

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων
Αποβλήτων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ
ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Μαρία Θεοδωράκη

Εξεταστική επιτροπή

Ευάγγελος Γιδαράκος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης, Επίκουρος Καθηγητής

Φραντσέσκα-Μαρία Πελλέρα, Διδάκτορας

ΧΑΝΙΑ, 2019

Συντομογραφίες

Ag_2SO_4 : Θειικός άργυρος

BMP: Βιοχημικό δυναμικό μεθανίου

CaCO_3 : Ανθρακικό ασβέστιο

CH_4 : Μεθάνιο

CO_2 : Διοξείδιο του άνθρακα

COD: Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

FAS: Σιδηρούχο θεικό αμμώνιο

H_2O : Νερό

H_2SO_4 : Θεικό οξύ

HgSO_4 : Θειικός υδράργυρος

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Διχρωμικό κάλιο

KOH: Υδροξείδιο του καλίου

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου

PE: Πολυαιθυλένιο

PP: Πολυπροπυλένιο

PVC : Πολυβυλινοχλωρίδιο

sCOD: Διαλυτό χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

TS: Ολικά στερεά

VS: Πτητικά στερεά

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Ευάγγελο Γιδαράκο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου την εργασία αυτή και για την πολύτιμη καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω και στον μηχανικό Περιβάλλοντος, κ. Γιάννη Μουκαζή για τη βοήθειά του στην πραγματοποίηση των πειραμάτων και τις επιστημονικές του συμβουλές κατά τη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω και τους βοηθούς του Εργαστηρίου Διαχείρισης και Επεξεργασίας Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, και συγκεκριμένα, την κ. Ελένη Καστανάκη, όπως επίσης και την κ. Φραντσέσκα-Μαρία Πελλέρα για τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων για την άδεια διεξαγωγής πειραμάτων, καθώς και τον κ. Δημήτρη Καλδέρη τόσο για τις συμβουλές του, όσο και για την παραχώρηση των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας.

Τέλος, πάντα ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου που παραμένουν, κάποιοι έστω και σιωπηλά, το πιο σημαντικό μου στήριγμα.

Περίληψη

Σε πολλές ευρωπαϊκές χώρες, όπως και στην Ελλάδα, γεωργικά και κτηνοτροφικά παραπροϊόντα και υπολείμματα δραστηριοτήτων, συνήθως απορρίπτονται σαν άχρηστα απόβλητα προκαλώντας σοβαρά προβλήματα ρύπανσης στο περιβάλλον. Πολλά από τα παραπάνω, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, θα μπορούσαν να αποτελέσουν νέο οικονομικό πόρο εκπληρώνοντας ταυτόχρονα τους κανόνες περιβαλλοντικής προστασίας.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί η διαχείριση των φυτικών και πλαστικών υπολειμμάτων, που προκύπτουν κατά την καλλιέργεια του φυτού τομάτας σε κλειστό θερμοκήπιο. Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής βιολογικών και φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας σε στερεά απόβλητα θερμοκηπίου, τις πλαστικές μεμβράνες κάλυψης θερμοκηπίου (PE- Polyethylene) και το σπάγκο στηρίγματος φυτών (PP-Polypropylene). Για τη διεξαγωγή των βιολογικών διεργασιών πραγματοποιήθηκε προεπεξεργασία των δύο πλαστικών αποβλήτων σε φούρνο μικροκυμάτων στους 150 °C με πίεση 6 bar για 5 λεπτά.

Όσο αφορά τη βιολογική επεξεργασία αποβλήτων, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η αναερόβια χώνευση. Ως εμβόλιο στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε βιολογική ιλύς που προερχόταν από μεσοφίλικό αναερόβιο χωνευτήρα εγκατάστασης αστικών λυμάτων. Η ιλύς αναμείχθηκε με τα υποστρώματα, τις πλαστικές μεμβράνες κάλυψης θερμοκηπίου και το σπάγκο στηρίγματος φυτών, προκειμένου να υπάρξει επαρκής ποσότητα μικροβιακής μάζας.

Αρχικά, προσδιορίστηκαν τα βασικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων και του εμβολίου που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των δοκιμών και έπειτα έλαβαν χώρα οι δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (Biochemical Methane Potential-BMP) οι οποίες αποσκοπούσαν στον προσδιορισμό της βιοαποδομησιμότητας των υποστρωμάτων κατά την αναερόβια χώνευση και της δυνατότητας παραγωγής μεθανίου από αυτά. Οι παραπάνω δοκιμές, που διήρκησαν 60 ημέρες, διεξήχθησαν υπό μεσόφιλες συνθήκες (35 °C) σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου.

Η πειραματική διαδικασία κατέδειξε ότι οι αντιδραστήρες που περιείχαν τα δείγματα PEMW (Polyethylene Microwave- προεπεξεργασμένο απόβλητο πολυαιθυλενίου), PPMW (Polypropylene Microwave- προεπεξεργασμένο απόβλητο πολυπροπυλενίου), PE (απόβλητο πολυαιθυλενίου) και PP (απόβλητο πολυπροπυλενίου) οδήγησαν στην παραγωγή μεθανίου με τιμές ίσες με 150, 138, 127 και 120 mL CH₄, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυνατότητα αποδόμησης των υπολειμμάτων θερμοκηπίου μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας. Στα πλαίσια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες από χάλυβα των 25 mL που σφραγίζονταν αεροστεγώς. Η πειραματική διαδικασία προέβλεπε τη διεξαγωγή δοκιμών σε φυτικά υπολείμματα θερμοκηπίου στα οποία έγινε προσθήκη διαφορετικών πλαστικών υπολειμμάτων. Έτσι, για κάθε ένα από τα πολυμερή, δημιουργήθηκαν μείγματα με περιεκτικότητα σε πλαστικό 1 και 5% αντίστοιχα. Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση δύο διαφορετικών χρόνων επεξεργασίας (6 και 24 h) στα υπολείμματα θερμοκηπίου.

Υπολογίζοντας τη θερμογόνο δύναμη των υλικών που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με περιεκτικότητα 5% πλαστικού, επεξεργασία πάνω από 6 ώρες οδηγεί στη μείωση της θερμογόνου δύναμης τους, ενώ σε όλα τα δείγματα που περιέχουν ποσοστό 1% πλαστικού, παρατηρείται η τιμή θερμογόνου δύναμης να παραμένει σχετικά σταθερή παρά τη διαφορά στο χρόνο επεξεργασίας.

Abstract

In many European countries as well as in Greece, agricultural and livestock by-products and residue from agriculture and livestock industries and activities are usually discarded as waste, often constituting serious problems of environmental pollution. In the meantime, a large part of them, after appropriate treatment, could be utilized as a new economic resource and at the same time conform to any regulations for environmental protection.

The present study focuses on the treatment of plant and plastic residues resulting from the cultivation of the tomato plant in a closed greenhouse. The first method used to treat any waste was Anaerobic Digestion. The plastic residues, string plant support and greenhouse's plastic films, were pretreated in a microwave oven at 150 °C and 6 bar for 5 minutes. In the anaerobic digestion process, biological sludge derived from a mesophilic anaerobic digester was used as an inoculum. The sludge was mixed with the substrates (plastic residues) in order to provide a sufficient amount of microbial mass.

Initially, some basic parameters were assessed for the characterization of the two materials and the sludge, which affect the amount of biogas produced. Biochemical Methane Potential (BMP) tests were then carried out to determine the biodegradability of organic substrates during anaerobic digestion and the ability to produce methane from them. The aforementioned tests, which lasted 60 days, were conducted within mesophilic conditions (35 °C) in batch reactors.

The experimental process demonstrated that the PEMW (Polyethylene MicroWave waste), PPMW (Polypropylene MicroWave waste), PE (polyethylene waste) and PP (polypropylene waste) samples produce values equal to 150, 138 and 127 mL of CH₄, respectively.

Subsequently, the possibility of degrading greenhouse residue was examined via Hydrothermal method. Within the context of the experiment, 25 mL steel reactors were sealed in an airtight manner. For an optimal examination of the tested materials, mixtures with different compositions were prepared and two different residence times in the oven were set; at 6 and 24 h.

In calculating the higher heating value of the samples tested, it was observed that in the case of samples with a plastic content of 5%, their storage in the oven for more than 6 hours leads to a reduction in their higher heating value, whereas in all samples containing 1% plastic, the heating value is observed to remain relatively constant, despite any differences in residence time.

Περιεχόμενα

Συντομογραφίες.....	1
Ευχαριστίες	2
Περίληψη	3
Abstract.....	4
Ευρετήριο εικόνων	7
Ευρετήριο πινάκων	7
Ευρετήριο διαγραμμάτων.....	7
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1: Στερεά απόβλητα θερμοκηπίου	9
1.1: Λιγνοκυτταρινούχα υλικά.....	9
1.1.1: Υπολείμματα φυτών τομάτας.....	9
1.2: Πλαστικά απόβλητα θερμοκηπίου	10
1.2.1: Πλαστικές μεμβράνες κάλυψης θερμοκηπίου	10
1.2.2: Σπάγκος στηρίγματος φυτών.....	11
Κεφάλαιο 2: Διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων	12
2.1: Αναερόβια χώνευση	12
2.1.1: Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	15
2.1.1.1: Θερμοκρασία	15
2.1.1.2: pH.....	16
2.1.1.3: Σύσταση υποστρώματος.....	17
2.1.1.4: Αλκαλικότητα	17
2.1.1.5: Παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα	18
2.2: Υδροθερμική επεξεργασία.....	20
2.3: Προεπεξεργασία πλαστικών αποβλήτων	21
2.3.1: Φυσική επεξεργασία	21
2.3.1.1: Άλεση.....	21
2.3.1.2: Ακτινοβολία	21
Κεφάλαιο 3: Υλικά και Μέθοδοι	22
3.1: Υλικά.....	22
3.1.1: Εμβόλιο	22
3.1.2: Πλαστικά απόβλητα θερμοκηπίου.....	22
3.1.3: Υπολείμματα καλλιέργειας τομάτας.....	22
3.2: Μέθοδοι επεξεργασίας.....	22
3.2.1: Προεπεξεργασία υλικών με μικροκύματα.....	22

3.2.2:	Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου	23
3.2.3:	Υδροθερμική επεξεργασία	24
3.3:	Αναλυτικές μέθοδοι.....	24
3.3.1:	Ολικά στερεά και Πτητικά στερεά	24
3.3.2:	pH	25
3.3.3:	Στοιχειακή ανάλυση.....	25
3.3.4:	Προσδιορισμός sCOD.....	25
3.3.5:	Παραγωγή Μεθανίου	26
3.3.6:	Θερμογόνος Δύναμη.....	27
3.3.7:	Ανάλυση ινών.....	27
3.3.8:	Ανάλυση FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy).....	28
3.4:	Πειραματική διαδικασία	28
Κεφάλαιο 4:	Επεξεργασία Δεδομένων	31
4.1:	Ολικά στερεά και Πτητικά στερεά	31
4.2:	Υπολογισμός sCOD.....	31
4.3:	Ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου	32
4.4:	Θεωρητικός υπολογισμός θερμογόνου δύναμης.....	33
4.5:	Προσδιορισμός NDF, ADF και ADL	34
Κεφάλαιο 5:	Αποτελέσματα	35
5.1:	Χαρακτηρισμός υλικών	35
5.2:	Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου.....	36
5.2.1:	Παραγωγή μεθανίου	36
5.2.2:	pH	38
5.3:	Δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας	39
5.3.1:	Στοιχειακή ανάλυση hydrochar	40
5.3.2:	Θεωρητικός υπολογισμός θερμογόνου δύναμης	41
5.3.3:	Ανάλυση FTIR	43
Κεφάλαιο 6:	Συμπεράσματα	45
6.1:	Συμπεράσματα	45
6.2:	Προτάσεις	47
Βιβλιογραφία.....		48
Ελληνική βιβλιογραφία.....		48
Ξένη βιβλιογραφία.....		48
Παράρτημα.....		56
Εργαστηριακός εξοπλισμός.....		56

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς και ο κύκλος του άνθρακα (Carbon Trust, 2005).....	9
Εικόνα 2: Παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα από πολύπλοκα πολυμερή και οργανικές ενώσεις (Arsova, 2010)	14
Εικόνα 3: Διάγραμμα φάσεων νερού (Motamedimehr et al., 2018).....	20
Εικόνα 4: Πειραματικός σχεδιασμός επεξεργασίας πλαστικών μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας	24
Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής πειραματικής δοκιμών BMP	29
Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής πειραματικής παραγωγής hydrochar.....	30

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση βακτηρίων σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή περιοχή ανάπτυξής τους και το χρόνο παραμονή τους (Li & Fang, 2007).	15
Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση	19
Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις ανόργανων συστατικών που δρουν παρεμποδιστικά στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, (Kugelman & McCarty, 1965; Ostrem et al., 2004)	20
Πίνακας 4: Κωδικοποίηση δειγμάτων κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης	23
Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων	35
Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας	40
Πίνακας 7: Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης μέσω στοιχειακής ανάλυσης (% επί ξηρού) ..	41

Ευρετήριο διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου	37
Διάγραμμα 2: Αθροιστική παραγωγή μεθανίου	38
Διάγραμμα 3: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου.....	39
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα Van Krevelen για τα hydrochar δείγματα	41
Διάγραμμα 5: Θεωρητική θερμογόνος δύναμη μειγμάτων hydrochar.....	42
Διάγραμμα 6: Διάγραμμα FT-IR πολυπροπυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας	43
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα FT-IR πολυαιθυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας.....	44

Εισαγωγή

Μερικές φορές μια μοναδική αποκάλυψη μας δείχνει μια εντελώς νέα όψη του κόσμου. Η ρύπανση του πόσιμου νερού σε όλο τον κόσμο με μικροΐνες πλαστικού, αποκαλύπτει τη Γη ως πλανήτη ρυπασμένο με πλαστικό (Nizzetto et al., 2016).

Ίσως όμως αυτό δεν έπρεπε να αποτελεί έκπληξη. Το πλαστικό είναι ένα φθηνό και εύκαμπτο υλικό με μεγάλες αντοχές. Η χρήση του είναι τόσο διαδεδομένη, που αποτελεί πλέον το ήμισυ περίπου όλων των ανθρώπινων απορριμμάτων. Αλλά ενώ η ανθρωπότητα έχει συνειδητοποιήσει τα οφέλη του, δεν έχει ακόμη συνειδητοποιήσει τις συνέπειες της χρήσης του. Το μεγαλύτερο ποσοστό του πλαστικού που έχει έως σήμερα παραχθεί, παραμένει αναλλοίωτο στο περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, από το 2015 εκτιμάται ότι έχουν παραχθεί 6300 τόνοι πλαστικών αποβλήτων εκ των οποίων μόνο το 9% ανακυκλώθηκε, το 12% αποτεφρώθηκε και το υπόλοιπο 79% κατέληξε σε χώρους υγειονομικής ταφής ή ανεπεξέργαστο στο φυσικό περιβάλλον (Horton et al., 2017; Geyer et al., 2017).

Τα πλαστικά περιέχουν συχνά ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να αλλάξουν τις ιδιότητες ή το χρώμα τους και πολλές από αυτές είναι τοξικές ή μπορεί να προκαλέσουν ορμονικές διαταραχές (Meeker et al., 2009). Επίσης μπορούν να προσροφήσουν και άλλους ρύπους, όπως διοξίνες, τοξικά μέταλλα και ορισμένα φυτοφάρμακα που πιθανόν να βρίσκονται στο έδαφος ή στα φυτά με τα οποία έρχονται σε επαφή. Τέλος, έχει αποδειχθεί, ότι προσελκύουν μικροβιακούς παθογόνους οργανισμούς (Mato et al., 2001).

Είναι γεγονός πλέον πως περίπου οι μισές ποσότητες πλαστικού που παράγονται παγκοσμίως, προέρχονται από τη γεωργική δραστηριότητα. Σύμφωνα με τη μελέτη των Nizzetto et al. (2016) εκτιμάται ότι έως και 430000 τόνοι μικροΐνων πλαστικού μπορεί να προστεθούν κάθε χρόνο στους ευρωπαϊκούς αγρούς και 300000 τόνοι στη Βόρεια Αμερική.

Τα πλαστικά τα οποία χρησιμοποιούνται στις αγροτικές καλλιέργειες εκτίθενται σε UV ακτινοβολία. Η ενέργεια της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλίου, απορροφάται επιλεκτικά, από τους ακόρεστους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας και τις φωτοευαίσθητες ομάδες (που τυχόν περιέχει). Με τον τρόπο αυτό προκαλείται σπάσιμο των δεσμών και κατάτμηση των μακρομοριακών αλυσίδων, με ταυτόχρονη δημιουργία ελεύθερων ριζών (Higa, 1993). Η αποδόμηση και η γήρανση των πλαστικών απορριμμάτων μέσω θερμικής οξείδωσης, οδηγεί σε θραύση και κατακερματισμό, απελευθερώνοντας βλαβερές ουσίες στο καλλιεργήσιμο έδαφος (Gardette et al., 2013).

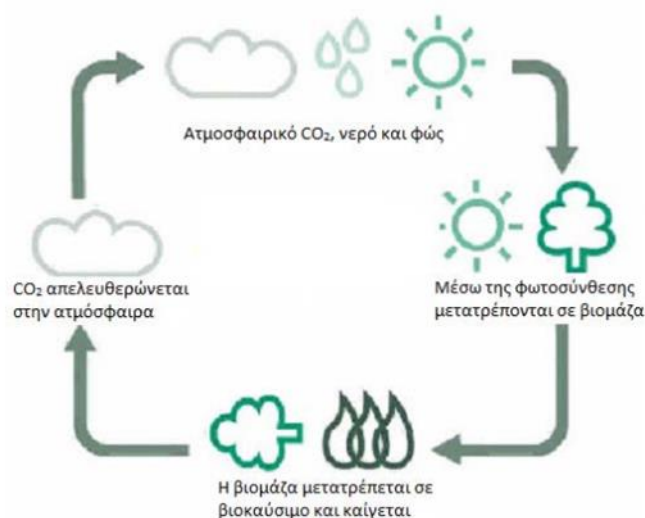
Οι μικροοργανισμοί του εδάφους αποδομούν κάθε νεκρή οργανική ύλη, μαζί με αυτή και πιθανά θραύσματα πλαστικών αποβλήτων που έχουν εναποτεθεί στο χώμα. Θεμέλιο λοιπόν της πρωτογενούς παραγωγής είναι το υγιές έδαφος έτσι ώστε να συνεχιστεί ομαλά ο κύκλος ζωής (Higa, 1993).

Η παρούσα διπλωματική εργασία, στοχεύει στη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας δυο μεθόδων επεξεργασίας των πλαστικών αποβλήτων που προκύπτουν από θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Αρχικά, εκτιμήθηκε η δυνατότητα χρήσης προεπεξεργασμένων με μικροκύματα πλαστικών αποβλήτων θερμοκηπίου ως υποστρώματα αναερόβιας χώνευσης, με στόχο τη διερεύνηση βιοαποδομησιμότητάς τους. Στη συνέχεια, αξιολογήθηκε η δυνατότητα εφαρμογής της υδροθερμικής επεξεργασίας σε μείγμα αποβλήτων θερμοκηπίου. Πιο συγκεκριμένα, η παραπάνω διεργασία εφαρμόστηκε σε υπολείμματα καλλιέργειας τομάτας συνδυασμένα με πλαστικά απόβλητα θερμοκηπίου.

Κεφάλαιο 1: Στερεά απόβλητα θερμοκηπίου

1.1:Λιγνοκυτταρινούχα υλικά

Τα υπολείμματα ή παραπροϊόντα δασικών και αγροτικών δραστηριοτήτων αντιπροσωπεύουν την περισσότερο υποσχόμενη ανανεώσιμη πηγή για την παραγωγή των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς. Η στροφή σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά ως πηγές βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων και χημικών, στηρίχτηκε στο γεγονός ότι αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό (έως και 70%) από σάκχαρα στη δομή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης και επομένως είναι κατάλληλες πρώτες ύλες για αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλοιπο περίπου 30%, αποτελείται από το πολυμερές λιγνίνη, η οποία εκτός από την χρήση της ως στερεό βιοκαύσιμο για την παραγωγή θερμότητας/ηλεκτρισμού, θα μπορούσε να υποστεί επίσης χημική/βιολογική μετατροπή προς χημικές ενώσεις υψηλής αξίας (Cara et al., 2007).



