε 80ml Buffer solution, 20ml Sodium hypochlorite και 200ml απιονισμένο νερό

### **2.3.3.2.2 Προσδιορισμός Φωσφόρου P**

Ζυγίστηκαν 0,5g φυτικού ιστού και τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο όπου και θερμάνθηκαν στους 500°C για 5 ώρες. Αφού κρύωσαν, ακολούθησε η χώνευση τους με 5ml αραιό HCl 2N. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν και απομακρύνθηκε το ίζημα έτσι ώστε να χρησιμοποιηθεί μόνο η υγρή φάση των δειγμάτων. Το τελικό δείγμα αραιώθηκε με απιονισμένο νερό, μέχρι ο όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 50ml. Τα τελικά διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά μπουκαλάκια χωρητικότητας 50ml, στο ψυγείο και χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τον προσδιορισμό του φωσφόρου, όσο και στην ανάλυση ICP.

Ο προσδιορισμός του φωσφόρου έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο Ammonium Vanadomolybdate Method [17]. Αυτή η μέθοδος προβλέπει την παραγωγή των παρακάτω αντιδραστηρίων:

- ❖ **Ammonium molybdate:** Διαλύουμε 22,5g  $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7 \cdot \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  σε 400ml απιονισμένο νερό.
- ❖ **Ammonium vanadate:** Διαλύουμε 1,25g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  σε 300ml βραστού απιονισμένου νερού.
- ❖ **Reagent1:** Προσθέτουμε το Ammonium vanadate στο Ammonium molybdate και το αφήνουμε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα προσθέτουμε 250ml πυκνού Νιτρικού οξέος και συμπληρώνουμε απιονισμένο νερό μέχρι ο όγκος του διαλύματος να γίνει 1Lt.

Τελευταίο στάδιο είναι η παρασκευή των τελικών διαλυμάτων που θα μετρηθούν στο φασματοφωτόμετρο. Τα διαλύματα έχουν την ακόλουθη δομή:

$$2,5\text{ml δείγμα} + 2,5\text{ml Reagent1}$$

Μετά από μία ώρα τα δείγματα είναι έτοιμα για μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο στα 470nm.

### **2.3.3.2.3 Ανάλυση ICP**

Για τη μέτρηση των υπολοίπων βασικών θρεπτικών συστατικών στον υπέργειο ιστό των μαρουλιών πραγματοποιήθηκε ανάλυση ICP (Inductively Coupled Plasma analysis) στα διαλύματα που παρασκευάσαμε και για τη μέτρηση του Φωσφόρου. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η ICP μας παρείχε μετρήσεις για το Κάλιο K, το Μαγνήσιο Mg, το Ασβέστιο Ca, το Μαγγάνιο Mn, το Σίδηρο Fe, το Χαλκό Cu και το Ψευδάργυρο Zn.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

### 3.1 Αναλύσεις βιομάζας και βιο-εξανθρακωμάτων

#### 3.1.1 Απόδοση πυρόλυσης

Πίνακας 6: Μέση απόδοση πυρόλυσης

Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C)	Yield (%)
300	47,98
600	36,43

Από τον Πίνακα 6 παρατηρούμε, όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, ότι η απόδοση της πυρόλυσης μειώνεται, όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία της πυρόλυσης.

#### 3.1.2 Στοιχειακή ανάλυση

Πίνακας 7: Στοιχειακή ανάλυση

Δείγμα	Άζωτο N (%)	Άνθρακας C (%)	C/N	Υδρογόνο H (%)	Θείο S (%)
Βιομάζα	3,85	62,76	16,31	7,16	4,61
Biochar 300°C	4,22	55,99	13,27	7,34	4,60
Biochar 600°C	4,06	57,46	14,14	7,27	4,62

Από τον πίνακα 7 παρατηρούμε ότι το ποσοστό του N αυξάνεται με τη πυρόλυση της βιομάζας, ενώ το ποσοστό του C μειώνεται στα biochars σε σχέση με τη βιομάζα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του λόγου C/N, ο οποίος είναι γενικά χαμηλός και για τα τρία δείγματα. Αντίθετα, το μεγαλύτερο ποσοστό H εντοπίζεται στο Biochar300, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό S πετυχαίνεται στο Biochar600.

### 3.1.3 pH και ηλεκτρική αγωγιμότητα

*Πίνακας 8: pH και EC*

Δείγμα	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH
Βιομάζα	1426	8,2
Biochar 300°C	1635	9,1
Biochar 600°C	2180	10,1

Παρατηρούμε μία ανοδική τάση και για τα δύο μεγέθη, pH και EC, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Η μέγιστη τιμή των δύο μεγεθών παρουσιάζεται στο Biochar600. Όπως φαίνεται το pH είναι και στις τρεις περιπτώσεις αλκαλικό και αυξανόμενο, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία.

### 3.1.4 Περιεκτικότητα σε τέφρα

*Πίνακας 9: Περιεκτικότητα σε τέφρα*

Δείγμα	Τέφρα (%)
Βιομάζα	25,6
Biochar 300°C	53,4
Biochar 600°C	71,8

Σύμφωνα με τον Πίνακα 9 διαπιστώνουμε ότι το ποσοστό της τέφρας είναι σημαντικά υψηλότερο στα biochars, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο γιατί έχουν ήδη υποστεί τη διαδικασία της πυρόλυσης. Η μέγιστη τιμή εμφανίζεται στο Biochar600.



### 3.1.5 Ανάλυση XRF

**Πίνακας 10:** Ανάλυση XRF της τέφρας

Δείγμα	CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	ZnO (%)	SrO (%)	MnO (%)	Br (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	TeO <sub>2</sub> (%)	BaO (%)	Cl (%)
Βιομάζα	50,96	32,37	4,86	4,44	3,46	1,88	0,74	0,69	0,12	0,11	0,08	0,07	0,05				
Biochar 300°C	49,22	36,05	3,87	3,86	2,67	1,68	1,03	0,82	0,12	0,11		0,32					
Biochar 600°C	49,49	33,58	3,99	3,91	2,61	1,49	0,87	0,65	0,14	0,09	0,07	0,34		2,3	0,08	0,06	0,05

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 10 τα οξείδια που βρίσκονται στις μεγαλύτερες αναλογίες είναι το ασβέστιο και το πυρίτιο και ακολουθούν το αργίλιο, ο σίδηρος, ο φώσφορος και το κάλιο, απαραίτητα συστατικά για τη θρέψη καλλιεργειών. Τα υπόλοιπα οξείδια βρίσκονται σε χαμηλή σχετικά περιεκτικότητα στα τρία δείγματα. Επίσης, γνωρίζουμε ότι η σύσταση της τέφρας δεν αλλοιώνεται στις θερμοκρασίες που εξετάσαμε, εκτός εάν ένα μέταλλο είναι εξαιρετικά πτητικό. Λαμβάνοντας υπόψη το πειραματικό σφάλμα, παρατηρούμε ότι η παραπάνω πρόταση επαληθεύεται, καθώς οι διαφορές μεταξύ των τριών δειγμάτων είναι πολύ μικρές.