Εικόνα 1: Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς και ο κύκλος του άνθρακα (Carbon Trust, 2005)

1.1.1: Υπολείμματα φυτών τομάτας

Η τομάτα προέρχεται από τις Άνδεις της Νοτίου Αμερικής και καλλιεργούνταν από τους Αζτέκους ήδη πολύ πριν την έλευση των Ευρωπαίων. Στην Ευρώπη έφτασε από τον Κολόμβο μετά το δεύτερο ταξίδι του στην Αμερική, το 1498 (Kimura & Sinha, 2008). Ως βρώσιμο λαχανικό όμως άρχισε να αποκτά αξία από τα μέσα του 18ου αιώνα και έπειτα. Σήμερα πλέον, είναι το δεύτερο διαδεδομένο καλλιεργούμενο λαχανικό στον κόσμο μετά την πατάτα με χώρες όπως η Κίνα, η Ιταλία, η Τουρκία και η Ελλάδα να κατέχουν τη μεγαλύτερη παραγωγή της. Η παραγωγή τομάτας πραγματοποιείται σε υπαίθριες ή θερμοκηπιακές καλλιέργειες.

Η τομάτα παρουσιάζει χαμηλά ποσοστά λιγνίνης, κάτι το οποίο όμως διευκολύνει την εκμετάλλευση άλλων συστατικών όπως η πηκτίνη, η ημικυτταρίνη ή κυτταρίνη, κατάλληλες πρώτες ύλες για αλκοολική ζύμωση προς παραγωγή βιοαιθανόλης (Szymańska-Chargot et al., 2017).

1.2: Πλαστικά απόβλητα θερμοκηπίου

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), από τον κλάδο της γεωργίας προκύπτουν ετησίως περίπου 0,4-0,6 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών απορριμμάτων, ενώ παγκοσμίως η κατανάλωση κυμαίνεται στους 2,48 εκατομμύρια τόνους (Hussain and Hamid, 2003). Οι σημαντικότερες πηγές πλαστικών απορριμμάτων είναι: σωλήνες και εξαρτήματα, πλαστικά κάλυψης, καθώς και γεωργικές συσκευασίες όπως σάκοι και εμπορευματοκιβώτια (Picuno, 2014; Vox et al., 2010).

Η μεγάλη αυτή κατανάλωση τόσο σε ευρωπαϊκό, όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο κάνει την επεξεργασία τους, πριν την τελική απόθεση, απαραίτητη. Οι δυνατότητες διαχείρισης των πλαστικών στο τέλος του κύκλου ζωής τους είναι η ανακύκλωση, η αποτέφρωση και η διάθεση σε χώρους υγειονομικής ταφής (Hemphill, 1993; Scarascia-Mugnozza et al., 2012).

Εμπόδιο στην ανακύκλωση των πλαστικών που παράγονται στη γεωργία είναι οι προσμείξεις από φυτοφάρμακα, λιπάσματα, χώμα, υπολείμματα νερού και φίλτρα UV που μπορούν να αποτελέσουν έως και το 40-50% (Recycling, 1994; Hussain and Hamid, 2003; Rollo, 1997). Από την άλλη, το υψηλό κόστος τόσο της μεταφοράς των αποβλήτων, όσο και των τελών εναπόθεσης σε ειδικούς χώρους υγειονομικής ταφής, οδηγεί τους αγρότες σε πράξεις “ανοικτής καύσης” των αποβλήτων στο χώρο “παραγωγής” τους (Kasirajan and Ngouajio, 2012; Briassoulis et al., 2013).

1.2.1: Πλαστικές μεμβράνες κάλυψης θερμοκηπίου

Οι πλαστικές μεμβράνες κάλυψης θερμοκηπίου κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο ειδικού τύπου, ώστε να πληρούνται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που απαιτεί η συγκεκριμένη εφαρμογή τους. Το πολυαιθυλένιο είναι ένα λευκό θερμοπλαστικό υλικό και παράγεται από τον πολυμερισμό του αιθυλενίου ($H_2C=CH_2$), έχει μοριακό τύπο $(-CH_2-CH_2-)_n$ και οι συνθήκες παράγωγής του (θερμοκρασία, πίεση και παρουσία καταλύτη) εξαρτώνται από τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Τα κύρια προϊόντα του πολυαιθυλενίου είναι το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density PolyEthylene, LDPE), το οποίο χρησιμοποιείται για την παρασκευή του πλαστικού κάλυψης, και το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density PolyEthylene, HDPE).

Οι μεμβράνες κάλυψης από πολυαιθυλένιο ξεχωρίζουν για την αντοχή και τη μεγάλη διάρκεια ζωής τους. Το υλικό αυτό χαρακτηρίζεται από αντίσταση σε εκδορές και χημικές ουσίες, καθώς και από χαμηλή απορροφητικότητα υγρασίας. Η πυκνότητά του, καθορίζεται από τη θερμότητα που του προσδίδεται. Στο πλαστικό κάλυψης χρησιμοποιούνται 2 κατηγορίες σταθεροποιητών με σκοπό την προστασία του πολυμερούς από την υπεριώδη ακτινοβολία και κατά συνέπεια τη διατήρηση της ποιότητάς του σε βάθος χρόνου. Οι σταθεροποιητές αυτοί είναι οι UV απορροφητές και ελαφροί σταθεροποιητές, που απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία από τα 300-360 nm και την εξουδετερώνουν.

Το 1997, από τους 700000 τόνους ολικών πλαστικών που χρησιμοποιήθηκαν στη γεωργία στη Δυτική Ευρώπη, 500000 τόνοι, δηλαδή το 71%, ήταν πλαστικές μεμβράνες (Hussain and Hamid, 2003). Η χρήση πλαστικού κάλυψης στη γεωργία είναι έντονη σε συνάρτηση με τα υπόλοιπα πλαστικά τα οποία καταναλώνονται στον χώρο αυτό. Η αυξημένη αυτή κατανάλωση οφείλεται σε πλεονεκτήματα, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας και η διατήρηση της υγρασίας του εδάφους, η μείωση ορισμένων παρασίτων και εντόμων, οι υψηλότερες αποδόσεις των καλλιεργειών και η αποτελεσματικότερη χρήση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους (Lalitha et al., 2010).

1.2.2: Σπάγκος στηρίγματος φυτών

Οι σπάγκοι στηρίγματος φυτών θερμοκηπίου είναι κατασκευασμένοι από εξηλασμένη μεμβράνη πολυπροπυλενίου. Το πολυπροπυλένιο (PP) παρασκευάστηκε πρώτη φορά το 1954 από τον G. Natta (Sivaram, 2017) με πολυμερισμό χρησιμοποιώντας ως μονομερές το προπυλένιο. Το μακρομόριο του πολυπροπυλενίου περιέχει 10000 με 20000 μονομερή. Σήμερα θεωρείται η δεύτερη σε σπουδαιότητα πολυολεφίνη μετά το πολυαιθυλένιο, καθώς βρίσκει εφαρμογή ως πλαστικό και ως ίνα. Κατά το πρόσφατο παρελθόν η ζήτησή του παρουσίασε μεγάλη αύξηση με αποτέλεσμα σήμερα να αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό.

Το πολυπροπυλένιο είναι ελαφρύ και έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό. Είναι ανθεκτικό στην υγρασία, το πετρέλαιο και τους διαλύτες. Έχει σημείο τήξης τους 165 °C, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για την κατασκευή υλικών που μένουν εκτεθειμένα στον ήλιο για μεγάλες χρονικές περιόδους, όπως ο σπάγκος στηρίγματος φυτών.

Ο σπάγκος στηρίγματος φυτών αποτελεί ένα υλικό που έχει καθιερωθεί στη συνείδηση των παραγωγών, καθώς έχει ταυτιστεί με την οργάνωση της καλλιέργειας και την εξασφάλιση βελτιωμένης απόδοσης των φυτών. Είναι γεγονός όμως ότι κατά το πέρας της διετίας είναι απαραίτητη η αντικατάστασή του, καθώς παρατηρούνται τα πρώτα σημάδια αλλοίωσης από την υπερϊώδη ακτινοβολία. Επιπλέον, είναι πιθανή η συσσώρευση παθογόνων μικροοργανισμών σε αυτόν, κάτι το οποίο κάνει την αντικατάστασή του ακόμη πιο αναγκαία (Lau et al., 2009).

Η επιβράδυνση του ρυθμού αποδόμησης του πολυπροπυλενίου και συνεπώς η αύξηση του κύκλου ζωής του σπάγκου στήριξης φυτών επιτυγχάνεται με την προσθήκη αντιοξειδωτικών και σταθεροποιητών υπερϊώδους ακτινοβολίας (Pfaendner, 2006). Η πρακτική αυτή καθιστά τον σπάγκο πολυπροπυλενίου κατάλληλο για χρήση σε θερμοκηπιακές καλλιέργειες, ιδιαίτερα στα μεσογειακά κλίματα χωρίς όμως να προσφέρει μόνιμη προστασία από την υπερϊώδη ακτινοβολία. Τέλος, περαιτέρω βελτίωση της ανθεκτικότητας του υλικού στην υπερϊώδη ακτινοβολία μπορεί να επιφέρει η προσθήκη χρωστικών ουσιών (Pritchard, 2012).

Κεφάλαιο 2: Διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων

2.1: Αναερόβια χώνευση

Η αναερόβια χώνευση είναι μια μέθοδος που σταθεροποιεί την οργανική ύλη από τα απόβλητα και ταυτόχρονα παράγει ενέργεια υπό τη μορφή βιοαερίου (Banks et al., 2009). Με τον όρο αναερόβια χώνευση, νοείται η βιολογική διαδικασία κατά την οποία ο οργανικός άνθρακας μέσω διαδοχικών οξειδώσεων και αναγωγών μετατρέπεται στην πιο οξειδωμένη (CO_2) και την πιο ανηγμένη (CH_4) του μορφή, υπό την καταλυτική δράση ενός μεγάλου φάσματος μικροοργανισμών, σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου.

Εκτός από τα κύρια αέρια προϊόντα της αναερόβιας διεργασίας, διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, σε μικρές ποσότητες παράγονται και άλλα αέρια όπως άζωτο, υδρογόνο, αμμωνία και υδρόθειο (συνήθως λιγότερο από το 1% του συνολικού όγκου του αερίου). Βιοαέριο λοιπόν ονομάζεται το μείγμα των αέριων προϊόντων που προκύπτουν κατά την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο (Li et al., 2011).

Η αποσύνθεση του οργανικού υποστρώματος από οργανικές ενώσεις μακράς αλυσίδας (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια) στα τελικά προϊόντα απαιτεί τη συνδυασμένη δράση πολλών μικροβιακών πληθυσμών και περιλαμβάνει βιολογικές διεργασίες που μπορούν να ταξινομηθούν σε διακριτές φάσεις:

Υδρόλυση

Για να μπορέσουν οι μικροοργανισμοί να καταναλώσουν τα πολύπλοκα οργανικά υποστρώματα, είναι απαραίτητη η διάσπαση των πολυμερών σε μικρότερες διαλυτές ενώσεις, οι οποίες μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη. Άρα, η διαλυτοποίηση του σύνθετου οργανικού υλικού αποτελεί το πρώτο βήμα της αναερόβιας βιοαποδόμησης. Τα κύρια συστατικά του σύνθετου οργανικού υποστρώματος είναι οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και τα λιπίδια.

Οι υδατάνθρακες αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Τα προϊόντα της υδρόλυσης της κυτταρίνης είναι η κελοβιόζη και η γλυκόζη, ενώ η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε πεντόζη, εξόζη και ουρονικό οξύ. Η λιγνίνη είναι μια πολύ δύσκολα βιοδιασπώμενη ένωση και η αποδόμησή της είναι το καθοριστικό βήμα του ρυθμού υδρόλυσης των υδατανθράκων (που περιέχουν λιγνίνη) σε ένα αναερόβιο αντιδραστήρα (Batstone et al., 2002 ; Schnurer & Jarvis, 2010).

Οι πρωτεΐνες υδρολύονται από εξωκυτταρικά ένζυμα (πρωτεάσες) σε πολυπεπτίδια και αμινοξέα. Συγκριτικά, λίγοι οργανισμοί έχουν την ικανότητα να παράγουν τα ένζυμα αυτά και σε σημαντικές ποσότητες για τη διάσπαση των πρωτεϊνών. Στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μια εύκολα καταναλώσιμη πηγή αζώτου για να είναι σε θέση ο μικροοργανισμός να συνθέσει τις πρωτεάσες. Σε γενικές γραμμές, η υδρόλυση των πρωτεϊνών κάτω από αναερόβιες συνθήκες είναι πιο βραδεία από την υδρόλυση των υδατανθράκων (Batstone et al., 2002 ; Schnurer & Jarvis, 2010).

Η υδρόλυση των λιπιδίων κάτω από αναερόβιες συνθήκες πραγματοποιείται αρχικά από τις λιπάσες, που μετατρέπουν τα λίπη στα αντίστοιχα λιπαρά οξέα και σε ενώσεις που περιέχουν γλυκερόλη και γαλακτόζη. Στη συνέχεια, τα προϊόντα αυτά μετατρέπονται με διάφορες ζυμωτικές διαδικασίες σε πτητικά λιπαρά οξέα, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (Batstone et al., 2002; Schnurer & Jarvis, 2010).

Οξεογένεση

Κατά την οξεογένεση τα σάκχαρα, τα μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα που παρήχθησαν κατά το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι παράγουν άλλα οργανικά οξέα όπως το οξικό, το προπιονικό και το n-βουτυρικό οξύ, καθώς και αλκοόλες, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Kalyuzhnyi et al., 2000; Naylor, 2010).

Η οξεογένεση αποτελεί την ταχύτερη αντίδραση κατά την αναερόβια χώνευση υγρής φάσης και τα τελικά προϊόντα τα οποία προκύπτουν και αναφέρονται παραπάνω, μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα από τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς (Schink, 1997).

Οξικογένεση

Κατά την οξικογένεση οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί αποδομούν τα προϊόντα της οξεογένεσης, δηλαδή το προπιονικό, n-βουτυρικό και βαλερικό οξύ, σε οξικό οξύ, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο. Οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί είναι αρκετά ευαίσθητοι στα υψηλά οργανικά φορτία και σε μεταβολές στις περιβαλλοντικές παραμέτρους. Συνήθως, όταν μεταβάλλεται είτε το είδος του υποστρώματος, είτε κάποια άλλη περιβαλλοντική παράμετρος λειτουργίας του συστήματος, απαιτούνται μεγάλες χρονικές περίοδοι για τον εγκλιματισμό της μικροβιακής κοινότητας στις καινούργιες συνθήκες λειτουργίας (Σαρηγιάννης, 2015).

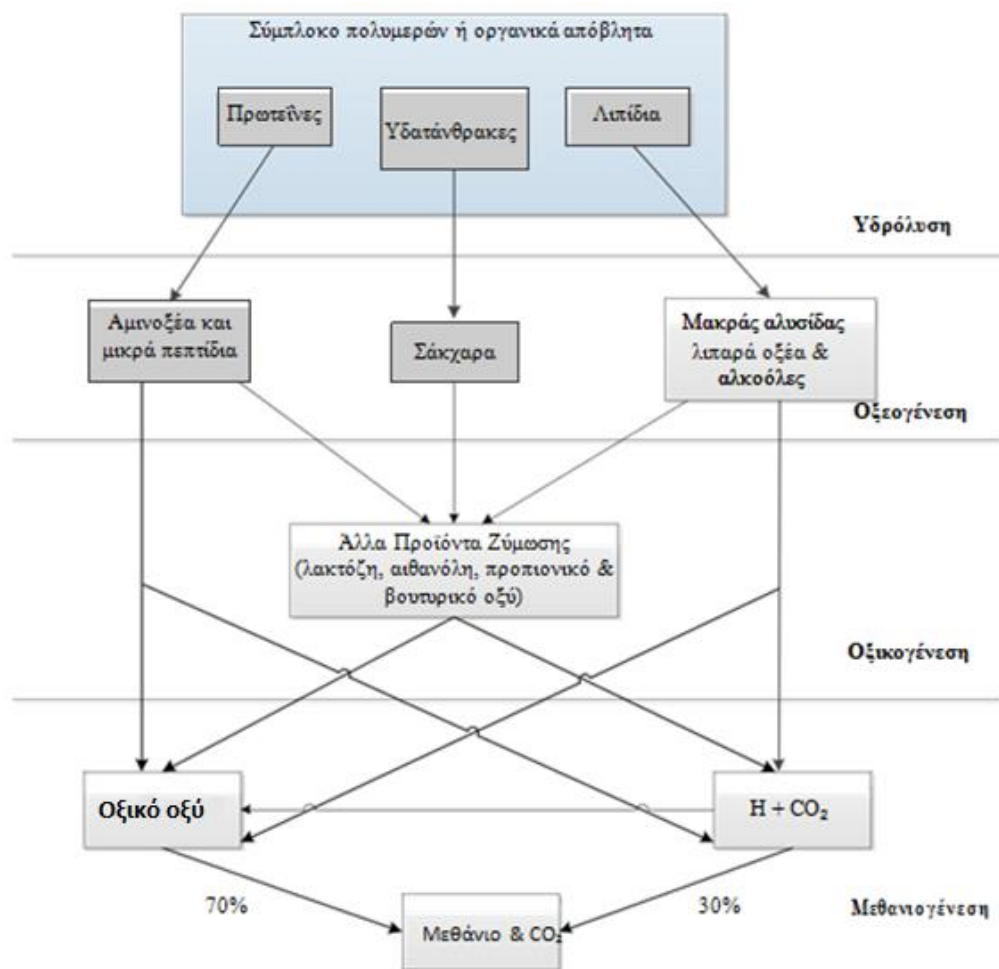
Επιπλέον, καθοριστικό παράγοντα για την ομαλή διεξαγωγή της φάσης αυτής αποτελεί η συνεργική δράση των οξικογόνων και των μεθανογόνων μικροοργανισμών. Οι τελευταίοι καταναλώνουν το υδρογόνο που σχηματίζεται στο σύστημα, επιτρέποντας έτσι στους οξικογόνους μικροοργανισμούς να συνεχίσουν ομαλά τη βιοχημική τους δραστηριότητα (Σαρηγιάννης, 2015).

Μεθανογένεση

Η τελική φάση στη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης πραγματοποιείται κυρίως από τα μεθανογόνα αρχαιοβακτήρια, τα οποία αποδομούν τις οργανικές χημικές ενώσεις σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα βακτήρια αυτά χρησιμοποιούν έναν περιορισμένο αριθμό υποστρωμάτων όπως το οξικό οξύ, υδρογόνο/CO₂, μυρμηκικό οξύ, μεθανόλη, μεθυλαμίνες και μονοξείδιο του άνθρακα (Al Seadi et al., 2008).

Με κριτήριο το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται και την ποσότητα παραγωγής μεθανίου, οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί κατηγοριοποιούνται σε δύο κύριες ομάδες: α) μια που σχηματίζει μεθάνιο από οξικό οξύ ή μεθανόλη και β) η άλλη που παράγει μεθάνιο από υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα (Chernicharo, 2007).

Στην εικόνα 2 που ακολουθεί, περιγράφονται οι διακριτές φάσεις αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων και πολύπλοκων πολυμερών με κύριο τελικό προϊόν το μεθάνιο και άλλα αέρια.



Εικόνα 2: Παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα από πολύπλοκα πολυμερή και οργανικές ενώσεις (Arsova, 2010)

2.1.1: Παράμετροι που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση

Η αποτελεσματικότητα της αναερόβιας χώνευσης διαφορετικής σύστασης αποβλήτων και της απόδοσης του αναερόβιου χωνευτήρα κρίνεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Τον ρυθμό παραγωγής μεθανίου
- Τον βαθμό ελάττωσης του οργανικού φορτίου
- Τη σταθερότητα της μικροβιακής δραστηριότητας
- Την ποσότητα του βιοαερίου που παράγεται
- Την οικονομική βιωσιμότητα της διαδικασίας

Τα κριτήρια αυτά επηρεάζονται από κάποιες βασικές παραμέτρους οι οποίες υποδηλώνουν κατά πόσο λειτουργεί σωστά και βέλτιστα ο αναερόβιος αντιδραστήρας. Τέτοιες παράμετροι είναι η θερμοκρασία, το pH, ο λόγος C/N, το μέγεθος σωματιδίων και η πιθανή παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα.

2.1.1.1: Θερμοκρασία

Η αναερόβια χώνευση μπορεί να λάβει χώρα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ωστόσο διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές για τη βέλτιστη ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Connaughton et al., 2006) :

- η ψυχρόφιλη όπου $T < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- η μεσόφιλη με εύρος από $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ και βέλτιστη θερμοκρασία τους $35\text{ }^{\circ}\text{C}$
- η θερμόφιλη περιοχή με εύρος από $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ και βέλτιστη θερμοκρασία τους $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Έτσι οι μικροοργανισμοί μπορούν να χαρακτηρισθούν ως ψυχρόφιλοι, μεσόφιλοι ή θερμόφιλοι ανάλογα με τη θερμοκρασιακή περιοχή, όπου παρατηρείται η βέλτιστη ανάπτυξή τους (Pellera, 2017). Αν και στις τρεις θερμοκρασιακές περιοχές είναι δυνατή η επεξεργασία διαφορετικών αποβλήτων, συνήθως επιλέγεται η μεσόφιλη ή η θερμόφιλη περιοχή για τη συντήρηση βιομηχανικών συστημάτων χώνευσης. Αυτό συμβαίνει καθώς στις χαμηλές θερμοκρασίες της ψυχρόφιλης περιοχής παρατηρούνται πιο συχνά προβλήματα, που οφείλονται στη μειωμένη ύπαρξη εξειδικευμένων μικροοργανισμών, στη χαμηλή ικανότητα απορρύπανσης και στη μικρή παραγωγή αερίου (Zhang et al., 2014).