### 3.1.6 Ανάλυση XRD

**Πίνακας 11:** Ανάλυση XRD

Ορυκτό	Βιομάζα	Biochar 300°C	Biochar 600°C
Χαλαζίας (Quartz)	6	3	3
Πυριτικό διασβέστιο (Larnite)	35	38	36
Γκελενίτης (Gehlenite)	8	9	11
Άσβεστος (Lime)	2	2	1
Ανυδρίτης (Anhydrite)	4	3	3
Περίκλαστο (Periclase)	4	6	6
Αιματίτης (Hematite)	4	3	2
Μαγιενίτης (Mayenite)	3	3	3
Μαρμαρυγίτης (Muscovite)	5	5	4
Βολλαστονίτης (Wollastonite)	13	13	16
Άστριοι (Anorthite, Albite)	12	10	9
Βραζιλανίτης (Brazilianite)	4	5	6

Η ανάλυση XRD πραγματοποιήθηκε προκειμένου να πιστοποιήσουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση XRF. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 11 το ορυκτό με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι το Πυριτικό Διασβέστιο, κάτι που έρχεται σύμφωνο με τα αποτελέσματα της XRF. Σεβαστή συνεισφορά έχουν επίσης ο Βολλαστονίτης και οι Άστριοι.

## 3.2 Αναλύσεις υπέργειου φυτικού ιστού μαρουλιών

### 3.2.1 Απόδοση βιομάζας και μεταβολή ύψους υπέργειου φυτικού ιστού μαρουλιών

**Πίνακας 12:** Μέσο ξηρό βάρος υπέργειου φυτικού ιστού

Μεταχειρίσεις	Μέσο ξηρό υπέργειο βάρος (g)	Τυπική απόκλιση
0% BC 0% C	5,9	±0,46
5% BC 300 0% C	4,1	±0,46
5% BC 600 0% C	3,6	±1,13
0% BC 5% C	7	±0,62
5% BC 300 5% C	4,9	±0,88
5% BC 600 5% C	4,0	±0,48

Από τον Πίνακα 12 παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη τιμή εμφανίζεται για τη μεταχείριση 0% BC 5% C, με τιμή 7g ιστού. Ακολουθεί ο μάρτυρας (control) και στη συνέχεια οι συνδυαστικές μεταχειρίσεις biochar και compost.

**Πίνακας 13:** Μέση μεταβολή ύψους υπέργειου φυτικού ιστού

Μεταχειρίσεις	Μέσο ποσοστό μεταβολής ύψους μαρουλιών (%)	Τυπική απόκλιση
0% BC 0% C	46,5	±4,46
5% BC 300 0% C	21,1	±7,66
5% BC 600 0% C	20,0	±4
0% BC 5% C	55,4	±11,47
5% BC 300 5% C	43,6	±17,35
5% BC 600 5% C	44,4	±7,29

Όσον αφορά στα ποσοστά μεταβολής του ύψους των μαρουλιών, ισχύουν τα ίδια συμπεράσματα που εξήχθησαν και για τα μέσα ξηρά βάρη. Η μεταχείριση με τη μεγαλύτερη μεταβολή είναι η 0% BC 5% C με τιμή 55,389%. Ακολουθεί ο μάρτυρας (control) και στη συνέχεια οι συνδυαστικές μεταχειρίσεις biochar και compost.

Ακολουθεί μία αντιπροσωπευτική εικόνα του τρόπου μέτρησης του τελικού ύψους των φυτών.

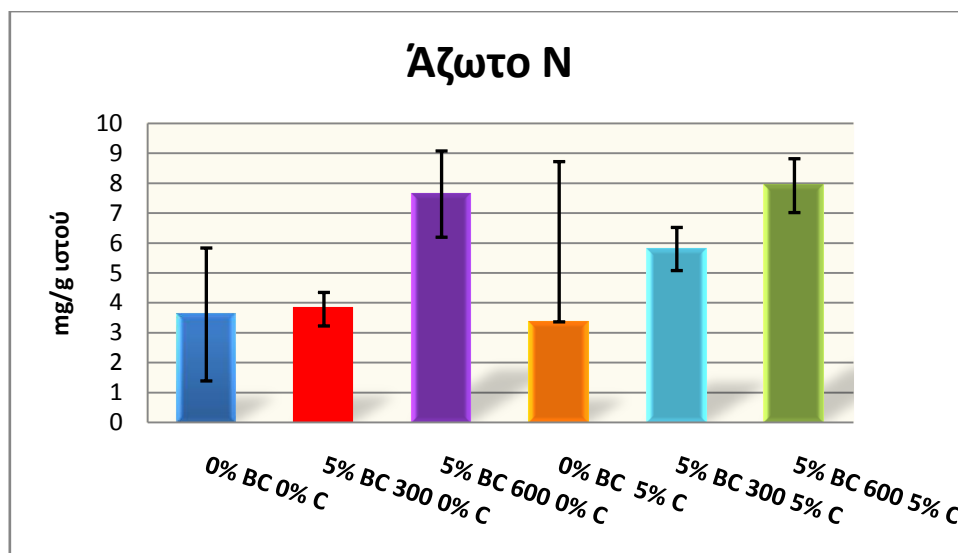


**Εικόνα 8:** Τελικό ύψος μαρουλιού BC300 και compost

### 3.2.2 Προσδιορισμός θρεπτικών στοιχείων υπέργειου φυτικού ιστού

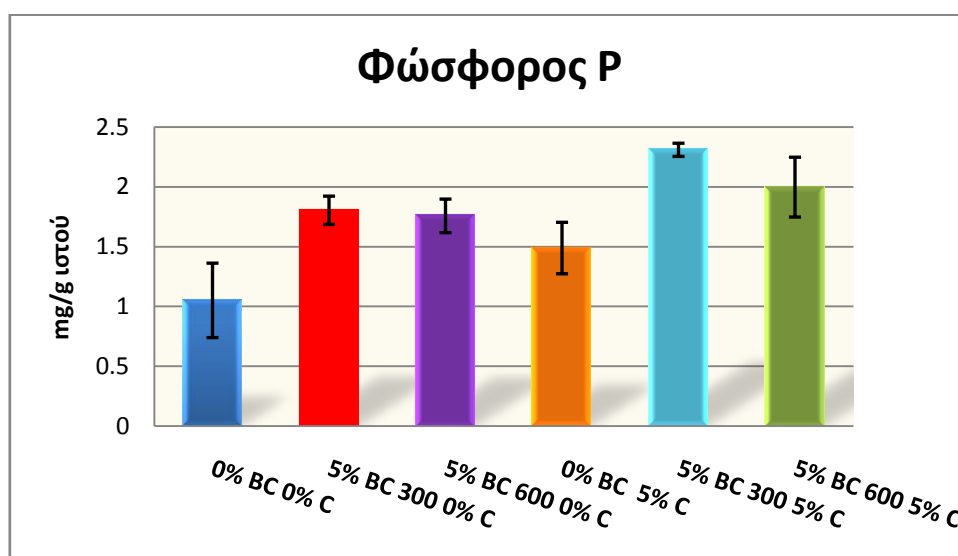
**Πίνακας 14:** Θρεπτικά στοιχεία υπέργειου φυτικού ιστού μαρουλιών

Μεταχειρίσεις	N	P	K	Mg	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
mg/g φυτικού ιστού									
0% BC 0% C	3,611	1,050	16,227	0,846	7,003	0,109	0,066	0,008	0,016
5% BC 300 0% C	3,787	1,803	8,503	0,819	6,1	0,170	0,032	0,010	0,011
5% BC 600 0% C	7,634	1,756	16,437	0,932	7,527	0,300	0,036	0,011	0,010
0% BC 5% C	3,364	1,487	16,64	0,730	5,979	0,131	0,067	0,011	0,014
5% BC 300 5% C	5,799	2,308	19,965	1,124	6,633	0,254	0,127	0,019	0,016
5% BC 600 5% C	7,916	1,996	17,035	0,864	6,598	0,367	0,038	0,012	0,017



**Σχήμα 2:** Άζωτο φυτικών ιστών

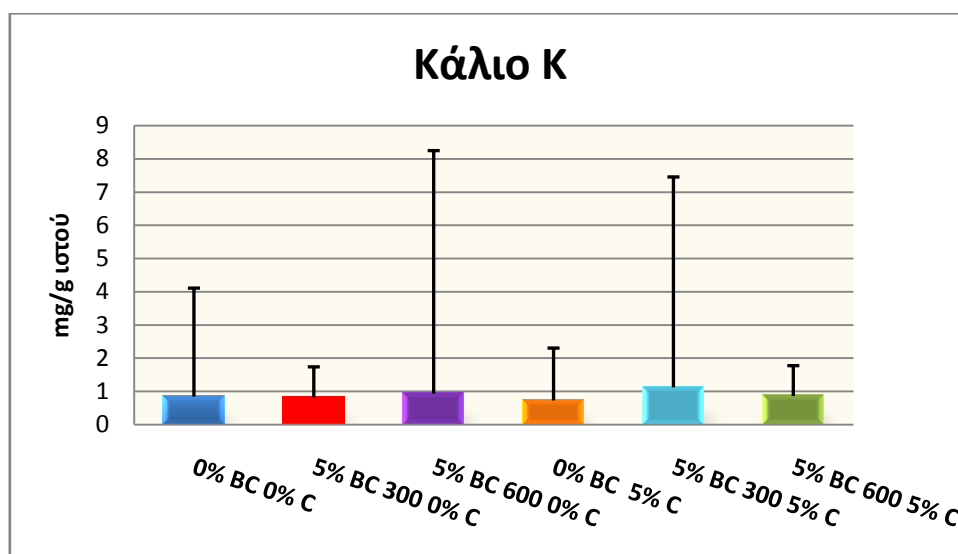
Το ολικό άζωτο (N) των υπέργειων φυτικών ιστών ανά μεταχείριση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2. Όπως φαίνεται η μεταχείριση του σκέτου compost εμφανίζει τη μικρότερη ποσότητα N μετά το πέρας της καλλιέργειας, ενώ τη μεγαλύτερη ο συνδυασμός BC600 με compost (τιμή= 7,916mg/g ιστού), σε σύγκριση με το μάρτυρα (control). Ακολουθεί η μεταχείριση σκέτου biochar600 και σε λίγο χαμηλότερα επίπεδα βρίσκεται η συνδυαστική μεταχείριση BC300 με compost.



**Σχήμα 3:** Φώσφορος φυτικών ιστών

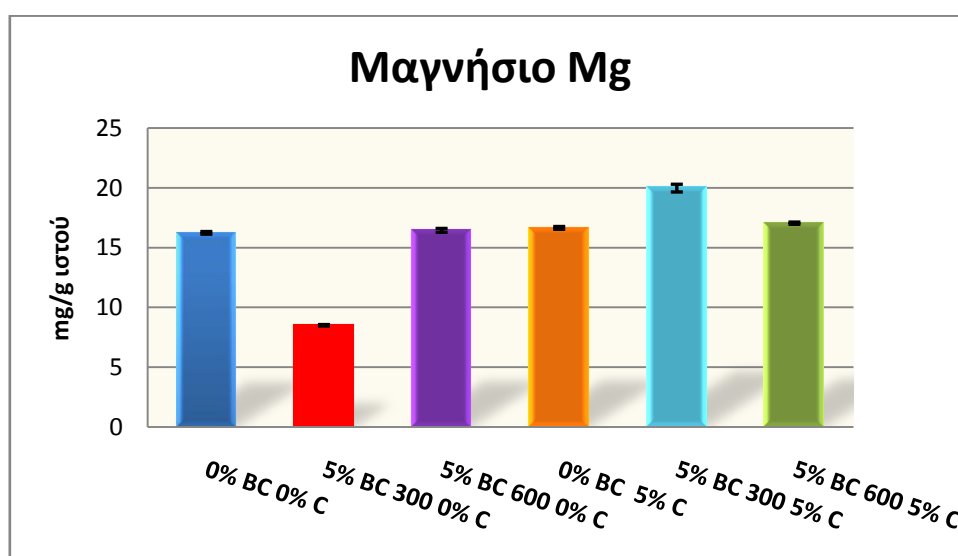
Παρατηρώντας το Σχήμα 3, η ποσότητα φωσφόρου (P) των υπέργειων φυτικών ιστών ανά μεταχείριση παρουσιάζει αυξανόμενες τιμές όλων των μεταχειρίσεων σε σχέση με το μάρτυρα (control). Συγκεκριμένα, ο συνδυασμός BC 300 με compost εμφανίζει τη μεγαλύτερη ποσότητα P, με τιμή 2,308mg/g ιστού, ακολουθεί ο

συνδυασμός BC 600 με compost, ενώ τη χαμηλότερη το σκέτο compost. Ενδιάμεση κατάσταση φαίνεται να έχουν τα biochars 300°C και 500°C.