Πίνακας 1: Κατηγοριοποίηση βακτηρίων σύμφωνα με τη θερμοκρασιακή περιοχή ανάπτυξής τους και το χρόνο παραμονή τους (Li & Fang, 2007).

Θερμοκρασίες	Στάδια	Χρόνοι παραμονής
10-25 °C	Ψυχρόφιλη	>100 ημέρες
25-40 °C	Μεσόφιλη	15-30 ημέρες
40-65 °C	Θερμόφιλη	<10 ημέρες

Όπως είναι εμφανές από τον πίνακα 1, η θερμοκρασία είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον χρόνο παραμονής. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος παραμονής των αποβλήτων στον αναερόβιο χωνευτήρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί που δρουν σε υψηλές θερμοκρασίες όπως στη θερμοφιλή περιοχή, αυξάνουν τον ρυθμό παραγωγής βιοαερίου, επομένως δεν χρειάζεται τα απόβλητα να παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα μέσα στον χωνευτήρα.

Η επιλογή του λειτουργικού συστήματος αναερόβιας χώνευσης ανάμεσα σε μεσόφιλα και θερμοφιλά συστήματα εξαρτάται από τις ειδικές τοπικές συνθήκες (διαθέσιμος χώρος, επιθυμητός βαθμός σταθεροποίησης, μετέπειτα επεξεργασία και χρήση της σταθεροποιημένης ιλύος, θεσμικές απαιτήσεις υγιεινοποίησης κ.α.) (Γιδαράκος, 2008).

Επίσης, εξαιτίας του ότι τα μεθανογενή βακτήρια είναι ευαίσθητα στις θερμοκρασιακές μεταβολές, είναι απαραίτητη η επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας στον αναερόβιο αντιδραστήρα (Niaounakis and Halvadakis, 2006).

2.1.1.2: pH

Το pH του περιβάλλοντος μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης είναι ένας από τους σπουδαιότερους παράγοντες, ο οποίος καθορίζει κατά πολύ την πορεία της. Τα οξεογενή και τα οξικογενή βακτήρια προτιμούν ένα ελαφρώς όξινο περιβάλλον με βέλτιστη περιοχή μεταξύ 4,5–5,5. Αντιθέτως, τα μεθανογενή βακτήρια ευδοκιμούν σε περιβάλλον ουδέτερο έως και ελάχιστα αλκαλικό, με τη τιμή του pH να κυμαίνεται από 6,7–7,4 (Ostrem et al., 2004).

Το pH επηρεάζει την ανάπτυξη των μεθανοβακτηρίων, ενώ μπορεί να έχει επιπτώσεις στο διαχωρισμό μερικών ενώσεων που έχουν σημασία για τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης όπως η αμμωνία, τα σουλφίδια και τα οργανικά οξέα. Οι μεταβολές του pH οφείλονται σε πολλούς παράγοντες. Σημαντικό παράγοντα αποτελεί ο βαθμός συγκέντρωσης πτητικών λιπαρών οξέων. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους, τόσο μειώνεται το pH, αλλά όχι συγχρόνως και με τον ίδιο ρυθμό. Το υπόστρωμα του χωνευτήρα διαθέτει ρυθμιστική ικανότητα που του επιτρέπει να διατηρηθεί το pH σταθερό σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης των πτητικών οξέων. Επομένως, για να επηρεαστεί το pH, θα πρέπει να αυξηθεί κατά μεγάλο ποσοστό η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων (Ward et al., 2008).

Ακόμη μια παράμετρος που επηρεάζει το pH είναι η αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), η οποία προκαλεί μείωση του pH. Το διαλυτοποιημένο διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το νερό και σχηματίζει ανθρακικό οξύ (H_2CO_3). Η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στο νερό μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επομένως, η τιμή του pH στους θερμοφίλους χωνευτήρες είναι υψηλότερη από ότι στους μεσόφιλους.

Τέλος, η τιμή του pH αυξάνεται με την παρουσία της αμμωνίας, η οποία παράγεται κατά την αποσύνθεση των πρωτεϊνών ή από την παρουσία αμμωνίας στο ρεύμα τροφοδοσίας (Rutz et al., 2008).

2.1.1.3: Σύσταση υποστρώματος

Η χημική σύσταση της τροφοδοσίας είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, που διαμορφώνουν το μικροβιακό πληθυσμό της αναερόβιας χώνευσης. Το ποια είδη μικροοργανισμών θα αναπτυχθούν εξαρτάται, από τα οργανικά και ανόργανα συστατικά της τροφοδοσίας. Φυσικά, οι μικροοργανισμοί εκείνοι που έχουν την ικανότητα να μεταβολίσουν τα υλικά τροφοδοσίας, υπερτερούν αριθμητικά και τελικά επικρατούν, έναντι αυτών που δεν έχουν τη δυνατότητα να αποδομήσουν το διαθέσιμο προς χώνευση υλικό. Τα μεταβολικά προϊόντα που σχηματίζονται (υποστρώματα για ανάπτυξη άλλων ειδών μικροβιακών πληθυσμών) συντελούν στην ανάπτυξη κυτταρικής βιομάζας, αφού αναπτύσσονται άλλα είδη βακτηρίων, τα οποία οδηγούν τελικά τη διεργασία προς μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Αξίζει να αναφερθεί, ότι πολλές φορές, κάποια συστατικά πολυσύνθετων υποστρωμάτων μπορεί να είναι μη βιοαποδομήσιμα, οπότε δεν πραγματοποιείται η πλήρης απομάκρυνση του οργανικού υλικού. Η γνώση λοιπόν των χαρακτηριστικών του διαθέσιμου υλικού είναι ουσιαστικής σημασίας, για την κατανόηση της συμπεριφοράς ενός χωνευτήρα, αλλά και για το σχεδιασμό διεργασιών αναερόβιας χώνευσης (Lesteur et al., 2010).

Για την ομαλή και βέλτιστη λειτουργία της αναερόβιας χώνευσης, τα βακτήρια εκτός από άνθρακα (C), χρειάζονται και άλλα στοιχεία προκειμένου να ικανοποιήσουν τις λειτουργικές τους ανάγκες, έτσι ώστε η μικροβιακή δραστηριότητα να κινείται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Τα κυριότερα στοιχεία είναι το άζωτο (N), ο φώσφορος (P), καθώς και το θείο (S) (Khalid et al., 2011). Γενικά τα επίπεδα στην τροφοδοσία αυτών των βασικών θρεπτικών στοιχείων εκφράζονται με το λόγο COD:N:P (όπου COD το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο), που πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή 700:5:1.

Αν το υλικό δεν περιέχει τις απαιτούμενες ποσότητες, μπορεί να γίνει εξισορρόπηση σε άζωτο με την προσθήκη είτε ουρίας (NH_2CONH_2), είτε κατιόντων NH_4^+ , ενώ η εξισορρόπηση σε φώσφορο επιτυγχάνεται κυρίως με την προσθήκη ιόντων PO_4^{3-} .

Τέλος, απαραίτητα για την μεθανογένεση είναι διάφορα ιχνοστοιχεία, όπως ο σίδηρος (Fe), το κοβάλτιο (Co), το μολυβδαίνιο (Mo), το νικέλιο (Ni), το μαγνήσιο (Mg), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), το βάριο (Ba), το σελήνιο (Se) και ο ψευδάργυρος (Zn) (Demirel & Scherer, 2011).

2.1.1.4: Αλκαλικότητα

Η αλκαλικότητα είναι η ικανότητα ενός διαλύματος να εξουδετερώνει ισχυρά οξέα και να καθορίζει τη ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος, δηλαδή πόσο εύκολα ή δύσκολα μπορεί να αλλάζει το pH. Είναι σημαντικό οι αντιδραστήρες να παρέχουν αρκετή ρυθμιστική ικανότητα ώστε να εξουδετερώνουν οποιαδήποτε πιθανή συσσώρευση πτητικών λιπαρών οξέων σε αυτούς με σκοπό τη διατήρηση του pH στην απαιτούμενη τιμή για μια σταθερή λειτουργία (Parawira, 2004).

Όταν η αλκαλικότητα είναι χαμηλή, το pH παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις καθώς το σύστημα χάνει την ρυθμιστική του ικανότητα και κατά συνέπεια η παραγωγή μεθανίου παρεμποδίζεται ή μπορεί ακόμη και να διακοπεί. Στην περίπτωση που η αλκαλικότητα είναι υψηλή, το pH διατηρείται σε επιθυμητά όρια καθώς αυτορυθμίζεται από τα όξινα ανθρακικά ανιόντα (HCO_3^-), που παράγονται κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης και από την κατανάλωση των παραγόμενων οξέων, από τα οξικογόνα και μεθανογόνα βακτήρια (Rittmann and McCarty, 2001).

2.1.1.5: Παρουσία τοξικών ουσιών στο υπόστρωμα

Συχνά εντοπίζονται ορισμένες τοξικές ουσίες στα προς χώνευση υλικά, όπως για παράδειγμα σε υγρά απόβλητα μπορεί να ανιχνευτούν απορρυπαντικά, είδη καθαρισμού, διαλύτες, φάρμακα, συντηρητικά τροφίμων, ουσίες δηλαδή που είναι δύσκολα αποδομήσιμες. Οι ουσίες αυτές δημιουργούν δυσμενείς συνθήκες λειτουργίας για πολλά αναερόβια βακτήρια, ενώ υπάρχουν και ορισμένα είδη που έχουν την ικανότητα να τις βιοαποδομήσουν.

Από τους μικροοργανισμούς που λαμβάνουν μέρος στην αναερόβια χώνευση, οι πιο ευαίσθητοι σε τοξικές ουσίες, είναι τα μεθανογόνα βακτήρια. Η τοξικότητα ή η παρεμπόδιση στη μεθανογένεση έχει συνέπεια τη μειωμένη παραγωγή μεθανίου και την αύξηση της συγκέντρωσης των πτητικών λιπαρών οξέων, με προφανή επίδραση στο pH. Οι ουσίες οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν αστοχίες σε ένα σύστημα αναερόβιας επεξεργασίας περιγράφονται παρακάτω συνοπτικά.

- Οξυγόνο

Οι μεθανογόνοι μικροοργανισμοί είναι αυστηρά αναερόβιοι. Αυτό κάνει την παρουσία οξυγόνου, ακόμη και σε ίχνη, να δρα παρεμποδιστικά στην ανάπτυξή τους και κατά συνέπεια να δρα ανασταλτικά στην ομαλή λειτουργία της διεργασίας της αναερόβιας χώνευσης (Mignone, 2005).

- Αμμωνία

Η αμμωνία (NH_3) είναι εξαιρετικά τοξική για τα μεθανογόνα βακτήρια (Chen et al., 2008). Η παρεμποδιστική της δράση ξεκινάει σε συγκεντρώσεις 1500-3000 mg/L και $\text{pH} > 7,4$, ενώ σε συγκεντρώσεις πάνω από 3000 mg/L επέρχεται πλήρης αναστολή της διεργασίας (Mignone, 2005). Η τοξικότητα της αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH, όπου σε τιμές pH κοντά στο 8 σχηματίζεται περισσότερη ελεύθερη αμμωνία [από τα κατιόντα αμμωνίου (NH_4^+) και τα υδροξυλιανιόντα (OH^-)], ενώ σε ουδέτερο pH (περίπου στο 7) παρατηρείται μικρή τοξικότητα (Gavala et al., 1999).

- Τοξικά μέταλλα

Τα τοξικά μέταλλα διακρίνονται: α) σε αυτά που συναντώνται συχνά όπως χαλκός (Cu^{2+}), κάδμιο (Cd^{2+}), χρώμιο (Cr^{6+} ή Cr^{3+}), μόλυβδος (Pb^{2+}), νικέλιο (Ni^{2+}) και ψευδάργυρος (Zn^{2+}) και β) σε αυτά που συναντώνται λιγότερο συχνά, όπως σίδηρος (Fe^{3+}), μαγγάνιο (Mn^{2+}), υδράργυρος (Hg^{2+}), άργυρος (Ag^+), κοβάλτιο (Co^{2+}), μολυβδαίνιο (Mo^{6+}), αλουμίνιο (Al^{3+}), σελήνιο (Se^{2+}) και κασσίτερος (Sn^{3+}). Είναι συνήθως δύσκολο να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των μετάλλων που αρχίζουν να είναι τοξικά, αφού εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του αναερόβιου αντιδραστήρα, ενώ είναι πιθανό, τα βακτήρια να προσαρμόζονται στην παρουσία μετάλλων και να αυξάνει σταδιακά η ανθεκτικότητά τους σε αυτά. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων που επιδρούν παρεμποδιστικά στην αναερόβια επεξεργασία. Γενικά η σειρά που μειώνεται η τοξικότητα των μετάλλων είναι $\text{Ni} > \text{Ca} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Zn}$ (Hayes et al., 1978).

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων που δρουν παρεμποδιστικά στην αναερόβια χώνευση (Lawrence & McCarty, 1965)

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg/L)
Αρσενικό, As^{3+}	0,5
Κάδμιο, Cd^{2+}	0,01-0,02
Νικέλιο, Ni^{2+}	1-2,5
Χαλκός, Cu^{2+}	0,5-1
Χρώμιο, Cr^{3+}	1-1,5
Ψευδάργυρος, Zn^{2+}	0,5-1

Γενικά, ακόμη και μικρές συγκεντρώσεις διαλυτοποιημένων τοξικών μετάλλων μπορεί να θεωρηθούν βλαβερά για τους μικροοργανισμούς. Η τοξικότητα των μετάλλων είναι δυνατόν να μειωθεί με την αντίδραση τους με υδρόθειο, καθώς σχηματίζονται αδιάλυτα θειούχα άλατα (Lawrence & McCarty, 1965).

- Φορμαλδεΰδη

Τα μεθανοβακτήρια παρεμποδίζονται σημαντικά, όταν εκτίθενται σε συγκέντρωση φορμαλδεΰδης (HCHO) της τάξεως των 50-100 mg/L, ενώ η λειτουργία τους αποκαθίσταται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης (κάτω των 5-10 mg/L) (Vidal et al., 1999).

- Υδρόθειο, θειούχα και θειικά ανιόντα

Το υδρόθειο (H_2S) και γενικότερα τα θειούχα ανιόντα (HS^- , S_2^{2-}) είναι από τους πιο ισχυρούς παρεμποδιστές της αναερόβιας χώνευσης. Το υδρόθειο είναι τοξικό για τα μεθανογόνα βακτήρια όταν η συγκέντρωσή του είναι μεγαλύτερη από 100 mg/L, ενώ τα οξεογόνα βακτήρια είναι λιγότερο ευαίσθητα στο υδρόθειο σε σχέση με τα μεθανογόνα. Η τοξικότητα του υδρόθειου εξαρτάται από το pH (Koster et al., 1986).

- Χλωριομένοι υδρογονάνθρακες

Οι χλωριομένοι υδρογονάνθρακες είναι ιδιαίτερα τοξικοί για τους μεθανογόνους μικροοργανισμούς. Κυρίως το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) είναι πολύ τοξικό ακόμη και σε ίχνη, καθώς έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη παρεμπόδιση του μεταβολισμού των μεθανογόνων βακτηρίων, όταν η συγκέντρωση του ξεπεράσει το 1 mg/L (Mignone, 2005).

- Αλατότητα και ανόργανα στοιχεία

Η αυξημένη αλατότητα στους αναερόβιους αντιδραστήρες δρα παρεμποδιστικά στη σωστή λειτουργία των μεθανογόνων βακτηρίων (Rinzema et al., 1988). Επίσης τα ανόργανα κατιόντα Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν παρεμπόδιση στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, όπως και φαίνεται στον πίνακα 3 (Mignone, 2005).

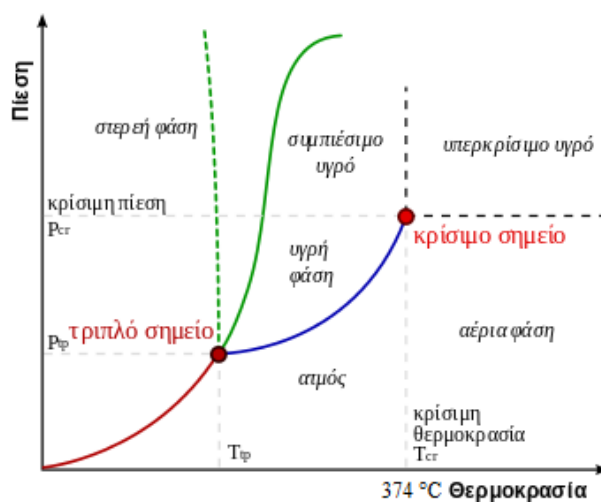
Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις ανόργανων συστατικών που δρουν παρεμποδιστικά στη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, (Kugelman & McCarty, 1965; Ostrem et al., 2004)

Κατιόν	Μέτρια Παρεμπόδιση	Ισχυρή Παρεμπόδιση
Na ⁺	3500-5500 mg/L	8000 mg/L
K ⁺	2500-4500 mg/L	12000 mg/L
Ca ²⁺	2500-4500 mg/L	8000 mg/L
Mg ²⁺	1000-1500 mg/L	3000 mg/L
Αέρια αμμωνία	1300-1500 mg/L	pH>7,4

2.2: Υδροθερμική επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μία μέθοδο επεξεργασίας η οποία δεν απαιτεί ραγδαία αποσυμπίεση και δε χρησιμοποιεί κανένα καταλύτη ή χημικό πρόσθετο, κάτι το οποίο την καθιστά μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο και με ελάχιστο κόστος (Kalderis et al., 2014).

Στην προεπεξεργασία με νερό το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται είναι της τάξης των 100-374 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, όπως παρουσιάζεται και στην εικόνα 3, το νερό βρίσκεται σε «υποκρίσιμες» συνθήκες, δηλαδή πάνω από το σημείο ζέσεως και κάτω από το κρίσιμο σημείο. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης, καθώς και αποδόμησης των σακχάρων ευνοούνται (Kalderis et al., 2014). Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 280 °C, το νερό μπορεί να λειτουργεί τόσο ως βάση όσο και ως οξύ, επειδή το ιοντικό του προϊόν μεγιστοποιείται. Επιπλέον, η διηλεκτρική σταθερά του νερού μειώνεται έτσι ώστε να ενεργεί περισσότερο σαν ένας μη πολικός διαλύτης (Yu et al., 2007).



Εικόνα 3: Διάγραμμα φάσεων νερού (Motamedimehr et al., 2018)

Κατά την ολοκλήρωση της υδροθερμικής επεξεργασίας παράγεται ένα σταθεροποιημένο στερεό υλικό, το hydrochar, το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερη υδροφοβικότητα από το αρχικό υλικό και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα. Επιπλέον, παράγεται ένα υγρό κλάσμα πλούσιο σε τοξικές ουσίες όπως φαινόλες, φουρφουράλες και τα παράγωγά τους. Το κλάσμα αυτό μπορεί να οδηγηθεί προς αναερόβια χώνευση με σκοπό την παραγωγή βιοαερίου (Reza et al., 2014).

Στόχος της υδροθερμικής επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων αποτελεί η διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης, η αύξηση της προσβασιμότητας της κυτταρίνης και η αποφυγή σχηματισμού παρεμποδιστών (Funke & Ziegler, 2010).

2.3: Προεπεξεργασία πλαστικών αποβλήτων

2.3.1: Φυσική επεξεργασία

Η φυσική προεπεξεργασία μπορεί να αυξήσει την προσιτή επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων και να μειώσει την κρυσταλλικότητα και τους βαθμούς πολυμερισμού των πλαστικών. Διαφορετικοί τύποι φυσικών διεργασιών όπως η άλεση (άλεση με σφυρί, κολλοειδής άλεση) και η ακτινοβολία (π.χ. με ακτίνες γ, δέσμη ηλεκτρονίων ή μικροκύματα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της ενζυματικής υδρόλυσης ή της βιοδιασπασιμότητας των υλικών.

2.3.1.1: Άλεση

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι άλεσης και η σωστή επιλογή εξαρτάται από το υλικό το οποίο υπόκειται σε επεξεργασία. Η άλεση με κολλοειδή μύλο είναι κατάλληλη για υλικά σε υγρή μορφή, ενώ ο σφυρόμυλος είναι κατάλληλος για ξηρά υλικά. Η άλεση με σφαιρόμυλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στις δύο περιπτώσεις (Singh & Heldman, 2001).

Η άλεση, στην περίπτωση των λιγνοκυτταρινούχων μαζών, μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία της ενζυματικής υδρόλυσης, καθώς μειώνει το μέγεθος των υλικών και μεταβάλλει τον βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού συμβάλλοντας στην ταχύτερη ενζυματική αποδόμηση αυτών, προς σχηματισμό αιθανόλης ή βιοαερίου (Song et al., 2000). Δυστυχώς, η μέθοδος αυτή απαιτεί υψηλή κατανάλωση ενέργειας, γεγονός που την καθιστά οικονομικά ασύμφορη για την εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα (Alvira et al., 2010).

2.3.1.2: Ακτινοβολία

Η ακτινοβολία με ακτίνες γ, δέσμες ηλεκτρονίων και μικροκύματα μπορεί να σπάσει τους χημικούς δεσμούς των μορίων. Για παράδειγμα, η ακτινοβολία με ακτίνες γ μπορεί να αυξήσει την ειδική επιφάνεια και να μειώσει τη κρυσταλλικότητα του υλικού, αλλά είναι μια πολύ ακριβή μέθοδος όταν πραγματοποιείται σε μεγάλη κλίμακα και δημιουργεί μεγάλες περιβαλλοντικές ανησυχίες. Η ακτινοβολία με μικροκύματα βρίσκει εφαρμογή σε πολλές μελέτες λόγω της υψηλής απόδοσης θέρμανσης και της εύκολης λειτουργίας από το χρήστη (Hu & Wen, 2008).

Κεφάλαιο 3: Υλικά και Μέθοδοι

3.1:Υλικά

3.1.1: Εμβόλιο

Ως εμβόλιο χρησιμοποιήθηκε ιλύς από τον μεσοφιλικό αναερόβιο χωνευτήρα της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων Χανίων. Αφού συλλέχθηκε από την εγκατάσταση, διατηρήθηκε στους 4 °C μέχρι την χρήση της για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Για τον χαρακτηρισμό του δείγματος έγινε προσδιορισμός του pH και των ολικών (TS) και πτητικών στερεών (VS). Το εμβόλιο θεωρήθηκε ότι είναι μικροβιολογικά επαρκές για την αποδόμηση των πλαστικών, που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό παραγωγής μεθανίου.

3.1.2: Πλαστικά απόβλητα θερμοκηπίου

Οι πλαστικές μεμβράνες κάλυψης και ο σπάγκος στηρίγματος φυτών προέρχονται από θερμοκήπια στην περιοχή Παλαιόχωρας του δήμου Καντάνου-Σελίνου. Τα πλαστικά τα οποία συλλέχθηκαν για τις ανάγκες των πειραμάτων, αποτελούσαν απόβλητα, καθώς ήταν ήδη χρησιμοποιημένα από τους καλλιεργητές και συνεπώς εκτεθειμένα στην ηλιακή ακτινοβολία UV.

Τη συλλογή των δύο υλικών, ακολούθησε ο χειρωνακτικός τεμαχισμός τους (με τη χρήση κοπιδιού) σε πολύ μικρό μέγεθος και η φύλαξη σε δοχεία για τη μετέπειτα χρήση τους στα πειράματα. Και για τα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση και προσδιορισμός των TS και VS.

3.1.3: Υπολείμματα καλλιέργειας τομάτας

Τα υπολείμματα καλλιέργειας που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των δοκιμών προέρχονται από τις ίδιες θερμοκηπιακές εγκαταστάσεις από τις οποίες συλλέχθηκαν και τα πλαστικά απόβλητα. Μετά τη συλλογή των υπολειμμάτων ακολούθησε ο διαχωρισμός των διαφορετικών τμημάτων του φυτού και στη συνέχεια ο μηχανικός τεμαχισμός και η φύλαξή τους στους -20 °C. Η αναλογία του μείγματος που προέκυψε αποτελούταν από 70% φύλλωμα και 30% βλαστό φυτού τομάτας. Το παραπάνω μείγμα χαρακτηρίστηκε ως προς τη στοιχειακή του σύνθεση TS και VS.

3.2: Μέθοδοι επεξεργασίας

3.2.1: Προεπεξεργασία υλικών με μικροκύματα

Σκοπό των δοκιμών αυτών αποτέλεσε ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών προεπεξεργασίας (θερμοκρασία και χρόνος προεπεξεργασίας) των δύο πλαστικών αποβλήτων πριν από την αναερόβια επεξεργασία τους. Μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας, τα δείγματα διαχωρίζονται με τη μέθοδο της διήθησης στο στερεό και υγρό κλάσμα για την περαιτέρω επεξεργασία τους.

Η προεπεξεργασία των δύο πλαστικών αποβλήτων πραγματοποιήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων Mars 6 (CEM) στους 150 °C με πίεση 6 bar για τέσσερις χρόνους (2,5 / 5 / 10 και 15 min). Για κάθε πειραματική συνθήκη πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές επαναλήψεις στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Κατόπιν εκτέλεσης πειραμάτων βελτιστοποίησης μέσω της διήθησης, επιλέχθηκε ως βέλτιστη τιμή τα 5 min. Σε κατάλληλα διαμορφωμένο δοχείο, προσθέτονταν 10 mL απιονισμένο νερό και 0,5 g υλικού.

3.2.2: Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου

Η σημαντικότερη παράμετρος, για τον σχεδιασμό ενός συστήματος αναερόβιας χώνευσης είναι η ικανότητα των μικροοργανισμών να παράγουν μεθάνιο από το στερεό υπόστρωμα που εισάγεται εντός του χωνευτήρα. Εάν το φορτίο του οργανικού υποστρώματος είναι πολύ χαμηλό, οι μικροοργανισμοί θα παρουσιάσουν χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα και θα παραχθούν πολύ μικρές ποσότητες βιοαερίου. Εάν το φορτίο είναι πολύ υψηλό, μπορεί να δημιουργηθούν περισσότερα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) από αυτά που μπορούν να καταναλώσουν οι οξικογόνοι μικροοργανισμοί, προκαλώντας έτσι πτώση της τιμής του pH (Yamamoto et al., 2006). Για την αξιολόγηση του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου (BMP) των υποστρωμάτων πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές σε συνθήκες διαλείποντος έργου, οι οποίες βασίζονται στις αρχές που περιγράφηκαν από τον Owen (1979).

Σε κωνικές φιάλες των 250 mL προστέθηκαν αρχικά, οι ενδεικτικές ποσότητες του εκάστοτε στερεού και υγρού κλάσματος (επεξεργασμένα και μη πλαστικά απόβλητα με υπερκείμενο υγρό και απιονισμένο νερό, αντίστοιχα). Έπειτα υπολογίστηκε ο όγκος του εμβολίου που πρέπει να προστεθεί στις φιάλες, ώστε η συγκέντρωση να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 15 g VS/L (Raposo et al., 2006). Οι βέλτιστες συνθήκες pH για την ανάπτυξη των μεθανογόνων μικροοργανισμών κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 6,7 με 7,4. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH, για τη ρύθμιση του pH στην περιοχή $7,8 \pm 0,05$.

Οι φιάλες σφραγίστηκαν με πώματα από καουτσούκ, στα οποία είχαν περαστεί νωρίτερα τρία σωληνάκια κατασκευασμένα από PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο). Το πρώτο επέτρεπε την λήψη υγρού δείγματος σε εβδομαδιαία βάση για την μέτρηση του pH, το δεύτερο ήταν σχεδιασμένο για την εκτόνωση του βιοαερίου, ενώ το τρίτο χρησιμοποιήθηκε για την διοχέτευση του N₂ σε πίεση 20 mbar για 2 min, ώστε να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα εντός της φιάλης. Η αναερόβια επεξεργασία ξεκίνησε με την εισαγωγή των αντιδραστήρων μέσα σε επωαστήρα με σταθερή θερμοκρασία στους 35 °C.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν τυφλές δοκιμές, που περιείχαν 28 mL απιονισμένου νερού και 98 mL ιλύος. Σκοπός της χρήσης αυτών των φιαλών είναι να εκτιμηθεί η ποσότητα του μεθανίου που παράγεται μόνο από το εμβόλιο.

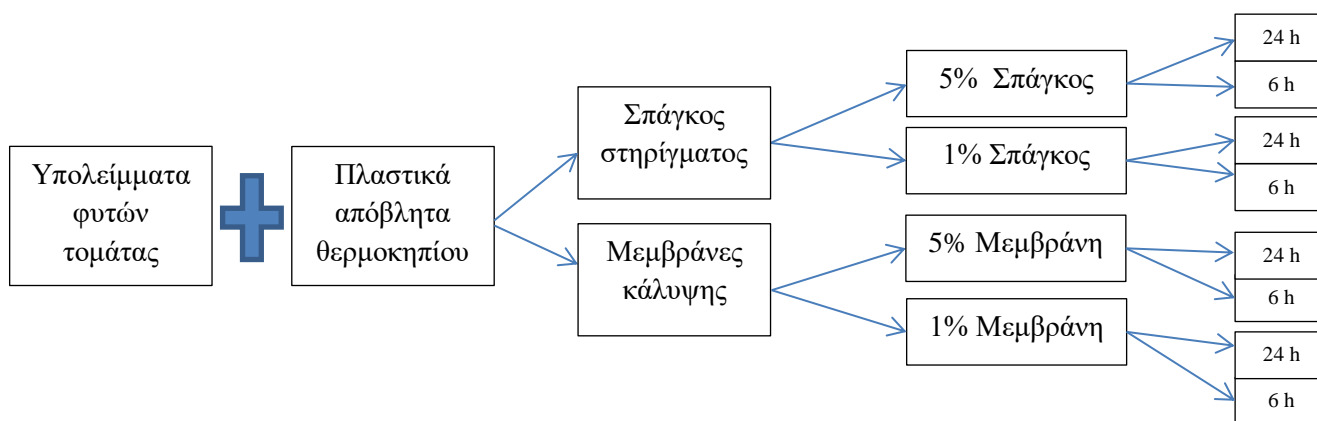
Πίνακας 4: Κωδικοποίηση δειγμάτων κατά τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης

Κωδικός	Τύπος δείγματος
B	Τυφλό δείγμα
MW	Υλικό προεπεξεργασμένο σε φούρνο μικροκυμάτων
PP	Πολυπροπυλένιο μη επεξεργασμένο
PE	Πολυαιθυλένιο μη επεξεργασμένο
PPMW	Πολυπροπυλένιο από MW
PEMW	Πολυαιθυλένιο από MW

3.2.3: Υδροθερμική επεξεργασία

Στα πλαίσια του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν τρεις σπειρωτοί αντιδραστήρες από χάλυβα των 25 mL που σφραγίζονταν αεροστεγώς. Το υλικό που εισαγόταν σε κάθε αντιδραστήρα είχε μάζα περίπου 25 g και αποτελούνταν από ένα μείγμα υπολειμμάτων φυτού τομάτας και πλαστικών αποβλήτων θερμοκηπίου. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας αναπτύσσονται υψηλές πιέσεις με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η εξασφάλιση κενού χώρου (περίπου 5 mL) πριν από τη σφράγιση του αντιδραστήρα, έτσι ώστε να ελέγχεται η πίεση από την ισορροπία ατμού/υγρού.

Για την καλύτερη μελέτη των δύο πλαστικών (PP και PE) δημιουργήθηκαν μείγματα με τρεις διαφορετικές συστάσεις σε βάση νωπής μάζας: α) πάστα με 10% πλαστικό, β) πάστα με 5% πλαστικό και γ) πάστα με 1% πλαστικό και με δυο διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο φούρνο, τις 6 και 24 h. Για κάθε πείραμα (διαφορετικού υλικού, σύστασης και διάρκειας) έγιναν τρεις επαναλήψεις. Τα μείγματα με ποσοστό 10% δεν μελετήθηκαν περαιτέρω, καθώς κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας, λόγω μεγάλης περιεκτικότητας σε πλαστικό, δημιουργούνταν συσσωματώματα, των οποίων η επεξεργασία δεν ήταν εφικτή.



Εικόνα 4: Πειραματικός σχεδιασμός επεξεργασίας πλαστικών μέσω υδροθερμικής επεξεργασίας

Οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 250 °C. Μηδενικός χρόνος θεωρείται όταν οι αντιδραστήρες εισαχθούν στο φούρνο.

Στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου οι αντιδραστήρες αφαιρούνταν από το φούρνο και τοποθετούνταν σε παγόλουτρο, για την ακαριαία παύση των αντιδράσεων. Το στερεό προϊόν (hydrochar) ανακτήθηκε με διήθηση, αφού πρώτα πλύθηκε με 60 mL απιονισμένο νερό. Έπειτα οδηγήθηκε για ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες. Στο διήθημα που προέκυπτε κατά την παραπάνω διαδικασία, πραγματοποιούνταν μέτρηση pH.

3.3: Αναλυτικές μέθοδοι

3.3.1: Ολικά στερεά και Πτητικά στερεά

Ο προσδιορισμός των TS και των VS στηρίζεται στην εφαρμογή της μεθόδου που περιγράφεται στο Standard Methods for Examination of Water and Wastewater του Αμερικανικού Οργανισμού Δημόσιας Υγείας (APHA, 1997).

Για τον προσδιορισμό των TS τα δείγματα ζυγίστηκαν σε χωνευτήρια και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο για ξήρανση στους 100 °C για 24 ώρες. Την επόμενη ημέρα, τα δείγματα αφαιρούνται από το φούρνο και αφού φθάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίζονται ξανά. Τελικά, η τιμή των TS προσδιορίστηκε από τη διαφορά μάζας των χωνευτηρίων πριν και μετά την ξήρανση.

Για τον προσδιορισμό των VS, ποσότητα των δειγμάτων που είχαν ξηρανθεί, ζυγίστηκε σε χωνευτήρια και τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 550 °C για 3 ώρες. Μετά την πάροδο αυτής της χρονικής περιόδου, τα χωνευτήρια τοποθετούνται στον αφυγραντήρα μέχρι να φθάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζονται. Από τη διαφορά αρχικής και τελικής μάζας των χωνευτηρίων υπολογίστηκαν τα πτητικά στερεά.

3.3.2: pH

Για τη μέτρηση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φορητή συσκευή pH-μετρου (Crison PH 25) στην οποία ελάμβανε χώρα τακτική βαθμονόμηση. Η μέτρηση της τιμής του pH του δείγματος γινόταν αμέσως μετά τη συλλογή (Crison, 2010). Πριν και μετά από κάθε μέτρηση, το ηλεκτρόδιο ξεπλένονταν με απιονισμένο νερό και σκουπίζονταν με απορροφητικό χαρτί.

3.3.3: Στοιχειακή ανάλυση

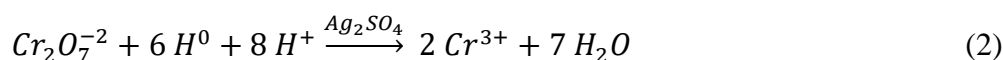
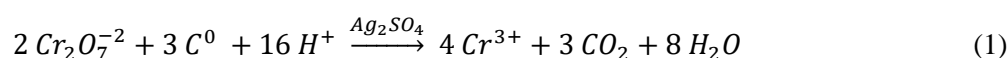
Η στοιχειακή ανάλυση είναι μία μέθοδος κατά την οποία προσδιορίζεται άμεσα η ποσότητα του άνθρακα (C), του αζώτου (N), του υδρογόνου (H) και του θείου (S) ενός δείγματος, ενώ ο προσδιορισμός της ποσότητας του οξυγόνου (O) γίνεται έμμεσα.

Κατά τη μέθοδο αυτή, τα ξηρά εξεταζόμενα υλικά λειοτριβούνται και στη συνέχεια μικρή ποσότητα αυτών τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψουλα κασσίτερου, η οποία συμπιέζεται με τη χρήση λαβίδων. Έπειτα η κάψουλα ζυγίζεται ξανά και τοποθετείται στο δειγματοφορέα για την πραγματοποίηση της ανάλυσης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε στοιχειακό αναλυτής μοντέλου Euro Vector, Elemental Analysis CHNS-O. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας άνθρακα στα εξεταζόμενα υλικά, επιλέχθηκε η Παρασκευή δειγμάτων με μάζα που κυμαίνονταν από 400-500 μg. Κατά την ολοκλήρωση της ανάλυσης, τα αποτελέσματα επεξεργάζονται και δίνονται οι περιεκτικότητες των στοιχείων σε ποσοστό επί ξηρού βάρους.

Η στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στα αρχικά προεπεξεργασμένα ξηραμένα πλαστικά υλικά και στα ξηραμένα δείγματα που προέκυψαν από την υδροθερμική επεξεργασία.

3.3.4: Προσδιορισμός sCOD

COD (Chemical Oxygen Demand) νοείται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO₂ και H₂O, με τη χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων. Η αντίδραση οξείδωσης του οργανικού υλικού από τα διχρωμικά ιόντα περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:



Οι αναλύσεις για τη μέτρηση του sCOD πραγματοποιούνταν σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο APHA 5220 D (κλειστής αναρροής, μέθοδος της τιτλοδότησης). Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την οξείδωση των αλειφατικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης ο θειικός άργυρος (Ag_2SO_4), ενώ ως οξειδωτικό μέσο επιλέχθηκε το διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

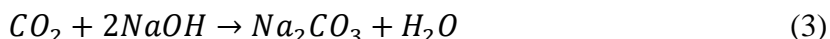
Σε δοκιμαστικούς σωλήνες με βιδωτά καπάκια αναμιγνύονταν 2,5 mL από κάθε δείγμα, αφού πρώτα προηγούνταν η απαιτούμενη αραίωση για το καθένα, με 1,5 mL διαλύματος διχρωμικού καλίου (potassium dichromate, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) και 3,5 mL διαλύματος θειικού αργύρου (silver sulfate, Ag_2SO_4), τοποθετώντας τα σε κεκλιμένη θέση για να μην ανακατευτούν οι ουσίες. Στην περίπτωση του τυφλού δείγματος προστέθηκαν 2,5 mL απιονισμένου νερού αντί της ίδιας ποσότητας του δείγματος. Αφού ανακινήθηκαν καλά οι δοκιμαστικοί σωλήνες, τοποθετήθηκαν στον θερμοαντιδραστήρα στους 148 °C για 2 ώρες για την οξείδωση των δειγμάτων.

Ακολούθως, δημιουργήθηκε ένα πρότυπο διάλυμα σιδηρούχου θειικού αμμωνίου (FAS) 0.1 M, διαλύοντας 3.92 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε 2 mL διάλυμα πυκνού θειικού οξέος H_2SO_4 96% και συμπληρώνοντας με απιονισμένο νερό μέχρι τα 100 mL. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του FAS, γίνεται τιτλοδότηση διαλύματος που αποτελείται από 5 mL διχρωμικού καλίου σε 10 mL απιονισμένου νερού και δύο σταγόνες δείκτη φεροΐνης.

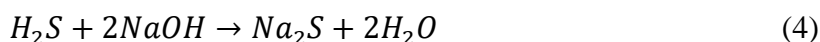
Κατά την ολοκλήρωση της οξείδωσης, τα δείγματα αφέθηκαν να επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου και ξεκίνησε η διαδικασία τιτλοδότησης. Σε κάθε ποτήρι ζέσεως που περιείχε δείγμα, προστέθηκαν δύο σταγόνες δείκτη φεροΐνης και ένα μαγνητάκι για την ανάδευση, κατόπιν τοποθέτηση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Το τελικό σημείο της τιτλοδότησης λάμβανε χώρα με την παρατήρηση της απότομης αλλαγής του χρώματος του δείκτη από μπλε-πράσινο σε πορτοκαλί-καφέ.

3.3.5: Παραγωγή Μεθανίου

Για τον προσδιορισμό του παραγόμενου μεθανίου στον αναερόβιο αντιδραστήρα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH συγκέντρωσης μεγαλύτερης του 2 M. Κατά τη διαδικασία της μέτρησης, το βιοαέριο διοχετευόταν σε φιάλη που περιείχε το διάλυμα, ώστε να εξουδετερωθεί το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το υδρόθειο (H_2S) και να μετρηθεί ο εναπομένον όγκος αερίου που αντιστοιχεί στο μεθάνιο (Sawyer et al., 1994). Η εξουδετέρωση του CO_2 με το υδροξείδιο του νατρίου πραγματοποιείται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Αντίστοιχα, η εξουδετέρωση του H_2S μέσα στο διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι μετρήσεις λαμβάνονταν καθημερινά την πρώτη εβδομάδα της επώασης, και εν συνεχεία κάθε δύο ημέρες. Για να συνεχίσουν να επικρατούν οι συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μέτρησης του μεθανίου, οι αντιδραστήρες τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 35 °C. Για την ογκομέτρηση του μεθανίου χρησιμοποιούνταν ογκομετρικοί κύλινδροι 100 mL, στους οποίους κατέληγε το διάλυμα NaOH.

3.3.6: Θερμογόνος Δύναμη

Η θερμογόνος δύναμη ενός δείγματος ορίζεται ως το ποσό της θερμότητας που παράγεται κατά την στοιχειομετρική καύση του δείγματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον προσδιορισμό της θερμογόνου δύναμης των προεπεξεργασμένων πλαστικών αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε αυτόματο θερμιδόμετρο της LECO AC-350.