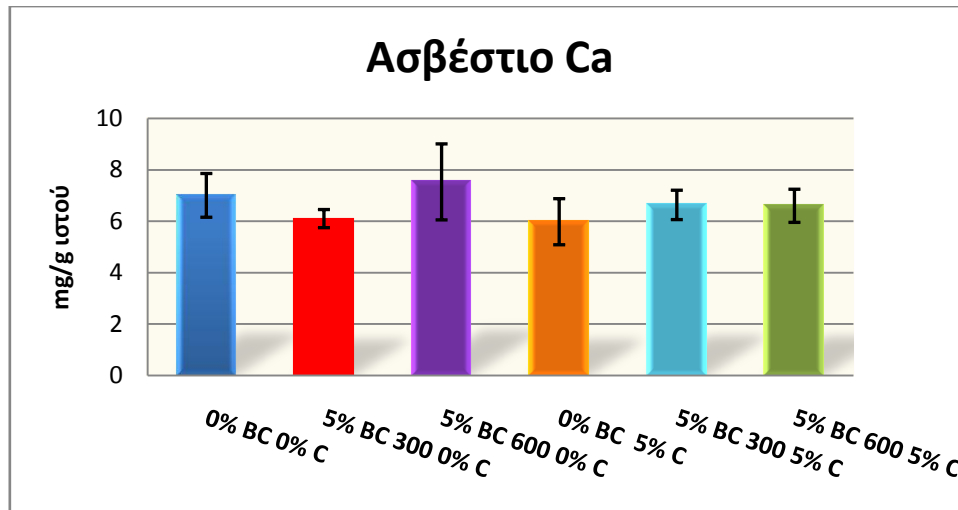
**Σχήμα 4:** Κάλιο φυτικών ιστών

Σύμφωνα με το Σχήμα 4, η μεγαλύτερη ποσότητα Καλίου εμφανίζεται στη συνδυαστική μεταχείριση BC300 με compost, με τιμή 19,265mg/g φυτικού ιστού. Ακολουθούν στα ίδια περίπου μεταξύ τους επίπεδα όλες οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις, εκτός από το σκέτο BC300 που εμφανίζει τη χαμηλότερη συγκέντρωση.



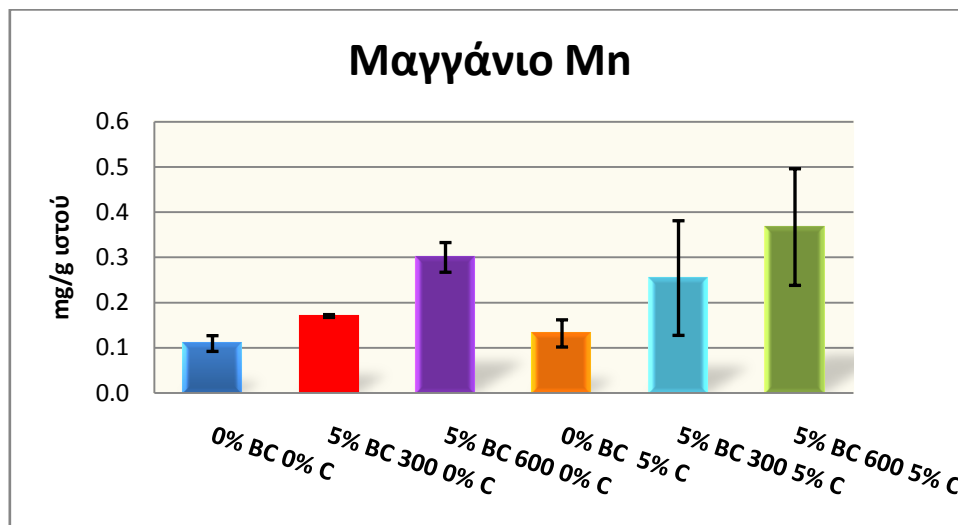
**Σχήμα 5:** Μαγνήσιο φυτικών ιστών

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, οι τιμές του μαγνησίου είναι σχετικά χαμηλές. Αποδοτικότερη μεταχείριση όσον αφορά στο Μαγνήσιο είναι η συνδυαστική BC300 με compost, με τιμή 1,124mg/g φυτικού ιστού. Ακολουθεί η μεταχείριση σκέτου BC600, ενώ οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις κυμαίνονται στα ίδια περίπου επίπεδα, με λιγότερο αποδοτική αυτή του σκέτου compost.



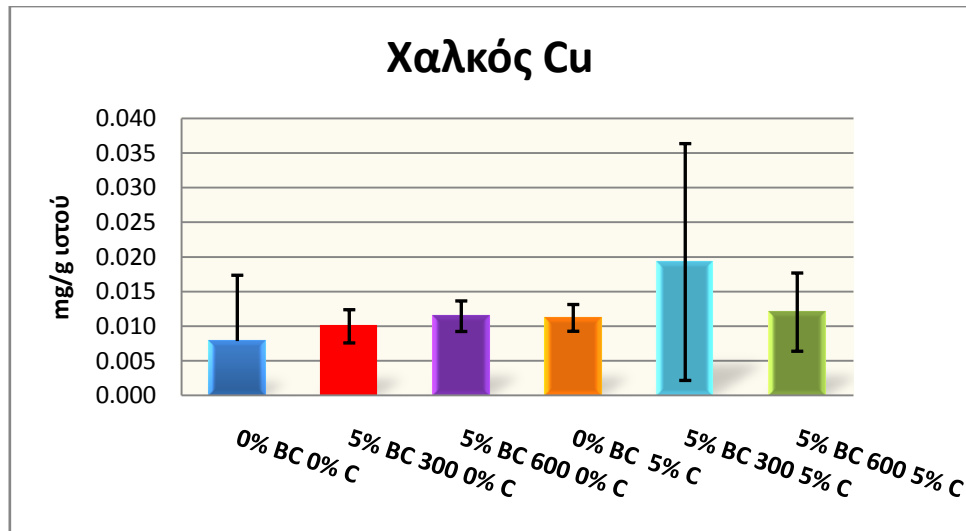
**Σχήμα 5:** Ασβέστιο φυτικών ιστών

Σύμφωνα με το Σχήμα 5 η μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου εμφανίζεται στη μεταχείριση σκέτου BC600, με τιμή 7,527mg/g φυτικού ιστού. Ακολουθούν στις ίδιες περίπου τιμές οι συνδυαστικές μεταχειρίσεις και ο μάρτυρας (control). Οι χαμηλότερες τιμές εμφανίζονται στις μεταχειρίσεις σκέτου BC300 και σκέτου compost.



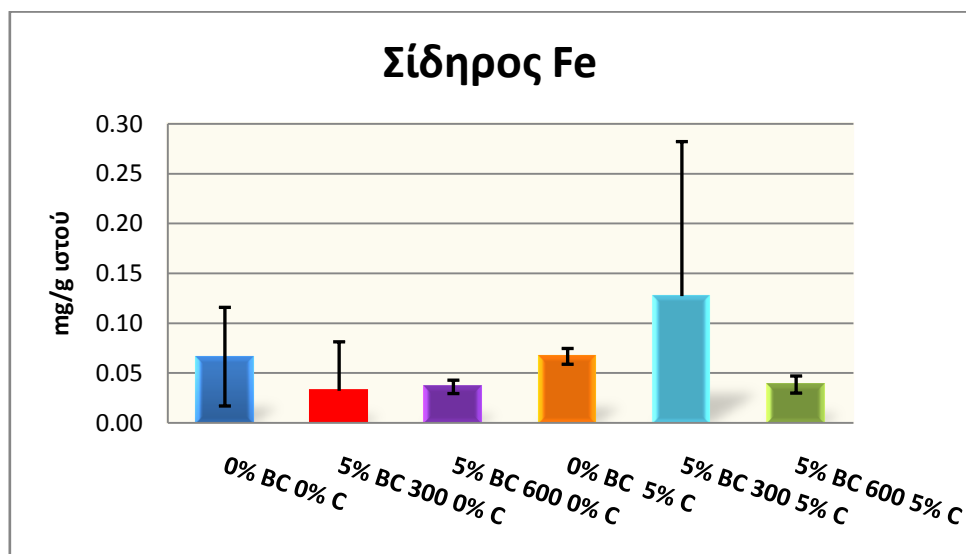
**Σχήμα 6:** Μαγγάνιο φυτικών ιστών

Όσον αφορά στο Μαγγάνιο, συμπεραίνουμε από το Σχήμα 6 ότι οι τιμές των συνδυαστικών μεταχειρίσεων, αλλά και του σκέτου BC600 είναι αυξημένες σε σχέση με το μάρτυρα (control). Η υψηλότερη τιμή εμφανίζεται στη συνδυαστική μεταχείριση BC600 και compost (0,367mg/g φυτικού ιστού). Χαμηλές σχετικά τιμές εμφανίζονται στο σκέτο compost και στο σκέτο BC300.



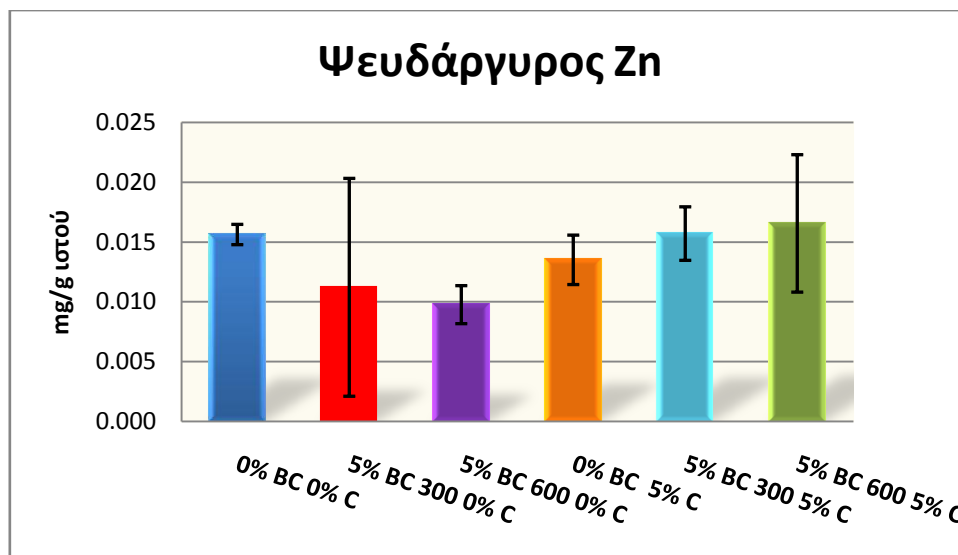
**Σχήμα 7:** Χαλκός φυτικών ιστών

Στο Σχήμα 7 φαίνεται η καθαρή υπεροχή της συνδυαστικής μεταχείρισης BC300 με compost όσον αφορά τα επίπεδα του Χαλκού, με τιμή 0,019mg/g φυτικού ιστού. Η χαμηλότερη τιμή εμφανίζεται στο μάρτυρα (control), ενώ στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις τα επίπεδα του χαλκού βρίσκονται σε ενδιάμεσο επίπεδο.



**Σχήμα 8:** Σίδηρος φυτικών ιστών

Στο Σχήμα 8 φαίνεται η υπεροχή της συνδυαστικής μεταχείρισης BC300 με compost, σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις, με τιμή 0,127mg/g φυτικού ιστού. Σε ενδιάμεσα επίπεδα κυμαίνονται ο μάρτυρας (control) και το σκέτο compost, ενώ για τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις οι τιμές είναι αρκετά χαμηλές, με ελάχιστη την τιμή της μεταχείρισης σκέτου BC300.



**Σχήμα 9:** Ψευδάργυρος φυτικών ιστών

Από το Σχήμα 9 εξάγεται ότι η μεταχείριση με τη μεγαλύτερη ποσότητα Ψευδαργύρου είναι η συνδυαστική BC600 με compost, με τιμή 0,017mg/g φυτικού ιστού. Ακολουθούν με πολύ κοντινές μεταξύ τους τιμές η συνδυαστική BC300 με compost και ο μάρτυρας (control). Σε χαμηλότερα επίπεδα ακολουθούν και οι υπόλοιπες μεταχειρίσεις, με λιγότερο αποδοτική το σκέτο BC600.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παραγωγή ενός ενισχυμένου εδαφοβελτιωτικού, με στόχο τη χρήση του σε αγρονομικές εφαρμογές. Το υλικό αυτό αποτελείται από το συνδυασμό βιο-εξανθρακώματος με compost, σε συγκεκριμένες αναλογίες και η εφαρμογή του σε καλλιέργεια μαρουλιών που εγκαταστάθηκε στη σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης στα Χανιά.

Τα βιο-εξανθρακώματα παρασκευάστηκαν με τη διαδικασία της πυρόλυσης του οργανικού κλάσματος των στερεών απορριμμάτων, σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης. Όπως προέκυψε από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στη βιομάζα και τα biochars, η πυρόλυση της βιομάζας οδήγησε στην αύξηση των επιπέδων του Αζώτου N, του Υδρογόνου H και του Θείου S. Αντίθετα τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα μειώθηκαν, κάτι το οποίο πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη μας δεν ήταν ένα σταθερό προϊόν βιομάζας, όπως για παράδειγμα τα αγροτοβιομηχανικά απόβλητα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του λόγου C/N, ο οποίος ήταν γενικά χαμηλός και για τα τρία δείγματα (βιομάζα και δύο biochars). Η βέλτιστη τιμή του λόγου C/N κυμαίνεται στο διάστημα 25-30, όμως σύμφωνα με τα αποτελέσματα μας απέχουμε κατά μέσο όρο 11 μονάδες από τη βέλτιστη κατάσταση.

Αντίθετα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των βιο-εξανθρακωμάτων βελτιώθηκαν σημαντικά, καθώς παρουσιάστηκε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του pH των δειγμάτων κατά την πυρόλυση. Όσον αφορά στην τέφρα των δειγμάτων παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού της κατά την πυρολυτική διαδικασία. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς τα βιο-εξανθρακώματα είχαν ήδη υποστεί θερμική διαδικασία (πυρόλυση). Για τον προσδιορισμό της σύστασης της τέφρας πραγματοποιήθηκαν δύο διαφορετικές αναλύσεις, η XRF και η XRD. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι τα δείγματά μας αποτελούνται κυρίως από Ca και Si, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εντοπίζονται τα στοιχεία Fe και Al, αλλά και τα ορυκτά Βολλαστονίτης και Άστριοι.