Ποσότητα δείγματος, περίπου 1 g, τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα (κάψα), τον οποίο διαπερνά ένα λεπτό σύρμα βολφραμίου, που χρησιμοποιείται για την ανάφλεξή του. Η κάψα με το δείγμα τοποθετείται σε μία οβίδα υψηλής ανθεκτικότητας, σε πίεση 440 psi και σε ατμόσφαιρα καθαρού O₂. Η οβίδα περιβάλλεται από νερό, του οποίου η θερμοκρασία μετράται με ένα ηλεκτρονικό θερμόμετρο.

Η ανταλλαγή μερικής ενέργειας μεταξύ του εξωτερικού περιβάλλοντος και του νερού που περιβάλλει την οβίδα μετράται μέσω της αλλαγής της θερμοκρασίας του νερού, πριν και μετά την καύση του δείγματος. Ένας μικροεπεξεργαστής ελέγχει τη θερμοκρασία του νερού για οχτώ λεπτά. Τα αποτελέσματα διορθώνονται σύμφωνα με την θερμοκρασιακή μεταβολή του νερού και το μήκος του καμένου σύρματος.

3.3.7: Ανάλυση ινών

Η μέθοδος Van Soest αποσκοπεί στον προσδιορισμό τριών κλασμάτων (NDF, ADF και ADL) των συστατικών των κυτταρικών τοιχωμάτων, απομακρύνοντας με κατάλληλα διαλύματα το κυτταρικό περιεχόμενο.

Το NDF (Neutral Detergent Fiber) κλάσμα αντιπροσωπεύει τα λιγότερο διασπώμενα κλάσματα των εξεταζόμενων υλικών και αποτελείται από τη λιγνίνη, την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες.

Σύμφωνα με τη μέθοδο του Fernández-Cegri (2012), το εξεταζόμενο ξηραμένο δείγμα μάζας 1 g περίπου, οδηγείται προς βρασμό με αναρροή για 60 λεπτά μαζί με 1 g Na₂SO₃ (για τη διάσπαση των πρωτεϊνών), 200 mL α-αμυλάσης (για τη διάσπαση του αμύλου) και 100 mL ουδέτερου διαλύματος απορρυπαντικού (NDF). Με το πέρας της μίας ώρας, διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό κλάσμα με διήθηση και στη συνέχεια ξεπλένεται το στερεό υπόλειμμα με 100 mL καυτού απιονισμένου νερού και 50 mL ακετόνης. Έπειτα, τοποθετείτε το φίλτρο για ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά την πάροδο αυτής της χρονικής περιόδου, το φίλτρο τοποθετείται στον αφυγραντήρα μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζεται.

Το ADF (Acid Detergent Fiber) κλάσμα είναι το μη διαλυτό μέρος του δείγματος και αποτελείται κατά κύριο λόγο από την κυτταρίνη, τη λιγνίνη και το διοξείδιο του πυριτίου.

Το εξεταζόμενο ξηραμένο δείγμα μάζας 1 g περίπου, οδηγείται προς βρασμό με αναρροή για 60 λεπτά μαζί με 100 mL όξινου διαλύματος απορρυπαντικού (ADF). Με το πέρας της μίας ώρας, διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό κλάσμα με διήθηση και στη συνέχεια ξεπλένεται το στερεό υπόλειμμα με 100 mL καυτό απιονισμένο νερό και 50 mL ακετόνης. Έπειτα, τοποθετείτε το φίλτρο για ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά την πάροδο αυτής της χρονικής περιόδου, το φίλτρο τοποθετείται στον αφυγραντήρα μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζεται.

Το ADF διαφέρει από το NDF στο ότι το δεύτερο περιέχει όλη την ημικυτταρίνη του δείγματος και ελάχιστο ποσό πρωτεΐνης. Επομένως, η διαφορά μεταξύ του κλάσματος NDF και ADF εκφράζει το ποσοστό της ημικυτταρίνης.

Το ADL (Acid Detergent Lignin) βασίζεται στη διαλυτοποίηση, μέσω 72% θεικού οξέος, της κυτταρίνης που απομένει μετά τη διαδικασία προσδιορισμού του ADF του δείγματος. Το μη διαλυτό μέρος του δείγματος αποτελείται από: λιγνίνη, κουτίνη και ανόργανα άλατα (κυρίως SiO_2).

Στο δείγμα που προκύπτει μετά το ADF, προστίθενται 25 mL θεικού οξέος 72% και έπειτα αφήνεται το οξύ να δράσει επί του υπολείμματος για 3 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ανακατεύοντας ελαφρά. Με το πέρας των 3 ωρών, διαχωρίζεται το υγρό από το στερεό κλάσμα με διήθηση και στη συνέχεια ξεπλένεται το στερεό υπόλειμμα με 100 mL απιονισμένο νερό. Έπειτα, τοποθετείται το φίλτρο για ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά την πάροδο αυτής της χρονικής περιόδου, το φίλτρο τοποθετείται στον αφυγραντήρα μέχρι να φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζεται.

3.3.8: Ανάλυση FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)

Το FTIR είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που χρησιμοποιεί το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα μεσαίας υπέρυθρης ακτινοβολίας, το οποίο ορίζεται από τα μήκη κύματος μεταξύ 2500 και 25000 nm.

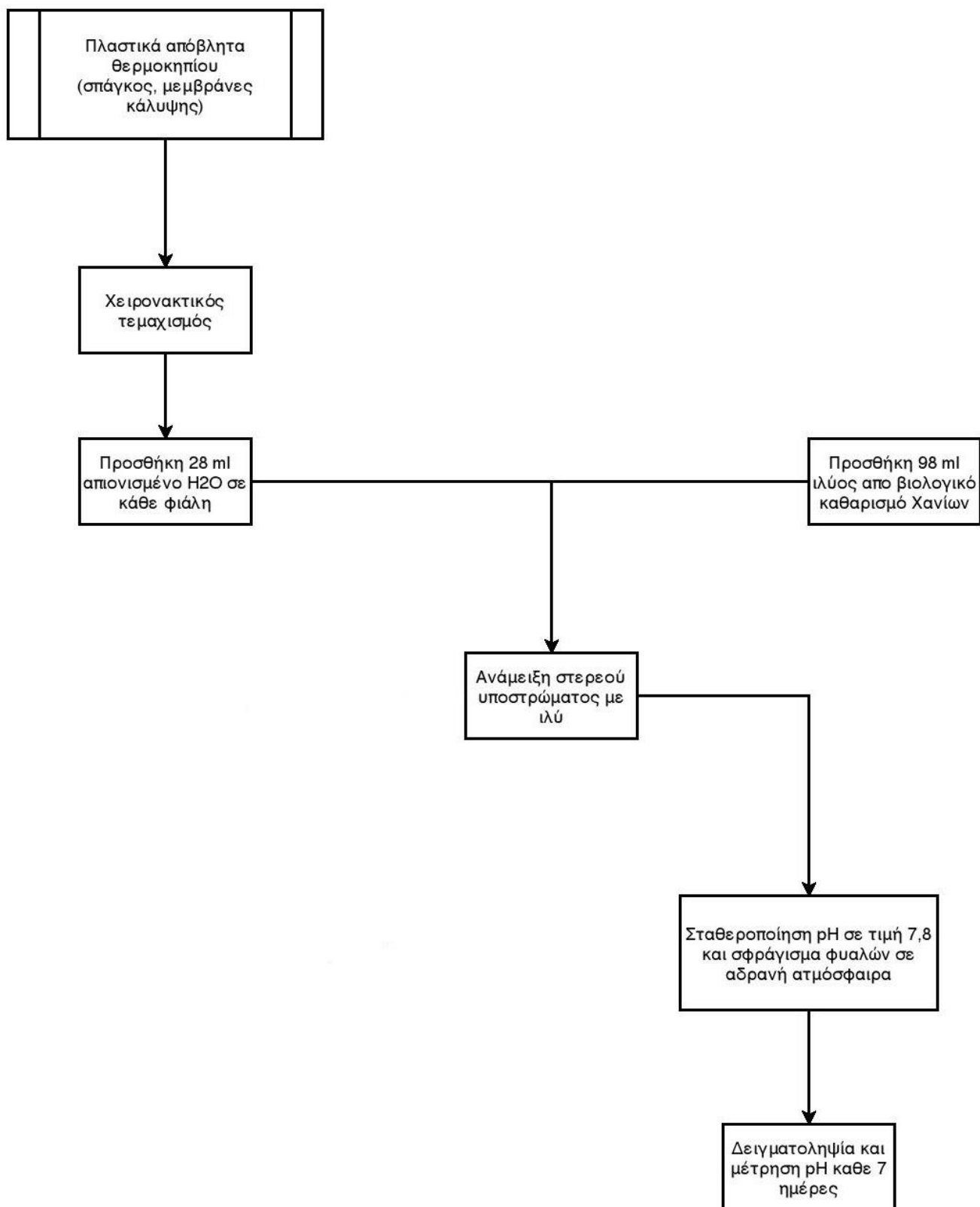
Η ανάλυση αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα, εκείνες τις συχνότητες, τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα επιτρέψουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφούμενη (absorbed) ή η διερχόμενη (transmitted) ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική των δεσμών που την προκαλούν.

Ένα διάγραμμα FTIR λοιπόν, είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός στοιχείου και αφ' ετέρου για τους χαρακτηριστικούς δεσμούς στο κρυσταλλικό πλέγμα του.

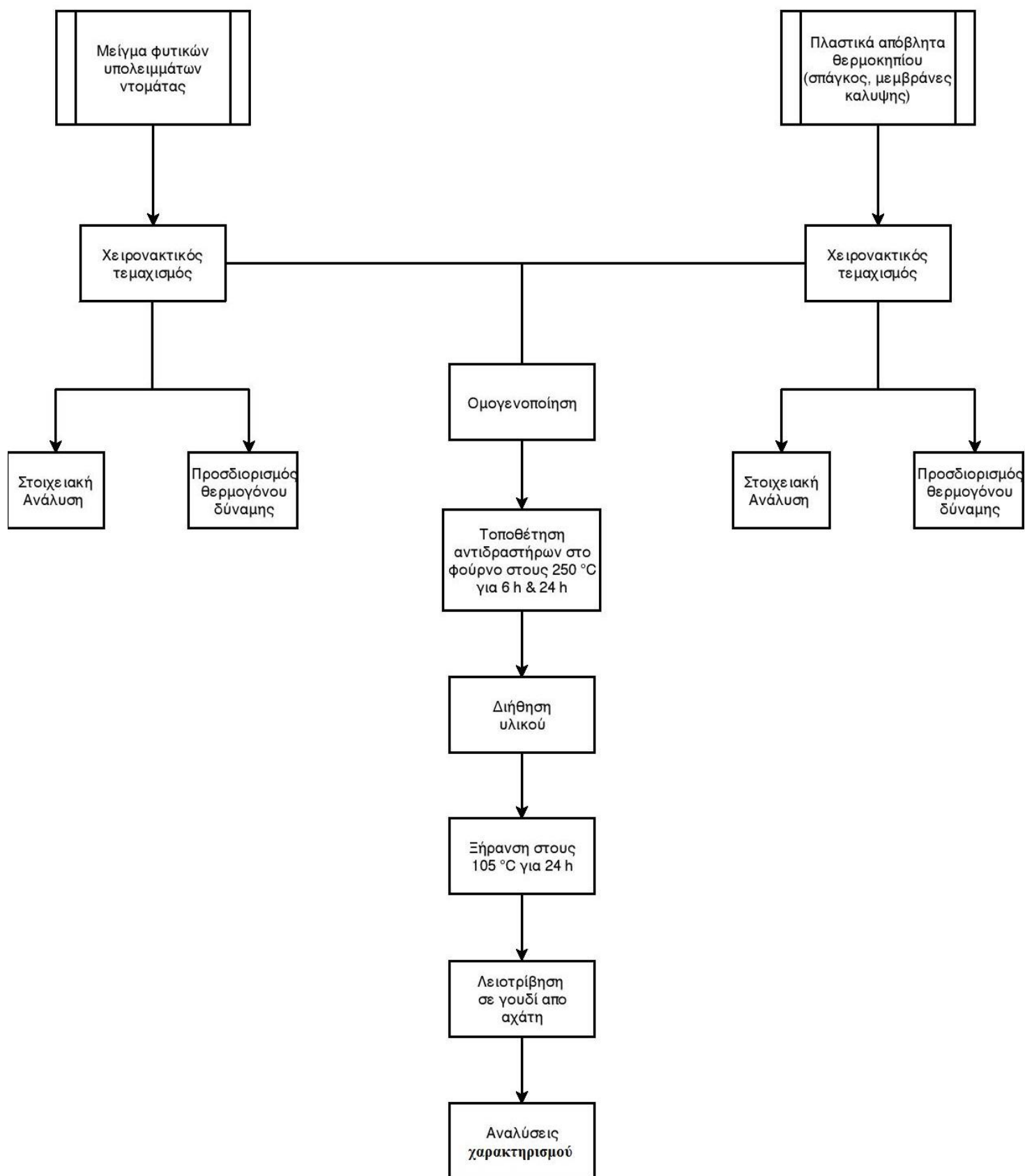
Για την ανάλυση παρασκευάστηκαν δοκίμια (παστίλιες), με ανάμειξη κονιοποιημένου ξηραμένου δείγματος (hydrochar) 0,0010 g και 0,1000 g KBr εφαρμόζοντας πίεση (8 t/cm^2) σε κατάλληλη πρέσα. Οι παστίλιες αυτές έπειτα τοποθετούνται στο δειγματοφόρο και ακολουθεί η σάρωση ώστε να ληφθεί το φάσμα σε μήκη κύματος από 400-4000 cm^{-1} . Μέσω των κορυφών που αποτυπώνονται στο διάγραμμα γίνεται καταγραφή όλων των χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών και με τη βοήθεια βιβλιοθηκών (πινάκων) ελέγχεται το φάσμα IR ώστε να βρεθούν οι δονήσεις τάσεις των παραπάνω δεσμών (Shimadzu, 2018).

3.4: Πειραματική διαδικασία

Οι παραπάνω αναλυτικές μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής χημικής σύστασης των δειγμάτων που προέκυπταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Στην εικόνα 6 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής, η ροή δηλαδή της συνολικής διαδικασίας εκτέλεσης των πειραμάτων της αναερόβιας χώνευσης, ενώ αντίστοιχα στην εικόνα 7 περιγράφεται η πειραματική διαδικασία της υδροθερμικής επεξεργασίας.



Εικόνα 5: Διάγραμμα ροής πειραματικής δοκιμών BMP



Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής πειραματικής παραγωγής hydrochar

Κεφάλαιο 4: Επεξεργασία Δεδομένων

4.1: Ολικά στερεά και Πτητικά στερεά

Η ποσοστιαία περιεκτικότητα στερεών στα απόβλητα υπολογίστηκε με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$TS \% = \frac{A-B}{C-B} * 100 \quad (5)$$

$$VS \% = \frac{A-D}{C-B} * 100 \quad (6)$$

Όπου:

TS= Ολικά στερεά (%)

VS= Πτητικά στερεά (%)

A= Μάζα αποξηραμένου υπολείμματος + χωνευτηρίου (g)

B= Μάζα χωνευτηρίου (g)

C= Μάζα νωπού δείγματος + χωνευτηρίου (g)

D= Μάζα υπολείμματος + χωνευτηρίου μετά την αποτέφρωση (g)

4.2: Υπολογισμός sCOD

Σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο, η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε (FAS) υπολογίστηκε από την ακόλουθη εξίσωση:

$$M_{FAS} = \frac{V \text{ διαλύματος τιτλοδότησης (mL)} * 0.1}{V_{FAS}} \quad (7)$$

Όπου:

M_{FAS}= Συγκέντρωση πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε (M)

V_{FAS}= Όγκος πρότυπου διαλύματος που καταναλώθηκε (mL)

Η τιμή του sCOD (mg O₂/L) υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$COD = \frac{(A-B) \cdot M \cdot 8000}{mL \text{ δείγματος}} \quad (8)$$

Όπου:

A= όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το τυφλό δείγμα (mL)

B= όγκος του FAS που καταναλώθηκε για το δείγμα (mL)

M= συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος FAS (M)

και ο αριθμός 8000 είναι το χιλιοστοϊσοδύναμο βάρους του οξυγόνου * 1000 mL/L

4.3: Ειδική απόδοση παραγωγής μεθανίου

Η ειδική απόδοση του μεθανίου υπολογίζεται αφαιρώντας από την συνολική παραγωγή μεθανίου κάθε δοκιμής, την συνολική παραγωγή μεθανίου του εμβολίου.

$$SMY = \frac{V_{\text{δείγματος}} - V_{\text{εμβολίου}}}{VS_{\text{προστιθέμενα}}} \quad (9)$$

Όπου:

V_{δείγματος}= Αθροιστική παραγωγή μεθανίου του δείγματος (mL)

V_{εμβολίου}= Αθροιστική παραγωγή μεθανίου του εμβολίου (mL)

VS_{προστιθέμενα}= Μάζα των πτητικών στερεών που εισάχθηκε αρχικά στις φιάλες

Επειδή η εκτόνωση του παραγόμενου βιοαερίου έγινε στους 35 °C, ήταν απαραίτητη η μετατροπή στις πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (0 °C και 1 atm). Για την αναγωγή αυτή χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 10:

$$SMY_{STP} = \frac{P}{T} * \frac{T_{STP}}{P_{STP}} * SMY \quad (10)$$

Όπου:

SMY= Ειδική απόδοση του μεθανίου (mL CH₄ /g VS προστιθέμενα)

P= Πειραματική πίεση (101325 Pa)

T= Πειραματική θερμοκρασία (308,15 K)

P_{STP}= Πίεση σε πρότυπες συνθήκες (100000 Pa)

T_{STP}= Θερμοκρασία σε πρότυπες συνθήκες (273,15 K)

4.4:Θεωρητικός υπολογισμός θερμογόνου δύναμης

Η θερμογόνος δύναμη ορίζεται ως η θερμότητα που εκλύεται όταν ένα δείγμα καίγεται πλήρως. Ένα ποσοστό της μάζας του υλικού παραμένει ως αδρανές υπόλειμμα (τέφρα). Διακρίνεται σε Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη (HHV) και σε Κατώτερη Θερμογόνο Δύναμη (LHV).

Η HHV ορίζεται ως το ποσό της θερμότητας που απελευθερώνεται από την ολική καύση ενός ζυγισμένου δείγματος σε ένα θερμιδόμετρο, όταν τα προϊόντα της καύσης βρίσκονται σε υγρή κατάσταση (Kalderis et al., 2014).

Αν όμως, υποθέσουμε ότι στα προϊόντα της καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση, δηλαδή σε μορφή ατμών, τότε αναφερόμαστε στην LHV. Η LHV συνεπώς αντιπροσωπεύει την ενέργεια που μπορεί πραγματικά να ληφθεί από την καύση των δειγμάτων.

Ο εμπειρικός τύπος για τον υπολογισμό της ανώτερης θερμογόνου δύναμης είναι ο εξής:

$$HHV_{predicted} = 0.3491 C + 1.1783 H + 0.1005 S - 0.1034 O - 0.0015 N - 0.0211 A \quad (11)$$

Όπου:

HHV: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg)

(C), (H), (O), (N), (S), (A) και είναι: η επί τοις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητα του δείγματος άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και τέφρας αντίστοιχα (Kalderis et al., 2014).

Το ποσοστό οξυγόνου (επί ξηρού δείγματος) προσδιορίζεται από τη διαφορά των C, H, N, S συμπεριλαμβανομένου του ποσοστού τέφρας (επί ξηρού δείγματος) από το 100, όπως φαίνεται από τη σχέση:

$$O\% = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%Τέφρα) \quad (12)$$

Η σχέση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι στο δείγμα είτε δεν περιέχονται ποσότητες άλλων στοιχείων, είτε οι ποσότητες αυτές είναι αμελητέες.

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη προσδιορίζεται σύμφωνα με την επόμενη σχέση (Rhyner et al., 1995):

$$LHV = HHV - 0.0244 (W + 9H) \quad (13)$$

Όπου:

LHV: η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (MJ/kg),

HHV: η ανώτερη θερμογόνος δύναμη,

W: η επί τοις εκατό μάζα της υγρασίας

H: η επί τοις εκατό μάζα του υδρογόνου επί ξηρού

4.5: Προσδιορισμός NDF, ADF και ADL

Σύμφωνα με την μέθοδο Van Soest ο προσδιορισμός των τριών κλασμάτων (NDF, ADF και ADL) των συστατικών των κυτταρικών τοιχωμάτων γίνεται με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\%NDF = \frac{(\text{μάζα φίλτρου} + \text{μάζα υπολείμματος}) - \text{μάζα φίλτρου}}{\text{μάζα αρχικού δείγματος}} \quad (14)$$

$$\%ADF = \frac{(\text{μάζα φίλτρου} + \text{μάζα υπολείμματος}) - \text{μάζα φίλτρου}}{\text{μάζα αρχικού δείγματος}} \quad (15)$$

$$\%ADL = \frac{(\text{μάζα φίλτρου} + \text{μάζα υπολείμματος}) - \text{μάζα φίλτρου}}{\text{μάζα ADF}} * \% ADF \quad (16)$$

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

5.1: Χαρακτηρισμός υλικών

Στη παρούσα εργασία, όπως ήδη έγινε αναφορά, διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητα δύο μεθόδων επεξεργασίας των πλαστικών αποβλήτων που προκύπτουν από θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Πιο συγκεκριμένα, η επίδραση της αναερόβιας χώνευσης και της υδροθερμικής επεξεργασίας στην αποδόμηση του σπάγκου τυλίγματος φυτών και των μεμβρανών κάλυψης.

Τα χαρακτηριστικά των δύο προαναφερθέντων υλικών, της αιωρούμενης μικροβιακής μάζας (εμβόλιο) και των υπολείμματος φυτών τομάτας που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραματικών δοκιμών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Το εμβόλιο χαρακτηρίζεται από χαμηλή συγκέντρωση στερεών TS και VS, έναν λόγο $VS/TS = 0,70$, ενώ το pH κυμαίνεται στην ουδέτερη περιοχή, με αποτέλεσμα να ανήκει στο εύρος των βέλτιστων τιμών για την ομαλή διεξαγωγή των μεταβολικών δραστηριοτήτων των μεθανιογενών βακτηρίων (Mao et al., 2015). Όπως προκύπτει από τον πίνακα 5, τα υπολείμματα φυτού τομάτας παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά υγρασίας σε αντίθεση με τα πλαστικά των οποίων το ποσοστό υγρασίας είναι ιδιαίτερα χαμηλό.

Τα δείγματα πλαστικών καταδεικνύουν υψηλά ποσοστά περιεκτικότητας σε άνθρακα, της τάξης του 85%, ενώ τα υπολείμματα καλλιέργειας τομάτας κυμαίνονται κοντά στο 30%. Αντίστοιχη διαφοροποίηση παρουσιάζεται και στην τιμή της θερμογόνου δύναμης η οποία στα φυτικά υπολείμματα ανέρχεται μόλις τα 13 MJ/kg, ενώ για τα δύο πλαστικά κυμαίνεται στα 46 MJ/kg.

Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός υποστρωμάτων

Παράμετρος	Ιλύς	Υπολείμματα				PPMW	PEMW
		φυτού τομάτας	PP	PE			
TS (%)	2,29	10,8	99,77	99,76			
VS (%)	1,61	9,39	99,60	96,5			
VS/TS	0,70	0,87	0,99	0,97			
pH	7,08	-	-	-			
sCOD			-	-	774,19	572,9	
Στοιχειακή ανάλυση (ξ,δ)							
C (%)		31,40	87,65	83,35			
H (%)		6,15	13,42	15,08			
N (%)		2,55	<DL	0,12			
O (%)		46,90	0,00	1,45			
H/C		2,35	1,84	2,17			
O/C		1,12	0,00	0,01			
Μη διαλυτές ίνες (ξ,δ)							
NDF (%)		27	-	-			
ADF (%)		21	-	-			
ADL(%)		11	-	-			
Θερμογόνος δύναμη							
HHV (MJ/kg)		13,08	46,42	46,72			

*DL: Detection limit (όριο ανίχνευσης)

Όσον αφορά την ανάλυση των μη διαλυτών ινών, σύμφωνα με τον Van Soest (1991), από τις τιμές του πίνακα 5, προκύπτει ότι τα υπολείμματα τομάτας είναι πλούσια σε μη διαλυτές ίνες κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, καθώς είναι γνωστό πως τα πιο σκληρά μέρη λαχανικών και φρούτων είναι πλούσια σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη.

5.2: Δοκιμές βιοχημικού δυναμικού μεθανίου

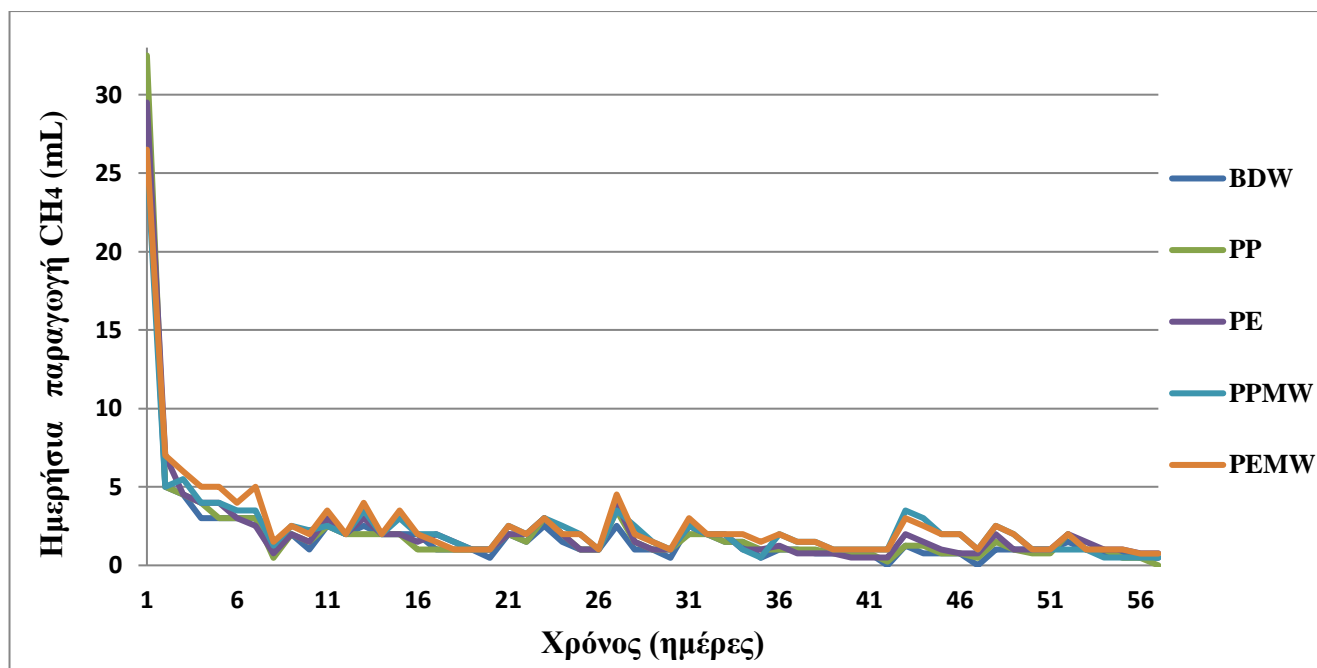
Κατά την εκτέλεση βιοχημικών δοκιμών γίνεται αξιολόγηση της αναερόβιας βιοαποδομησιμότητας της πρώτης ύλης (Owen et al., 1979). Η ικανότητα βιομετατροπής, εξετάζεται με την παρακολούθηση της αθροιστικής παραγωγής μεθανίου από το δείγμα, το οποίο επωάζεται αναερόβια σε ένα καθορισμένο θρεπτικό μέσο, το εμβόλιο (Wu-Haan, 2008). Η ποσότητα μεθανίου που παράγεται, αυξάνεται όταν οι κατάλληλες ομάδες μικροοργανισμών και ενζύμων βρίσκονται στο εμβόλιο και σε επαρκείς συγκεντρώσεις (Labatut et al., 2011).

5.2.1: Παραγωγή μεθανίου

Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η ημερήσια παραγωγή μεθανίου των εξεταζόμενων υποστρωμάτων συναρτήσει του χρόνου. Κατά την πρώτη μέρα της επώασης παρατηρείται μεγάλη παραγωγή μεθανίου λόγω της ύπαρξης άμεσα βιοαποδομήσου οργανικού υλικού και της παρουσίας υψηλού περιεχομένου μεθανιογόνων βακτηρίων (Aragaw et al., 2013). Έπειτα ακολουθεί η λανθάνουσα φάση ανάπτυξης, καθώς είναι απαραίτητο να παρέλθει ένα μικρό χρονικό διάστημα έτσι ώστε οι μικροοργανισμοί να προσαρμοστούν στις καινούργιες συνθήκες και να αρχίσουν να αναπτύσσονται.

Την πέμπτη μέρα παρατηρείται μια μικρή αύξηση παραγωγής μεθανίου, κάτι το οποίο σημαίνει πως οι μικροοργανισμοί έχουν αρχίσει όχι μόνο να προσαρμόζονται αλλά και πιθανότατα να αποδομούν υπόστρωμα. Στη φάση αυτή τα υποστρώματα PEMW και PPMW παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου (5 και 4 mL, αντίστοιχα), ενώ τα υποστρώματα PE και PP εμφανίζουν μικρότερες τιμές (4 και 3 mL, αντίστοιχα).

Μετά την πέμπτη μέρα και μέχρι τη λήξη των δοκιμών παρατηρούνται αρκετές διακυμάνσεις στην παραγωγή μεθανίου σε όλους τους αντιδραστήρες, καταλήγοντας σε σύγκλιση τιμών στο τέλος των δοκιμών.

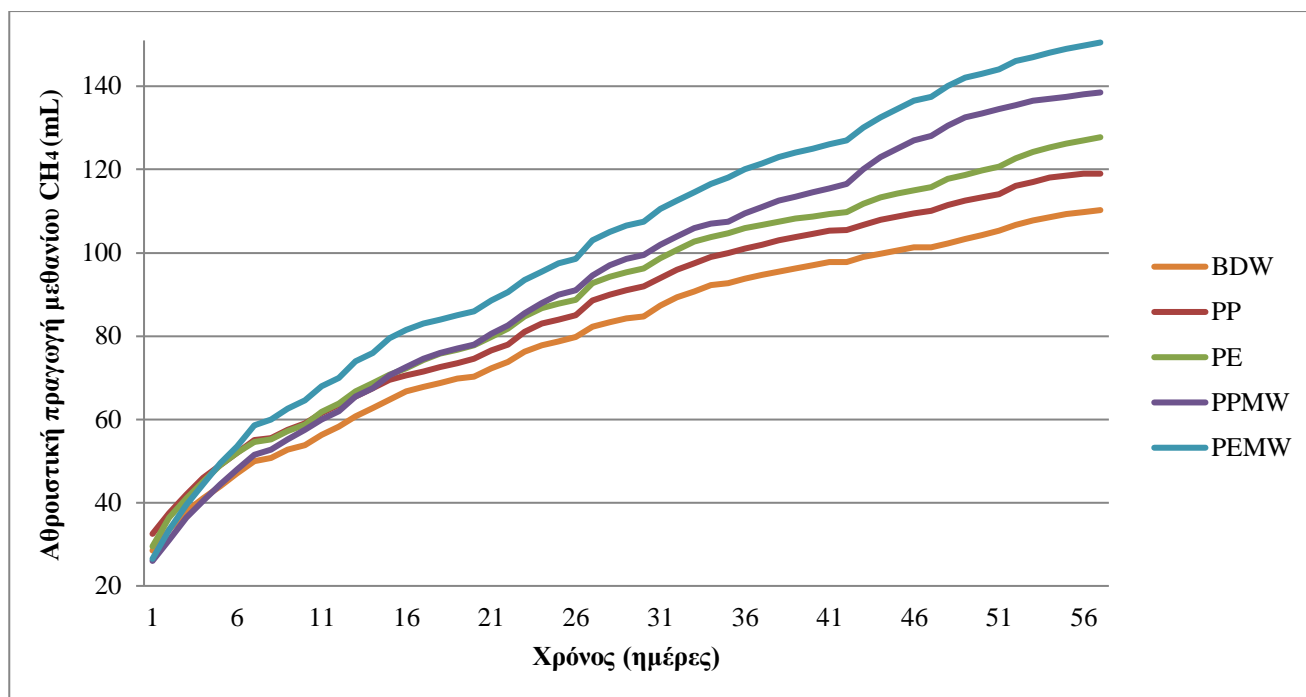


Διάγραμμα 1: Ημερήσια παραγωγή μεθανίου

Στο διάγραμμα 2 παρουσιάζεται η αθροιστική παραγωγή μεθανίου κατά τη διάρκεια των δοκιμών BMP. Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, όλα τα εξεταζόμενα υποστρώματα ακολουθούν την ίδια τάση καθ' όλη τη διάρκεια των δοκιμών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη συνολική παραγωγή μεθανίου σημειώθηκε στον αντιδραστήρα που περιείχε το υπόστρωμα PEMW παρέχοντας συνολικά 150 mL CH₄, ενώ ακολουθούν οι αντιδραστήρες PPMW, PE και PP με συνολικό παραγόμενο όγκο 138, 127 και 120 mL, αντίστοιχα.

Οι παραπάνω τιμές συνολικής παραγωγής μεθανίου αντιστοιχούν σε ειδική απόδοση μεθανίου (SMY) ίση με 30,9 mL/gVS για το PEMW και ακολουθούν τα PPMW, PE και PP με τιμές 21, 16 και 7 mL/gVS, αντίστοιχα.

Επιπλέον, η κλίση της καμπύλης σε κάθε περιοχή τιμών εκφράζει τον ρυθμό παραγωγής μεθανίου στην αντίστοιχη φάση διεργασιών. Παρατηρώντας λοιπόν το διάγραμμα, είναι φανερό πως ο μεγαλύτερος ρυθμός παραγωγής παρουσιάζεται στην πρώτη φάση των διεργασιών, κάτι το οποίο οφείλεται στην επαρκή παρουσία μικροβιακής κοινότητας στις φιάλες ικανή να αποδομήσει τα εξεταζόμενα υλικά.



Διάγραμμα 2: Αθροιστική παραγωγή μεθανίου

5.2.2: pH

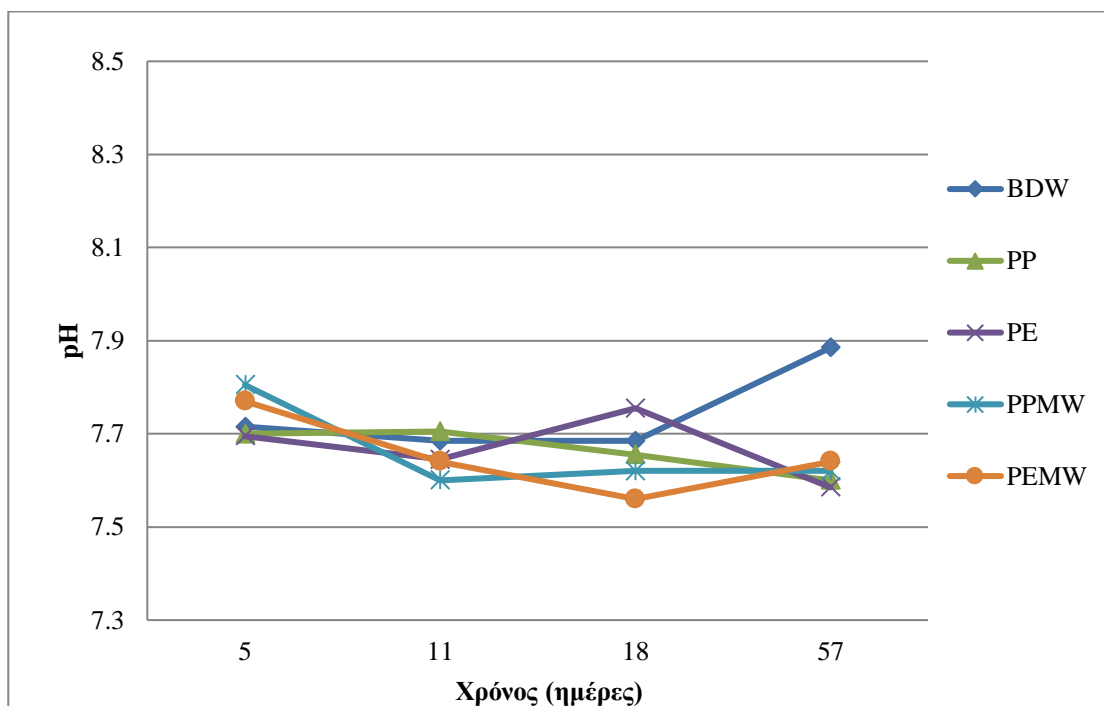
Οι περισσότεροι μεθανιογενείς μικροοργανισμοί έχουν ένα βέλτιστο εύρος pH μεταξύ των τιμών 6,7 και 7,4 (Fang, 2010), ενώ το βέλτιστο εύρος του pH των οξεογενών βακτηρίων είναι συνήθως χαμηλότερο. Στην περίπτωση που η τιμή του pH των υπό εξέταση αποβλήτων είναι εκτός του βέλτιστου εύρους και δεν υπάρχει επαρκής ρυθμιστική ικανότητα, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης θα ανασταλεί (Raposo et al., 2012).

Το διάγραμμα 3 απεικονίζει τη διακύμανση των τιμών του pH κατά τη διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης, τόσο για τα μη επεξεργασμένα πλαστικά απόβλητα, όσο και για τα πλαστικά που είχαν υποστεί προεπεξεργασία με τη χρήση μικροκυμάτων.

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, το pH κυμαίνεται από 7,5 έως 7,9 καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας της χώνευσης, χωρίς μεγάλες διαφοροποιήσεις από τις αρχικές τιμές. Η μόνη τιμή που βρίσκεται κοντά στα όρια τιμών είναι αυτή με pH=7,9, τιμή που προκύπτει τη 57^η μέρα της αναερόβιας χώνευσης, την ημέρα που ανοίχτηκαν οι αντιδραστήρες. Συνεπώς, αυτή η μικρή απόκλιση δεν φαίνεται να λειτουργήσει ανασταλτικά για τους μεθανογενείς μικροοργανισμούς, καθώς συνήθως οι μεθανογενείς δραστηριότητες διακόπτονται όταν το pH είναι χαμηλότερο του 6 (Fang, 2010).

Η πρώτη πτώση στις τιμές του pH παρατηρείται κατά τη διάρκεια της 2^{ης} εβδομάδας της χώνευσης, κάτι το οποίο είναι απόλυτα φυσιολογικό, καθώς οφείλεται στην οξειδωτική δράση των μικροοργανισμών που μετατρέπουν τα οργανικά υποστρώματα σε πτητικά λιπαρά οξέα (Sanders et al., 2000). Πιο συγκεκριμένα, τα υποστρώματα τα οποία σημείωσαν τη μεγαλύτερη παραγωγή μεθανίου (PEMW, PPMW, PE), παρουσίασαν και μεγαλύτερη ελάττωση του pH κατά την φάση της οξεογένεσης.

Στην επόμενη φάση τα μεθανογόνα βακτήρια μετατρέπουν τα συσσωρευμένα πτητικά οξέα σε βιοαέριο με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης των οξέων στους αντιδραστήρες, άρα και την ανάκαμψη της τιμής του pH. Στο υπόστρωμα PEMW παρατηρείται ότι αυτή η αύξηση της τιμής του pH λαμβάνει χώρα αργότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα υποστρώματα, καθώς η φάση της οξεογένεσης διαρκεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Το γεγονός αυτό πιθανόν να δικαιολογεί και τη μεγαλύτερη ποσότητα παραγωγής μεθανίου από το υπόστρωμα αυτό.



Διάγραμμα 3: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

5.3: Δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας

Οι δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας στα διαφορετικά κλάσματα αποβλήτων πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της δυνατότητας μετατροπής τους σε ωφέλιμη ενέργεια και επιλογή της πιο αποτελεσματικής σύστασης. Τα πλαστικά απόβλητα αφού αναμίχθηκαν με τα υπολείμματα φυτικής προέλευσης σε διαφορετικές αναλογίες, τοποθετήθηκαν σε ειδικούς αντιδραστήρες και οδηγήθηκαν στον φούρνο. Οι αναλογίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν περιεκτικότητας πλαστικού 1 και 5% αντίστοιχα.