Οι μετρήσεις που αφορούν στο φυτικό ιστό των μαρουλιών χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία αφορούσε στην απόδοση των μαρουλιών σε ποσότητα παραγωγής, όπου μελετήθηκαν το τελικό ύψος και το ξηρό βάρος του υπέργειου φυτικού ιστού των μαρουλιών. Στον τομέα αυτό, επικράτησε η μεταχείριση του σκέτου compost, ακολουθούμενη από τον μάρτυρα (control) και από τις συνδυαστικές μεταχειρίσεις biochar με compost.

Η δεύτερη κατηγορία αφορούσε στις μετρήσεις των θρεπτικών στοιχείων του φυτικού ιστού των μαρουλιών, όπου τα αποτελέσματα είναι διαφορετικά από αυτά της πρώτης κατηγορίας. Ειδικότερα μετρήθηκαν τα βασικά μακροθρεπτικά στοιχεία (N, P, K, Ca, Mg) και τα βασικά μικροθρεπτικά στοιχεία (Fe, Mn, Cu, Zn). Στην πλειοψηφία των μετρήσεων επικράτησε η συνδυαστική μεταχείριση BC300 με compost, κάτι το οποίο ήταν επιθυμητό και αναμενόμενο, σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία που αναπτύχθηκε στο θεωρητικό μέρος. Ειδικότερα τα στοιχεία στα οποία η παραπάνω μεταχείριση παρουσίασε τα μέγιστα αποτελέσματα ήταν τα εξής: P, K, Mg, Fe, Cu. Λίγο χαμηλότερη, αλλά σεβαστή απόδοση είχε και η συνδυαστική μεταχείριση BC600 με compost, αφήνοντας σε χαμηλά επίπεδα τη μεταχείριση σκέτου compost, η οποία ξεχώρισε στην πρώτη κατηγορία μετρήσεων.

Προκειμένου να εξηγήσουμε τους λόγους για τους οποίους παρατηρήθηκαν μεγάλα ποσοστά θρεπτικών συστατικών, αλλά χαμηλότερη ανάπτυξη, όσον αφορά στο βάρος και στο μέγεθος των φυτικών ιστών των μεταχειρίσεων που περιέχουν biochar, συγκρίναμε τα αποτελέσματά μας με ανάλογες μελέτες στο συγκεκριμένο τομέα στο εξωτερικό.

Έχει παρατηρηθεί ότι οι ευεργετικές ικανότητες του βιο-εξανθρακώματος απελευθερώνονται κυρίως σε τροπικά περιβάλλοντα και ειδικότερα σε όξινα και υποβαθμισμένα εδάφη[22][23]. Σε αυτή την περίπτωση, τα βιο-εξανθρακώματα, λόγω της αλκαλικής τους σύστασης, αυξάνουν την ικανότητα κατακράτησης του νερού από το έδαφος και συμβάλουν στην μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος στον φυτικό ιστό[24]. Αντίθετα, σε αλκαλικά και πλούσια οργανικά εδάφη, η εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος φαίνεται να καθυστερεί την ανάπτυξη των φυτών και παρουσιάζει δυσκολία στην απελευθέρωση των ευεργετικών του ικανοτήτων [25][26]. Αυτό συμβαίνει λόγω της περίσσειας θρεπτικών συστατικών στο έδαφος, με αποτέλεσμα να υπάρχει αδυναμία στη μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος στον φυτικό ιστό. Ειδικότερα, δεν υπάρχει αποτελεσματική κυκλοφορία του Αζώτου, το οποίο είναι υπεύθυνο για το τελικό ύψος των φυτών.

# ***BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ***

## **Ελληνική**

1. Γιδαράκος Ε. «Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2013
2. Βενιέρη Δ. «Περιβαλλοντική Μικροβιολογία», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2010
3. Αγραφιώτη Ε. «Πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εξανθρακώματος», Χανιά 2010
4. Καραγιάννη Α. «Επίδραση προϊόντος κομποστοποίησης χοιρινών αποβλήτων σε φυτά τομάτας καλλιεργούμενα υπαίθρια σε έδαφος υψηλής αλατότητας», Ηράκλειο 2012
5. Παπαδάκης Μ. «Μελέτη κινητικότητας βαρέων μετάλλων σε εδάφη με προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων με πειράματα στηλών», Χανιά 2014
6. Μαγγόλης Α. «Εκρόφηση Φωσφόρου από βιοεξανθρακώματα», Χανιά 2014
7. Πελλέρα Φ. «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Χανιά 2010
8. Βάμβουκα Δ. «Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2009

## Διεθνής

9. A.C Lua, T. Yang, J. Guo, 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72. p: 279-287
10. O. Masek, P. Brownsort, A. Cross, S. Sohi, 2013. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel* 103, p: 151-156
11. M. K. Hossain, V. Strezov, K. Y. Chan, A. Ziolkowski, P. F. Nelson, 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* 92, p: 223-228
12. J. M. Beeckmans and P. C. Ng, 1971. *Pyrolyzed sewage sludge: Its production and possible utility*, Faculty of Engineering Science. University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, Volume 5, Number 1
13. L. A. Biederman and W.S. Harpole, 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling meta analysis. *GCB Bioenergy* 5, p: 202-214
14. J. Yanik, C. Kornmayer, M. Saglam, M. Yüksel, 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology* 88
15. P. A. Brownsort, 2009. *Biomass pyrolysis processes: Performance parameters and their influence on biochar system benefits*. University of Edinburg, Edinburg, United Kingdom
16. B. Evenhuis with a contribution by P. W. F. de Waard, 1978. *Simplified methods for foliar analysis*. Dep. of Agricultural Research, Royal Tropical Institute, Amsterdam, Communication 70
17. A. E. Greenberg, L. S. Clesceri, A. D. Eaton, 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18<sup>th</sup> Edition, American Public Health Association, Washington, D.C.

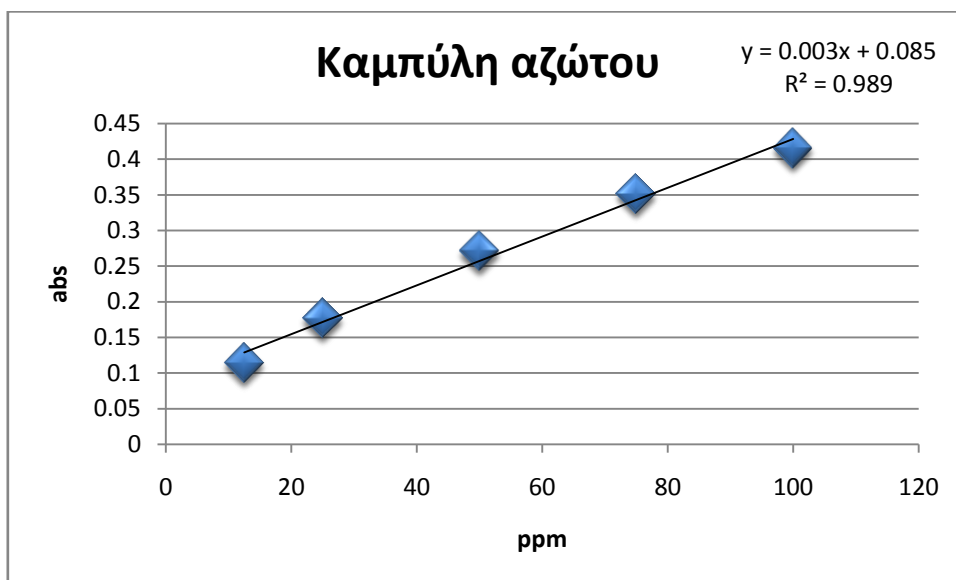
18. E. Agrafioti, G. Bouras, D. Kalderis, E. Diamadopoulos, 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Anal. Appl. Pyrolysis* 101, p: 72-78
19. ASTM D1762. Standard method for chemical analysis of wood charcoal, ASTM, USA, Reapproved 2007
20. E. W. Bruun, 2011. Application of fast pyrolysis biochar to a loamy soil- Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration. *Biomass Bioenergy* 35, p: 1182-1189
21. Marks, E.A., Albaniz, J.M., Domene, X., 2014. Unintended effects of biochars on short-term plant growth in a calcareous soil. *Plant Soil* 385, p: 87-105
22. Crane-Droesch, A. Abiven, S. Jeffery, S. Torn, M.S., 2013. Heterogeneous global crop yield response to biochar: a meta-regression analysis. *Environ. Res. Lett.* 8. doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/8/4/044049>
23. Liu X., Zhang A., Ji C. Joseph, S. Bian, R. Li, L. Pan, G. Paz-Ferreiro J., 2013. Biochar's effect on crop productivity and the dependence on experimental conditions a meta-analysis of literature data. *Plant Soil* 373, 583–594
24. Jeffery S., Verheijen F.G.A., van der Velde M., Bastos A.C., 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using met-analysis. *Agric. Ecosyst. Environ.* p: 144, 175–187
25. Borchard N., Siemens J., Ladd B., Möller A., Amelung W., 2014. Application of biochars to sandy and silty soil failed to increase maize yield under common agricultural practice. *Soil Till. Res.* 144, 184–194
26. Tammeorg P., Simojoki A., Mäkelä P., Stoddard F.L., Alakukku L., Helenius J., 2014. Biochar application to a fertile sandy clay loam in boreal conditions: effects on soil properties and yield formation of wheat, turnip rape and faba bean. *Plant Soil* 374, 89–107

## **Διαδίκτυο**

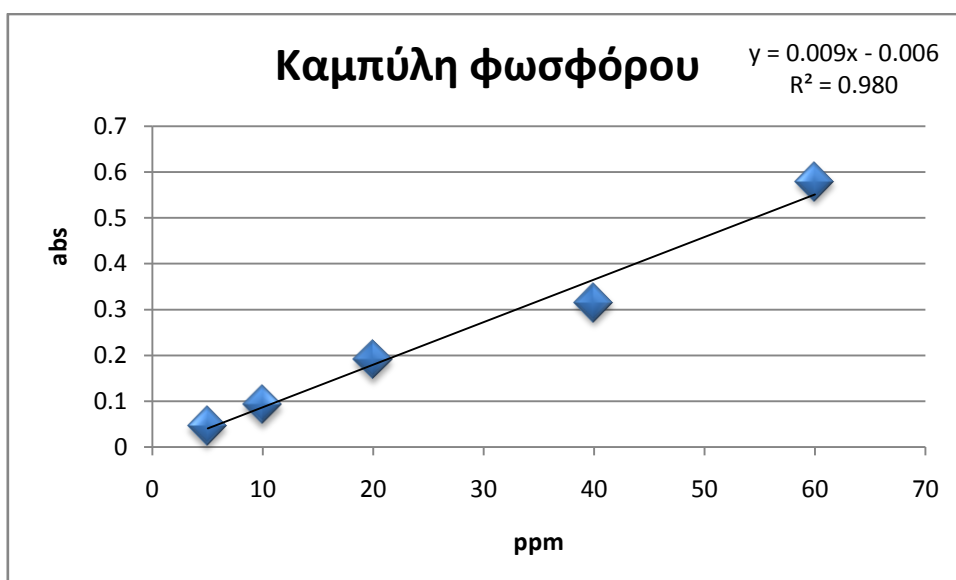
27. <http://www.mdpi.com/1996-1073/7/2/548/htm>
28. <http://www.chemeng.ntua.gr/courses/bpy/files/pyrolysis.pdf>
29. <http://www.gemma.gr/gr/symvoules-arthra/leptomereies/ks.1.01.016/>
30. [http://www.ftiaxno.gr/2013/01/blog-post\\_14.html](http://www.ftiaxno.gr/2013/01/blog-post_14.html)
31. <http://www.kalliergo.gr/kalliergies-odigies/blog-kalliergo/120-poia-threptika-stoixeia-xreiazontai-ta-fyta.html>
32. [http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD\\_gr.pdf](http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf)
33. [http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT\\_nondestructive.pdf](http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_nondestructive.pdf)
34. <ftp://ftp.dpvta.uniud.it/peressotti/Biochar/2009/Book-washington-2009-use%20of%20biochar%20from%20the%20pyrolysis%20of%20waste%20organic%20material%20as%20a%20soil%20amendment.pdf>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1 Καμπύλη βαθμονόμησης αζώτου