5.3.1: Στοιχειακή ανάλυση hydrochar

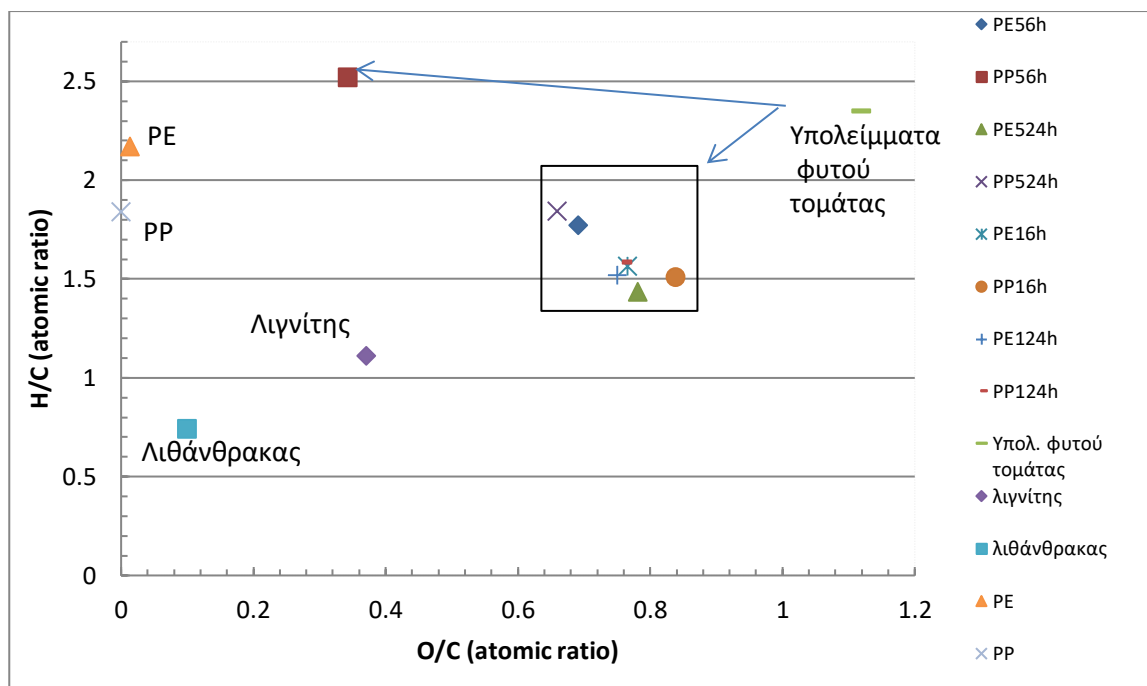
Κατόπιν παρασκευής των μειγμάτων και ολοκλήρωσης των δοκιμών υδροθερμικής επεξεργασίας, ακολούθησε ο προσδιορισμός των βασικών χαρακτηριστικών τους. Στον πίνακα 6 παρατίθενται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Για λόγους ευκολίας, έγινε κωδικοποίηση των δειγμάτων κατά την οποία τα γράμματα που βρίσκονται στην αρχή του κωδικού υποδεικνύουν το πολυμερές το οποίο περιείχε το μείγμα (PP ή PE), ο αμέσως επόμενος αριθμός είναι το ποσοστό περιεκτικότητας του πλαστικού στο μείγμα (1 ή 5%) και τέλος υποδεικνύεται ο χρόνος επεξεργασίας του δείγματος (6 ή 24 h).

Πίνακας 6: Στοιχειακή ανάλυση (% επί ξηρού) δειγμάτων βιομάζας

Στοιχείο	%N	%C	%H	%O	H/C	O/C
PE56h	3,41	45,01	6,65	41,45	1,772	0,69
PP56h	2,50	58,21	12,22	26,65	2,518	0,34
PE524h	3,70	42,96	5,14	44,71	1,436	0,78
PP524h	2,54	47,74	7,34	41,96	1,844	0,66
PE16h	3,41	43,29	5,64	44,16	1,564	0,76
PP16h	3,24	42,93	5,39	48,02	1,506	0,84
PE124h	2,87	44,05	5,57	44,02	1,519	0,75
PP124h	2,94	45,10	5,95	45,62	1,584	0,76

Το ποσοστό του άνθρακα στα υπολείμματα τομάτας, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 5, ήταν περίπου 31%, ενώ στα δείγματα hydrochar κυμαίνεται από 42-58%. Επίσης, σημαντικές μειώσεις παρατηρούνται στα ποσοστά οξυγόνου και υδρογόνου που παρουσιάζουν τα παραγόμενα hydrochar σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά των υπολειμμάτων καλλιέργειας τομάτας. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε πιθανές αντιδράσεις αφυδάτωσης μεγάλων μορίων, και συνεπώς τη μεταφορά του υδρογόνου και του οξυγόνου στο νερό.

Ο υπολογισμός των αναλογιών H/C και O/C έγινε μέσω των δεδομένων της στοιχειακής ανάλυσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα του Van Krevelen, διάγραμμα 4 (Van Krevelen, 1950). Παράλληλα παρουσιάζονται και οι αναλογίες H/C και O/C γνωστών καυσίμων όπως ο λιγνίτης και ο λιθάνθρακας, για λόγους σύγκρισης. Αρχικά παρατηρείται πως όλα τα hydrochar που υπέστησαν 24^{ωρη} επεξεργασία παρουσιάζουν μικρότερες τιμές στην αναλογία H/C, καθώς η αφυδάτωση ήταν επικρατέστερη λόγω μεγαλύτερης παραμονής στο φούρνο. Επίσης, λόγω της αποκαρβοξυλίωσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια υδροθερμικών αντιδράσεων, μετακινούνται μόρια νερού από τα δείγματα μειώνοντας την αναλογία O/C σε αυτά (Lu et al., 2013; Falco et al., 2011a, 2011b; Parshetti et al., 2013).



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα Van Krevelen για τα hydrochar δείγματα

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, όλες οι αναλογίες H/C και O/C των hydrochars είναι μεγαλύτερες από εκείνες του λιγνίτη και του λιθάνθρακα, με αυτή του δείγματος PP56h να ξεχωρίζει λόγω υψηλού ποσοστού C, άρα και αναλογίας H/C.

5.3.2: Θεωρητικός υπολογισμός θερμογόνου δύναμης

Για τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (11) και προέκυψαν οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.

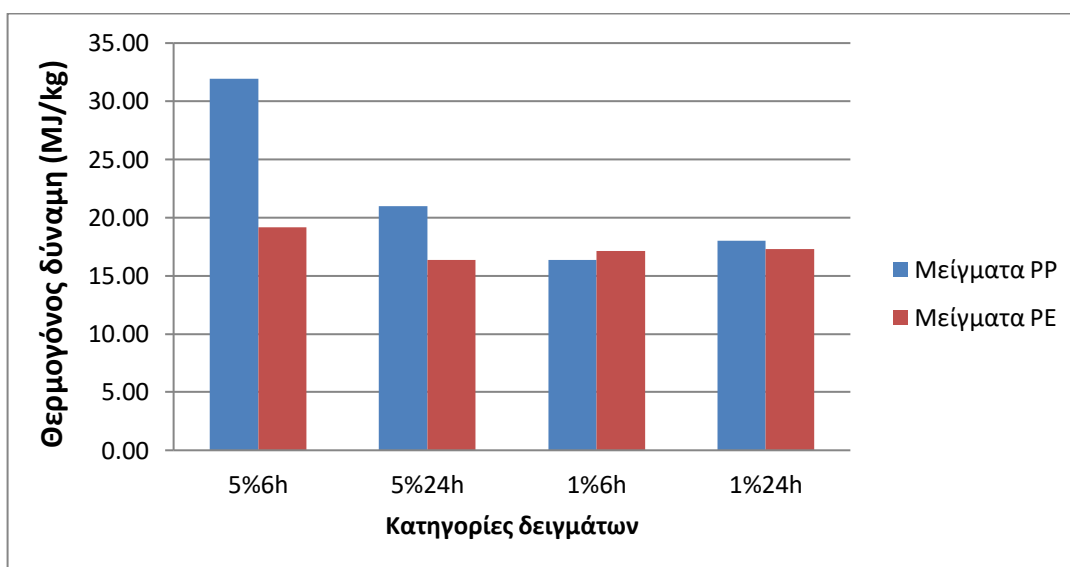
Πίνακας 7: Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης μέσω στοιχειακής ανάλυσης (% επί ξηρού)

Δείγμα	HHV(MJ/kg)
PE56h	19,18
PP56h	31,95
PE524h	16,36
PP524h	20,96
PE16h	17,12
PP16h	16,36
PE124h	17,32
PP124h	18,02

Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση στις τιμές της θερμογόνου παρατηρείται στο δείγμα PP56h, κάτι το οποίο δικαιολογείται από το μεγάλο ποσοστό άνθρακα που προσδιορίστηκε στη στοιχειακή ανάλυση, καθώς και στην υψηλή αναλογία H/C που παρατηρήθηκε παραπάνω. Η αμέσως μικρότερη τιμή HHV ανήκει στο δείγμα PP524h, το οποίο περιέχει το ίδιο ποσοστό πλαστικού με το πρώτο αλλά για μεγαλύτερη χρονική περίοδο στο φούρνο. Επίσης, σε όλα τα δείγματα που περιέχουν ποσοστό 1% πλαστικού, παρατηρείται η τιμή θερμογόνου δύναμης να παραμένει σχετικά σταθερή, στα 17 MJ/kg κατά μέσο όρο.

Αντιθέτως, στα δείγματα με περιεκτικότητα 5% πλαστικού διακρίνεται μεγάλη διαφορά στις τιμές θερμογόνου, ανάλογα με την χρονική περίοδο παραμονής στο φούρνο. Πιο συγκεκριμένα, για τον σπάγκο στις 6 h δίνεται η τιμή των 32 MJ/kg, ενώ για τις 24 h προκύπτει η τιμή των 21 MJ/kg. Αντίστοιχα στην περίπτωση μελέτης των μεμβρανών κάλυψης, στις 6 h η HHV είναι 20 MJ/kg, ενώ για 24 h είναι 16 MJ/kg. Κατόπιν των συγκρίσεων αυτών, διεξάγεται το συμπέρασμα ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με περιεκτικότητα 5% πλαστικού, η παραμονή τους στο φούρνο πάνω από 6 ώρες οδηγεί στη μείωση της θερμογόνου δύναμης τους, άρα και στην υποβάθμιση του τελικού προϊόντος.

Στο διάγραμμα 5 που ακολουθεί, αναπαρίσταται η θεωρητική θερμογόνος δύναμη των μειγμάτων που προκύπτουν μετά από την υδροθερμική επεξεργασία.



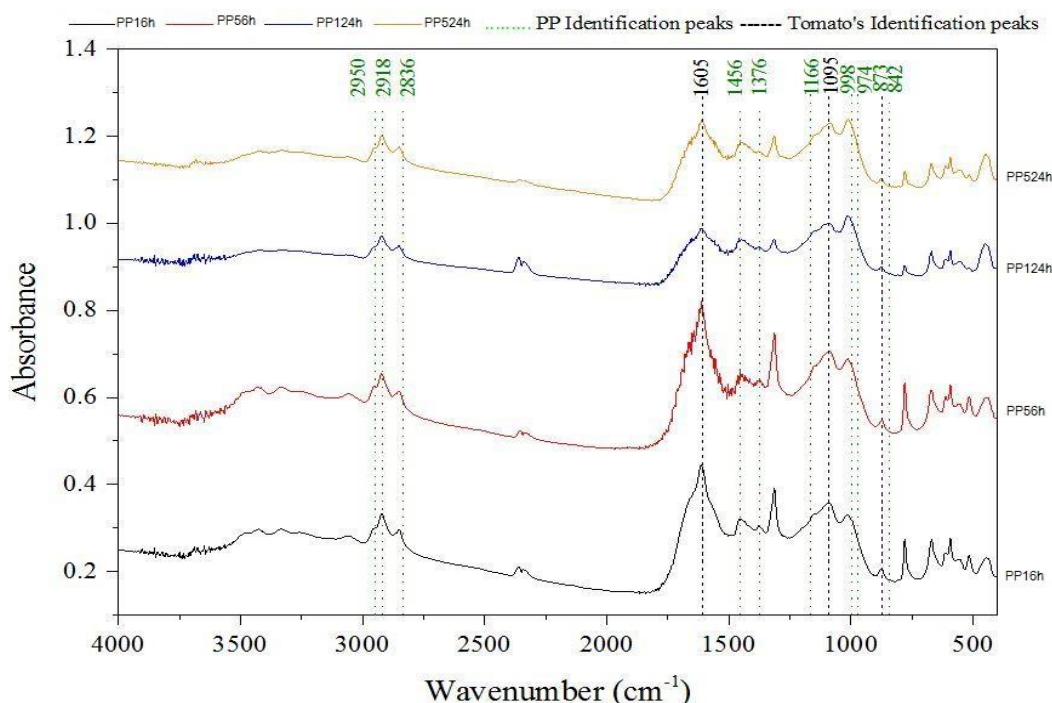
Διάγραμμα 5: Θεωρητική θερμογόνος δύναμη μειγμάτων hydrochar

5.3.3: Ανάλυση FTIR

Κατόπιν παρασκευής των δοκιμίων και ολοκλήρωσης των αναλύσεων αποτυπώθηκαν ηλεκτρονικά τα διαγράμματα των δειγμάτων. Η ταυτοποίηση των υλικών έγινε συγκρίνοντας τα εκάστοτε φάσματα με μια βάση δεδομένων. Σύμφωνα με τα παρακάτω φάσματα, παρατηρούνται κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται σε απορροφήσεις συγκεκριμένων ομάδων των ενώσεων που μελετώνται. Όσο καλύτερη είναι η ταύτιση των πειραματικών κορυφών των ανακλάσεων με τις θεωρητικές, τόσο μεγαλύτερη είναι και η βεβαιότητα για τη δομή του τελικού προϊόντος. Μικρές μετατοπίσεις της τάξης του 2% είναι αποδεκτές, αλλά δεν ισχύει το ίδιο για μεγαλύτερες αποκλίσεις.

Στο διάγραμμα 6 απεικονίζονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα που προκύπτουν από την ανάλυση FTIR του προεπεξεργασμένου μείγματος πολυπροπυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας μετά από υδροθερμική επεξεργασία. Οι πιο βασικές ζώνες απορρόφησης στο πολυπροπυλένιο είναι η (842), η (974), η (998), η (1166), η (2836), η (2918) και η (2950). Σημεία κλειδιά για τη μελέτη του υλικού αποτελούν οι ζώνες (1376) και (1456) με την κάμψη του CH_3 και του CH_2 αντίστοιχα (Painter et al., 1977; Morent et al., 2008). Παράλληλα παρατηρούνται οι ανακλάσεις (873), (1095) και (1605), που ανήκουν στα υπολείμματα φυτού τομάτας (Szymańska-Chargot et al., 2017).

Επίσης, οι κορυφές που εμφανίζονται στα 3430 cm^{-1} και στα 3330 cm^{-1} συνδέονται με δονήσεις τάσης του $-\text{OH}$, που προέρχεται κυρίως από κυτταρίνη (Pandey, 1999). Οι δύο κορυφές αυτές εξομαλύνονται στην περίπτωση επεξεργασίας του υλικού για 24 h στο φούρνο, κάτι το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μείγματα μεγαλύτερης παραμονής στο φούρνο παρουσιάζουν λιγότερα χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων φυτού τομάτας.

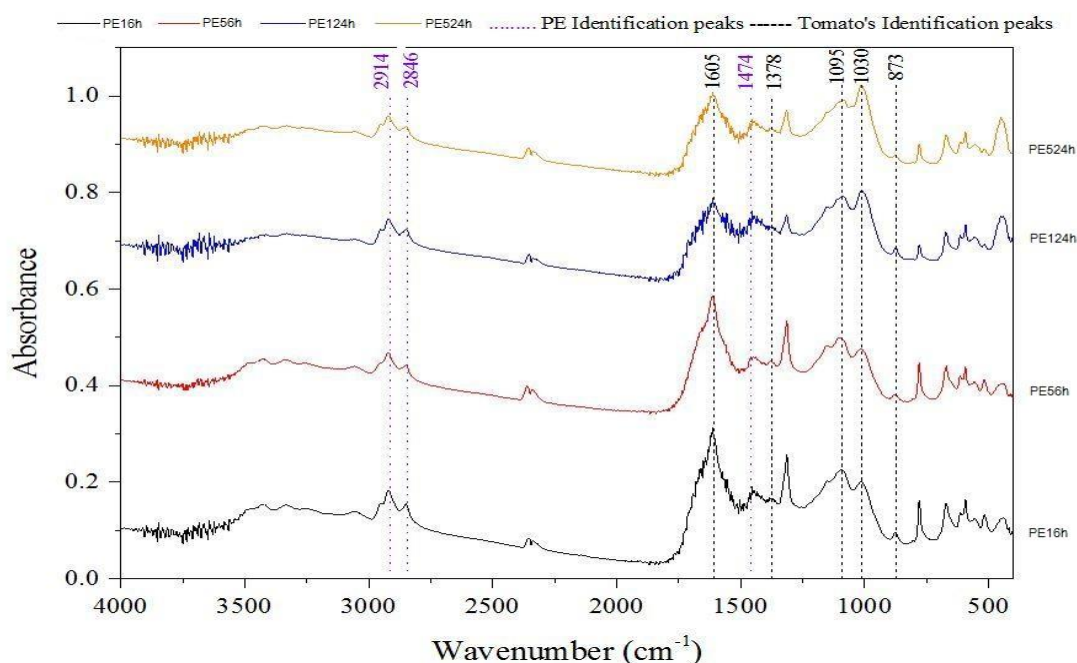


Διάγραμμα 6: Διάγραμμα FT-IR πολυπροπυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας

Στο διάγραμμα 7 απεικονίζονται τα φασματοσκοπικά δεδομένα που προκύπτουν από την ανάλυση FTIR του προεπεξεργασμένου μείγματος πολυαιθυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας μετά από υδροθερμική επεξεργασία. Οι συνηθισμένες ζώνες απορρόφησης του PE απαντώνται στις περιοχές α) 2800-3000, β) 1400-1550 και γ) 650-750. Οι βασικές ανακλάσεις της δομής για το πολυαιθυλένιο είναι η (1474), η οποία οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των ομάδων του CH₂ σε άμορφες κρυσταλλικές δομές, η (2846) που οφείλεται στη συμμετρική δόνηση τάσης του μεθυλενίου (Dehbi et al., 2010) και τέλος η (2914) που προκαλείται από την ασυμμετρική δόνηση τεντώματος του C-H δεσμού (Gulmine et al., 2002).

Παράλληλα παρατηρούνται οι ανακλάσεις (873), (1030), (1095), (1378) και (1605), που ανήκουν στα υπολείμματα φυτού τομάτας (Szymańska-Chargot et al., 2017). Επίσης οι συνεχόμενες μικρές ανακλάσεις που απεικονίζονται στην περιοχή τιμών 1300-1500 cm⁻¹ και στα τέσσερα δείγματα, μπορούν να συσχετιστούν με την παρουσία ιχνών πρωτεΐνης (Jiang & Hsieh, 2015). Μικρές συνεχόμενες ανακλάσεις παρατηρούνται και στην περιοχή τιμών 1600-1700 cm⁻¹, οι οποίες προκαλούνται από την παρουσία λιγνίνης, που δεν διαλύθηκε κατά την πειραματική διαδικασία (Szymańska-Chargot et al., 2016).

Η κορυφή που εμφανίζεται στα 450 cm⁻¹ οφείλεται σε δονήσεις κάμψης του Si-O (Van Jaarsveld et al., 2002) και με την αύξηση της διάρκειας παραμονής στο φούρνο (από 6 h σε 24 h), αυξάνεται και η κάμψη της.



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα FT-IR πολυαιθυλενίου με υπολείμματα φυτού τομάτας

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

6.1:Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν η αξιολόγηση της δυνατότητας επεξεργασίας στερεών υπολειμμάτων θερμοκηπίου κάνοντας χρήση της αναερόβιας χώνευσης, καθώς και η πιθανή αναβάθμιση ενός τελικού προϊόντος, hydrochar, κάνοντας χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Από τον χαρακτηρισμό των υλικών προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Τα υπολείμματα φυτού τομάτας παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά υγρασίας και χαμηλά ποσοστά άνθρακα σε αντίθεση με τα πλαστικά που δεν έχουν υγρασία αλλά ο άνθρακας είναι το βασικό στοιχείο των μορίων τους.
- Η θερμογόνος δύναμη των πλαστικών είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση με αυτή των υπολειμμάτων καλλιέργειας τομάτας. Η περαιτέρω επεξεργασία πριν από την τελική τους διάθεση μπορεί να οδηγήσει στην ανάκτηση ενέργειας (θερμότητα, ηλεκτρικό ρεύμα).
- Στους χρόνους επεξεργασίας και στις συνθήκες πίεσης που χρησιμοποιήθηκαν, δεν παρατηρήθηκαν έντονες διαφοροποιήσεις στις τιμές θερμογόνου δύναμης στα μείγματα με περιεκτικότητας σε πλαστικό 1%.

Από τις δοκιμές σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εκτίμηση του βιοχημικού δυναμικού μεθανίου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Κατά τη διάρκεια των δοκιμών BMP σε υπολείμματα πλαστικών δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις του pH στο εσωτερικό των αντιδραστήρων, άρα δεν σημειώθηκε παρεμπόδιση του σταδίου της μεθανογένεσης λόγω αναστολής των μικροοργανισμών από μη ευδοκιμίσσιμο για αυτούς pH περιβάλλοντος.
- Όλα τα εξεταζόμενα υποστρώματα παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις από τα τυφλά δείγματα, κάτι το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα πως σε όλα λαμβάνει χώρα η αποδόμηση των υποστρωμάτων από τους μικροοργανισμούς.
- Η μέγιστη παραγωγή μεθανίου σημειώνεται τις πέντε πρώτες μέρες, κάτι το οποίο σημαίνει πως οι μικροοργανισμοί έχουν αρχίσει όχι μόνο να προσαρμόζονται αλλά και πιθανότατα να αποδομούν υπόστρωμα.
- Τα υποστρώματα που εξετάστηκαν απέδωσαν διαφορετικά δυναμικά μεθανίου. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι τη μέγιστη παραγωγή είχε ο αντιδραστήρας με το δείγμα PEMW δίνοντας συνολικά 150 mL CH₄, ενώ ακολουθούν οι αντιδραστήρες PPMW, PE και PP με συνολικό παραγόμενο όγκο 138, 127 και 120 mL CH₄ αντίστοιχα.