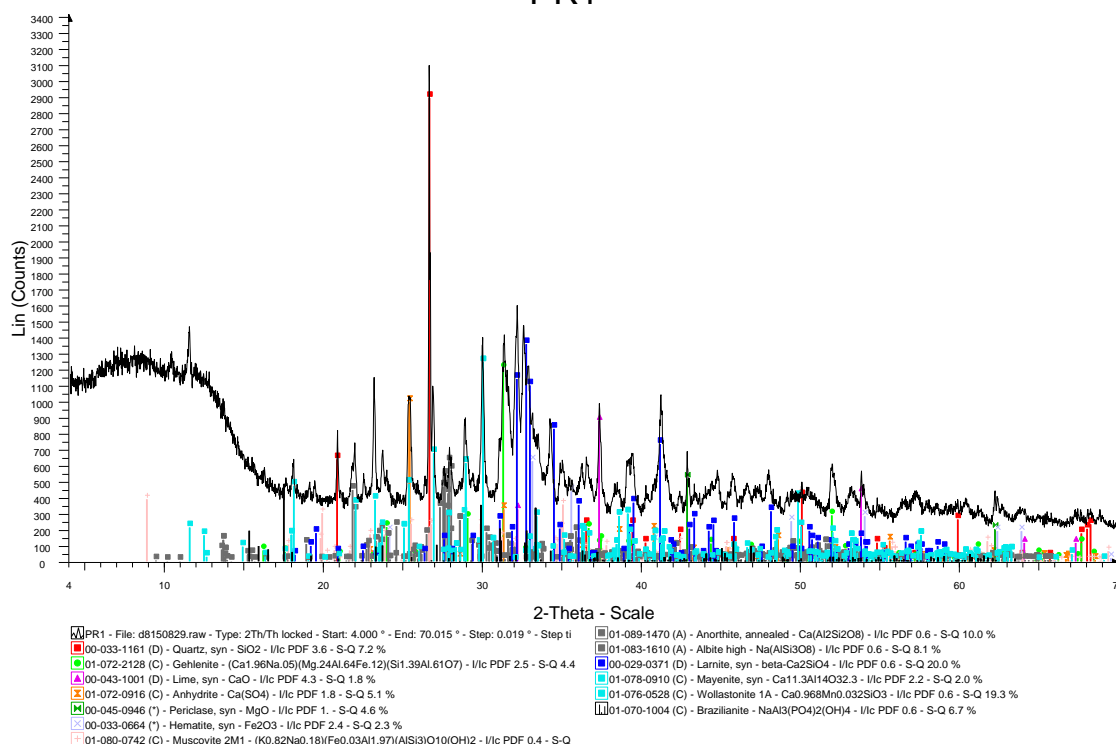


Π.2 Καμπύλη βαθμονόμησης φώσφορου



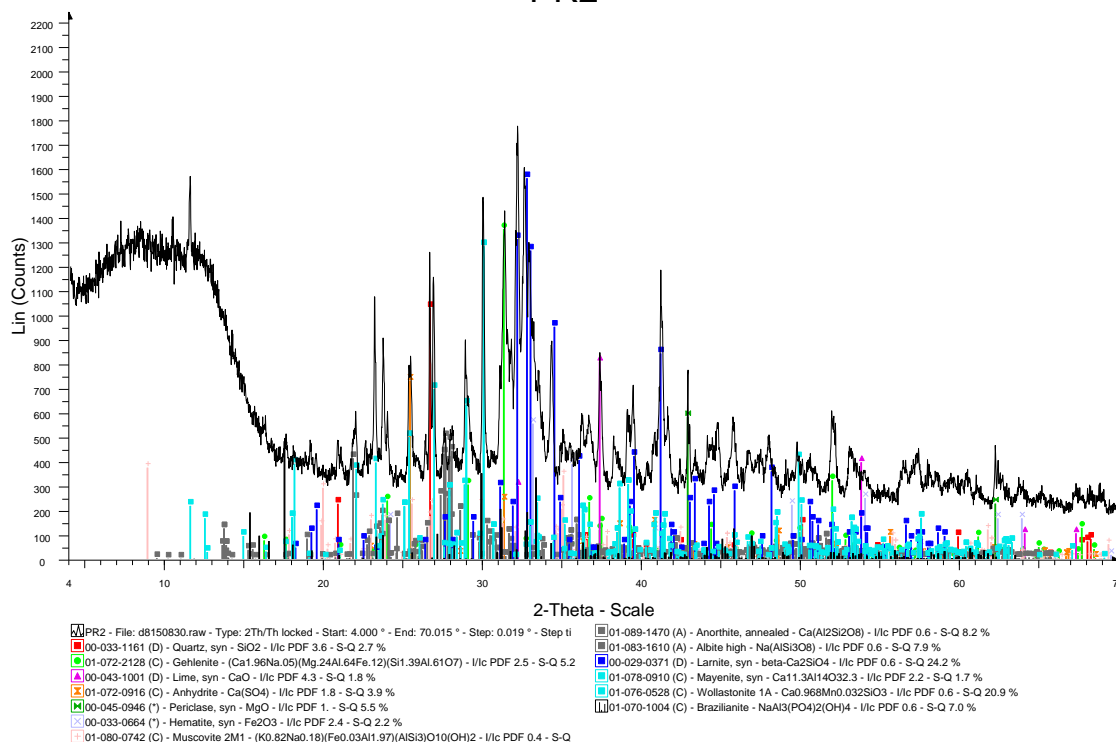
### Π.3 Ανάλυση XRD βιομάζας

PR1



### Π.4 Ανάλυση XRD BC300

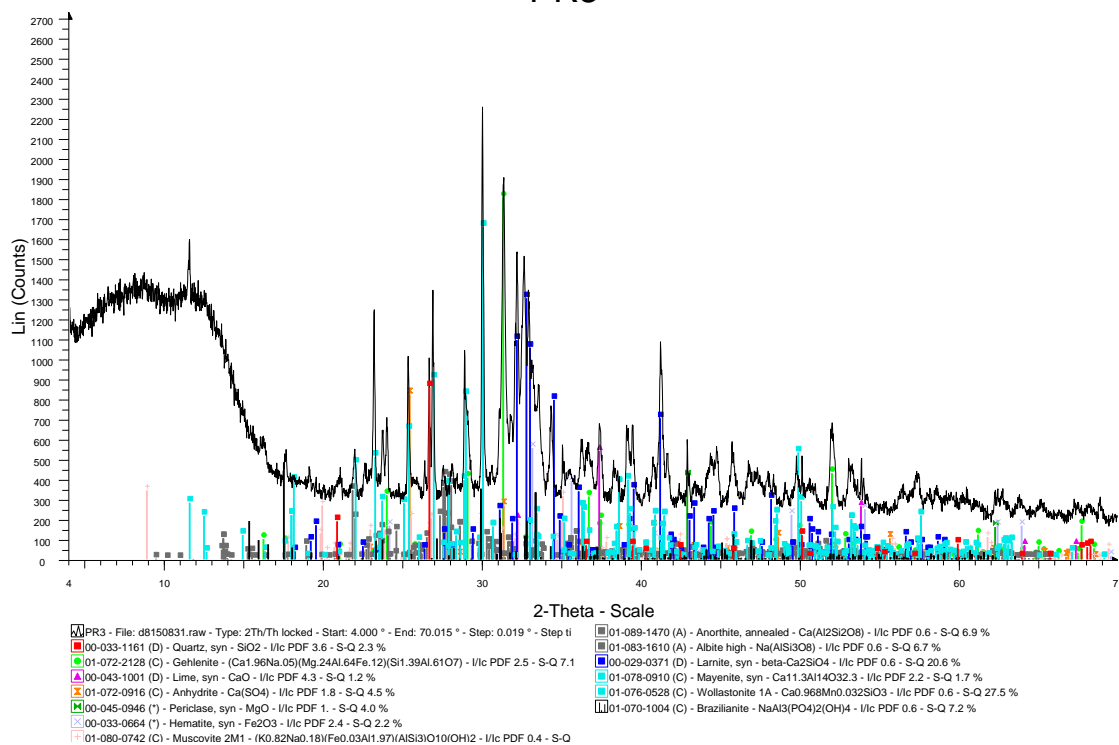
PR2





## Π.5 Ανάλυση XRD BC600

PR3



## Π.6 Μεταβολή μέσου ύψους μεταχειρίσεων