Όσο αφορά τις δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας για την παραγωγή hydrochar, αναμιγνύοντας συγκεκριμένες αναλογίες πλαστικού και υπολείμμάτων φυτού τομάτας, τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα ακόλουθα:

- Μέσω της στοιχειακής ανάλυσης, παρατηρήθηκε ότι όλα τα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζουν μειώσεις στο ποσοστό υδρογόνου και οξυγόνου σε σχέση με το αρχικό δείγμα, τα υπολείμματα φυτού τομάτας.
- Μελετώντας τη θερμογόνο δύναμη των δειγμάτων που εξετάστηκαν, διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση των δειγμάτων με περιεκτικότητα 5% πλαστικού, η παραμονή τους στο φούρνο πάνω από 6 ώρες οδηγεί στη μείωση της θερμογόνου δύναμης τους, ενώ σε όλα τα δείγματα που περιέχουν ποσοστό 1% πλαστικού, παρατηρείται η τιμή θερμογόνου δύναμης να παραμένει σχετικά σταθερή ανεξάρτητα από το χρόνο παραμονής.
- Όσο αφορά τη σύγκριση μεταξύ των δύο πλαστικών που χρησιμοποιήθηκαν, μεγαλύτερη διαφοροποίηση στις τιμές της θερμογόνου παρατηρείται στα μείγματα σπάγκου κάτι το οποίο δικαιολογείται από το μεγάλο ποσοστό άνθρακα που προσδιορίστηκε κατά τη στοιχειακή ανάλυση.
- Τα μείγματα που υπέστησαν 24ωρη υδροθερμική επεξεργασία παρουσιάζουν μικρότερες τιμές στις αναλογίες H/C και O/C. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αφυδάτωση ήταν επικρατέστερη λόγω μεγαλύτερης παραμονής στο φούρνο.
- Από το διάγραμμα Van Krevelen παρατηρείται ότι οι αναλογίες H/C και O/C των πλαστικών αποβλήτων PE και PP χωρίς επεξεργασία δεν διαφοροποιούνται αισθητά με αυτές του λιγνίτη και του λιθάνθρακα, ενώ οι αναλογίες των μειγμάτων που υπέστησαν υδροθερμική επεξεργασία είναι μεγαλύτερες.

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν μετά την ανάλυση FT-IR των δειγμάτων hydrochars προκύπτουν επίσης τα εξής συμπεράσματα:

- Για τα δύο πλαστικά (PE και PP) διαπιστώθηκε ότι και στις δυο περιπτώσεις αναγνωρίζονται χαρακτηριστικές κορυφές οι οποίες ανήκουν στα υπολείμματα φυτού τομάτας και στα αντίστοιχα πλαστικά.
- Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου οι κορυφές που εμφανίζονται στα 3430 cm^{-1} και στα 3330 cm^{-1} , προέρχονται κυρίως από κυτταρίνη και εξομαλύνονται στην περίπτωση επεξεργασίας του υλικού για 24 h στο φούρνο. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στα μείγματα μεγαλύτερης παραμονής στο φούρνο γίνεται διάσπαση των δεσμών της κυτταρίνης με αποτέλεσμα να μην υπάρχει απορρόφηση στα συγκεκριμένα μήκη κύματος.
- Όσο αφορά το πολυαιθυλένιο, στο διάγραμμα αναγνωρίζονται οι βασικές ανακλάσεις της δομής του αλλά και του υπολείμματος φυτού τομάτας. Όπως στο πολυπροπυλένιο έτσι και στην περίπτωση αυτή, οι κορυφές στα 3430 cm^{-1} και στα 3330 cm^{-1} , εξομαλύνονται στην περίπτωση επεξεργασίας του υλικού για 24 h στο φούρνο.

6.2: Προτάσεις

Οι προτάσεις για περαιτέρω μελέτη συνοψίζονται ακολούθως:

- Αναφορικά με την ενίσχυση της παραγωγής μεθανίου, θα ήταν σημαντική η διερεύνηση και άλλων μεθόδων προεπεξεργασίας των πλαστικών όπως η χρήση καταλυτών, για πιο γρήγορη και εύκολη αποδόμηση αυτών από τους μικροοργανισμούς.
- Όσον αφορά τη δημιουργία των μειγμάτων θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί η βελτιστοποίηση αναλογίας πλαστικού/φυτικού υπολείμματος μέσω της δημιουργίας μειγμάτων διαφορετικών ποσοστών πλαστικού στις δοκιμές υδροθερμικής επεξεργασίας.
- Άλλη παράμετρος η οποία θα μπορούσε να προσδώσει διαφορετικά αποτελέσματα κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής επεξεργασίας, είναι η διαφοροποίηση στις τιμές θερμοκρασίας επεξεργασίας.
- Διερεύνηση στις δομικές αλλαγές των δειγμάτων που προκύπτουν κατά την υδροθερμική επεξεργασία και με άλλες μεθόδους όπως SEM ή X-ray φωτοηλεκτρική φασματοσκοπία.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Βάμβουκα Δ. (2009). Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Θεσσαλονίκη.
- Γιδαράκος Ε. (2008). Επιστημονικές Σημειώσεις, Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων.
- Σαρηγιάννης Δ. (2015). Διαχείριση υγρών αποβλήτων: Αναερόβια χώνευση, Σημειώσεις Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Ξένη βιβλιογραφία

- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., & Volk, S. (2008). More about anaerobic digestion (AD). T. Al Seadi (Esbjerg: University of Southern Denmark).
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. J., & Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: a review. *Bioresource technology*, 101(13), 4851-4861.
- APHA (American Public Health Association). (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. APHA, Washington, DC, USA.
- Aragaw, T., & Gessesse, A. (2013). Co-digestion of cattle manure with organic kitchen waste to increase biogas production using rumen fluid as inoculums. *International Journal of Physical Sciences*, 8(11), 443-450.
- Arsova, L. (2010). Anaerobic digestion of food waste: Current status, problems and an alternative product. Department of earth and Environmental Engineering foundation of Engineering and Applied Science Columbia University.
- Banks, C., Swinbank, A., & Poppy, G. (2009). Anaerobic digestion and its implications for land use. *What is land for*, 101-134.
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. & Vavilin, V. A. (2002). The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). *Water Science and Technology*, 45(10), 65-73.
- Briassoulis, D., Hiskakis, M., & Babou, E. (2013). Technical specifications for mechanical recycling of agricultural plastic waste. *Waste management*, 33(6), 1516-1530.
- Cara, C., Moya, M., Ballesteros, I., Negro, M. J., González, A., & Ruiz, E. (2007). Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochemistry*, 42(6), 1003-1009.
- Carbon Trust (2005). *Biomass heating: A practical guide for potential users*.

- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource technology*, 99(10), 4044-4064.
- Chernicharo Lemos, C. A. (2007). *Anaerobic Reactors, Biological Wastewater Treatment Series*, vol. 4.
- Connaughton, S., Collins, G., & O'Flaherty, V. (2006). Psychrophilic and mesophilic anaerobic digestion of brewery effluent: a comparative study. *Water research*, 40(13), 2503-2510.
- Crison Instruments, S.A. (2010). PH 25, Puncture kits.
- Dehbi, A., Bouaza, A., Hamou, A., Youssef, B., & Saiter, J. M. (2010). Artificial ageing of tri-layer polyethylene film used as greenhouse cover under the effect of the temperature and the UV-A simultaneously. *Materials & Design*, 31(2), 864-869.
- Demirel, B., & Scherer, P. (2011). Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 992-998.
- Falco, C., Baccile, N., & Titirici, M. M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13(11), 3273-3281.
- Falco, C., Perez Caballero, F., Babonneau, F., Gervais, C., Laurent, G., Titirici, M. M., & Baccile, N. (2011). Hydrothermal carbon from biomass: structural differences between hydrothermal and pyrolyzed carbons via ¹³C solid state NMR. *Langmuir*, 27(23), 14460-14471.
- Fang, C., Angelidaki, I., & Boe, K. (2010). Biogas production from food-processing industrial wastes by anaerobic digestion. Technical University of Denmark (DTU).
- Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M. Á., Raposo, F., & Borja, R. (2012). Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource technology*, 123, 424-429.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177.
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J. L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., & Therias, S. (2013). Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer degradation and stability*, 98(11), 2383-2390.
- Gavala, H. N., Kopsinis, H., Skiadas, I. V., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (1999). Treatment of dairy wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of agricultural engineering research*, 73(1), 59-63.

- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7), e1700782.
- Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., & Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557-563.
- Hayes, T. D., & Theis, T. L. (1978). The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 61-72.
- Hemphill, D. D. (1993). Agricultural plastics as solid waste: what are the options for disposal?. *HortTechnology*, 3(1), 70-73.
- Higa, T. (1993). *An Earth-Saving Revolution: Solutions to Problems in Agriculture, the Environment and Medicine*. English edition: Sunmark Publishing.
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the total environment*, 586, 127-141.
- Hu, Z., & Wen, Z. (2008). Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*, 38(3), 369-378.
- Hussain, I., & Hamid, H. (2003). *Plastics in agriculture. Plastics and the environment*. Wiley, Hoboken, 185-209.
- Jiang, F., & Hsieh, Y. L. (2015). Cellulose nanocrystal isolation from tomato peels and assembled nanofibers. *Carbohydrate polymers*, 122, 60-68.
- Kalderis, D., Kotti, M. S., Méndez, A., & Gascó, G. (2014). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5(1), 477-483.
- Kalyuzhnyi, S., Veeken, A., & Hamelers, B. (2000). Two-particle model of anaerobic solid state fermentation. *Water Science and Technology*, 41(3), 43-50.
- Kasirajan, S., & Ngouajio, M. (2012). Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 32(2), 501-529.
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste management*, 31(8), 1737-1744.
- Kimura, S., & Sinha, N. (2008). Tomato (*Solanum lycopersicum*): a model fruit-bearing crop. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2008(11), pdb-emo105.
- Koster, I. W., Rinzema, A., De Vegt, A. L., & Lettinga, G. (1986). Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Research*, 20(12), 1561-1567.

- Kugelman, I. J., & McCarty, P. L. (1965). Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 97-116.
- Labatut, R. A., Angenent, L. T., & Scott, N. R. (2011). Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource technology*, 102(3), 2255-2264.
- Lalitha, M., Kasthuri Thilagam, V., Balakrishnan, N., & Mansour, M. (2010). Effect of plastic mulch on soil properties and crop growth-a review. *Agricultural Reviews*, 31(2).
- Lau, A. K., Cheuk, W. W., & Lo, K. V. (2009). Degradation of greenhouse twines derived from natural fibers and biodegradable polymer during composting. *Journal of environmental management*, 90(1), 668-671.
- Lawrence, A. W., & McCarty, P. L. (1965). The role of sulfide in preventing heavy metal toxicity in anaerobic treatment. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 392-406.
- Lesteur, M., Bellon-Maurel, V., Gonzalez, C., Latrille, E., Roger, J. M., Junqua, G., & Steyer, J. P. (2010). Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review. *Process biochemistry*, 45(4), 431-440.
- Li, C., & Fang, H. H. (2007). Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 1-39.
- Li, Y., Park, S. Y., & Zhu, J. (2011). Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(1), 821-826.
- Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource technology*, 138, 180-190.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540-555.
- Mato, Y., Isobe, T., Takada, H., Kanehiro, H., Ohtake, C., & Kaminuma, T. (2001). Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environmental science & technology*, 35(2), 318-324.
- Meeker, J. D., Sathyanarayana, S., & Swan, S. H. (2009). Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 364(1526), 2097-2113.
- Mignone, N. A. (2005). Biological inhibition/toxicity control in municipal anaerobic digestion facilities. *Alabama Water and Pollution Control Association*.
- Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., & Payen, E. (2008). Comparison between XPS and FTIR analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and*

Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 40(3-4), 597-600.

Motamedimehr, S., Gitipour, S. & Ardestani, M. (2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons separation from Oil-Contaminated Soil using supercritical and subcritical Water.

Nayono, S. E. (2010). Anaerobic digestion of organic solid waste for energy production (Vol. 46). KIT scientific Publishing.

Niaounakis, M., & Halvadakis, C. P. (2006). Olive processing waste management: literature review and patent survey (Vol. 5). Elsevier.

Nielfa, A., Cano, R., & Fdz-Polanco, M. (2015). Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnology Reports*, 5, 14-21.

Nizzetto, L., Futter, M., & Langaas, S. (2016). Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin?

Ostrem, K. M., Millrath, K., & Themelis, N. J. (2004, January). Combining anaerobic digestion and waste-to-energy. In 12th Annual North American Waste-to-Energy Conference (pp. 265-271). American Society of Mechanical Engineers.

Ostrem, K., & Themelis, N. J. (2004). Greening waste: Anaerobic digestion for treating the organic fraction of municipal solid wastes. *Earth Engineering Center Columbia University*, 6-9.

Owen, W. F., Stuckey, D. C., Healy Jr, J. B., Young, L. Y., & McCarty, P. L. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research*, 13(6), 485-492.

Painter, P. C., Watzek, M., & Koenig, J. L. (1977). Fourier transform infra-red study of polypropylene. *Polymer*, 18(11), 1169-1172.

Pandey, K. K. (1999). A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12), 1969-1975.

Parawira, W. (2004). Anaerobic treatment of agricultural residues and wastewater: Application of high-rate reactors. Department of Biotechnology, Lund University.

Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource technology*, 135, 683-689.

Pellera, F. M. (2017). Integrated solid organic waste treatment and valorization in the

Mediterranean area using anaerobic digestion (Doctoral dissertation, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος. Τομέας Περιβαλλοντικής Διαχείρισης. Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων).

Pfaendner, R. (2006). How will additives shape the future of plastics?. *Polymer degradation and stability*, 91(9), 2249-2256.

Picuno, P. (2014). Innovative material and improved technical design for a sustainable exploitation of agricultural plastic film. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(10), 1000-1011.

Pritchard, G. (2012). *Plastics additives: an AZ reference* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.

Raposo, F., De la Rubia, M. A., Fernández-Cegri, V., & Borja, R. (2012). Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: an overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 861-877.

Raposo, F., Banks, C. J., Siegert, I., Heaven, S., & Borja, R. (2006). Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochemistry*, 41(6), 1444-1450.

Recycling, A. (1994). Use and disposal of plastics in agriculture. A report prepared for the American0 Plastics Council. Amidon Recycling, Wilton, NH.

Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., & Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Applied Bioenergy*, 1(1).

Rhyner, C. R., Schwartz, L. J., Wenger, R. B., & Kohrell, M. G. (1995). *Waste management and resource recovery*. CRC Press.

Rinzema, A., van Lier, J., & Lettinga, G. (1988). Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 10(1), 24-32.

Rollo, K.L. (1997) "Agricultural plastics-boon or bane?"

Rutz, D., Janssen, R., Epp, C., Helm, P., Grmek, M., Agrinz, G., Prassl H., Sioulas K., Dzene I., Ivanov I. & Dimitrova, D. (2008). The biogas market in Southern and Eastern Europe: Promoting biogas by non-technical activities. In *Proceedings of the 16th European Biomass Conference and Exhibition* (pp. 2501-2505).

Sanders, W. T. M., Geerink, M., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Water Science and Technology*, 41(3), 17-24.

Sawyer, C. N., McCarty, P. L., & Parkin, G. F. (1994). *Chemistry for environmental engineering*. New York: McGraw-Hill.

- Scarascia-Mugnozza, G., Sica, C., & Russo, G. (2012). Plastic materials in European agriculture: actual use and perspectives. *Journal of Agricultural Engineering*, 42(3), 15-28.
- Schink, B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and molecular biology reviews*, 61(2), 262-280.
- Shimadzu company (2018). *Measurement Methods for Powder Samples*.
- Schnurer, A., & Jarvis, A. (2010). *Microbiological handbook for biogas plants*. Swedish Waste Management U, 2009, 1-74.
- Singh, R. P., & Heldman, D. R. (2001). *Introduction to food engineering*. Gulf Professional Publishing.
- Sivaram, S. (2017). Giulio Natta and the origins of stereoregular polymers. *Resonance*, 22(11), 1007-1023.
- Song, Y. H., Zhang, K. F., Wang, Z. R., & Diao, F. X. (2000). 3-D FEM analysis of the temperature field and the thermal stress for plastics thermalforming. *Journal of Materials Processing Technology*, 97(1-3), 35-43.
- Stronach, S. M., Rudd, T., & Lester, J. N. (1986). The Microbiology of Anaerobic Digestion. In *Anaerobic Digestion Processes in Industrial Wastewater Treatment* (pp. 21-38). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Szymańska-Chargot, M., Pieczywek, P. M., Chylińska, M., & Zdunek, A. (2016). Hyperspectral image analysis of Raman maps of plant cell walls for blind spectra characterization by nonnegative matrix factorization algorithm. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 151, 136-145.
- Szymańska-Chargot, M., Chylińska, M., Gdula, K., Kozioł, A., & Zdunek, A. (2017). Isolation and characterization of cellulose from different fruit and vegetable pomaces. *Polymers*, 9(10), 495.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328-2342.
- Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lukey, G. C. (2002). The effect of composition and temperature on the properties of fly ash-and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal*, 89(1-3), 63-73.
- Van Krevelen, D. W. (1950). Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29, 269-284.
- Van Soest, P. V., Robertson, J. B., & Lewis, B. A. (1991). Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition. *Journal of*

dairy science, 74(10), 3583-3597.

- Vidal, G., Jiang, Z. P., Omil, F., Thalasso, F., Mendez, R., & Lema, J. M. (1999). Continuous anaerobic treatment of wastewaters containing formaldehyde and urea. *Bioresource technology*, 70(3), 283-291.
- Vox, G., Teitel, M., Pardossi, A., Minuto, A., Tinivella, F., & Schettini, E. (2010). Sustainable greenhouse systems. *Sustainable agriculture: technology, planning and management*. Nova Science Publishers, Inc., New York, NY, USA, 1-79.
- Ward, A. J., Hobbs, P. J., Holliman, P. J., & Jones, D. L. (2008). Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource technology*, 99(17), 7928-7940.
- Wu-Haan, W. (2008). Evaluation of ultrasonic pretreatment on anaerobic digestion of biomass for methane production.
- Yamamoto, T., Takaki, K., Koyama, T., & Furukawa, K. (2006). Novel partial nitritation treatment for anaerobic digestion liquor of swine wastewater using swim-bed technology. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102(6), 497-503.
- Yu, Y., Lou, X., & Wu, H. (2007). Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods. *Energy & fuels*, 22(1), 46-60.
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383-392.

Παράρτημα

Εργαστηριακός εξοπλισμός



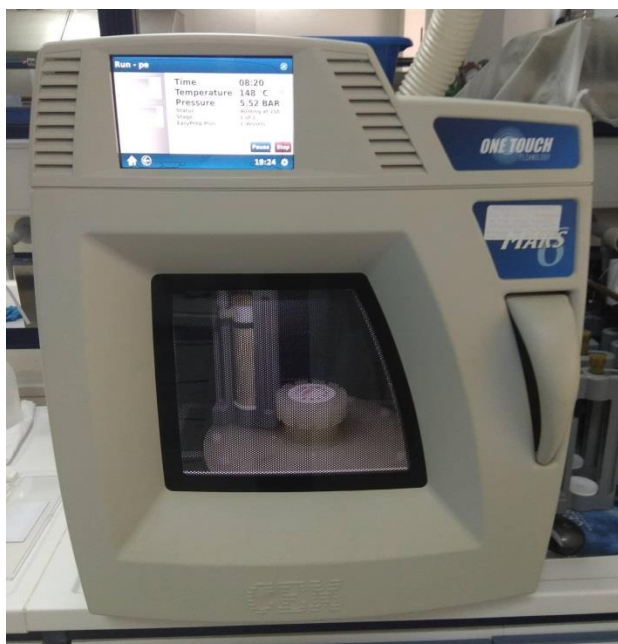
Εικόνα 7: Βύθιση αντιδραστήρων σε υδατόλουτρο και ογκομέτρηση μεθανίου με διάλυμα NaOH



Εικόνα 8 : Αναερόβια χώνευση των αντιδραστήρων εντός του επωαστήρα



Εικόνα 9: Προετοιμασία δείγματος φυτού τομάτας



Εικόνα 10: Συσκευή μικροκυμάτων για την προεπεξεργασία των πλαστικών



Εικόνα 11: Αντιδραστήρες για την υδροθερμική επεξεργασία