ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

« Υδροθερμική επεξεργασία βιομάζας για την παραγωγή υλικών πρόσθετης αξίας»

Μπάλδου Ελισάβετ
Μπαξεβάνου Δομνίκη

Επιβλέπων καθηγητής
Αναπλ. Καθηγητής Δημήτριος Καλδέρης

ΧΑΝΙΑ 2024

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό η πτυχιακή μας εργασία έχει φτάσει πλέον στο τέλος της. Μαζί με αυτήν όμως ολοκληρώνεται παράλληλα και η ακαδημαϊκή μας πορεία ως προπτυχιακές φοιτήτριες του τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος ΤΕ του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου. Η ακαδημαϊκή μας φοίτηση στο τμήμα αυτό διήρκεσε 6 χρόνια και συγκεκριμένα 6 χρόνια γεμάτα από πολλές γνώσεις και εμπειρίες που μόνο θετικό πρόσημο είχαν για εμάς μιας και κατάφεραν να μας ωριμάσουν και να μας εξελίξουν. Πέρα όμως από τις γνώσεις και τις εμπειρίες εξίσου και ίσως πιο σημαντικές ήταν όλες οι χαρές, οι λύπες, τα ξενύχτια, οι καραντίνες αλλά κυρίως οι καινούργιες γνωριμίες και σχέσεις που έφερε ο χρόνος στο πέρας του, γνωριμίες μάλιστα που από απλές φιλίες μετατράπηκαν σε κάτι πολύ πιο σημαντικό και δυνατό.

Πέραν όμως από την σχολή και όλους μας τους καθηγητές, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε συγκεκριμένα τον επιβλέποντα καθηγητή του τμήματος μας, τον κ. Δημήτριο Καλδέρη. Αποτέλεσε για εμάς καθοριστικό παράγοντα καθόλη την διάρκεια της ακαδημαϊκής μας πορείας μιας υπήρξε καθηγητής μας από τα πρώτα κι όλας εξάμηνα της φοίτησης μας. Κατά την διάρκεια όλων αυτών των χρόνων το ενδιαφέρον και η προσήλωση του για τους φοιτητές ήταν αμέτρητη μιας και πάντα ήταν πρόθυμος να τους βοηθήσει με τις γνώσεις του. Όλοι αυτοί οι λόγοι λοιπόν καθώς και το τεράστιο ενδιαφέρον του για τα εργαστηριακά πειράματα, μας παρότρυναν στον να τον επιλέξουμε ως επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μας άσκησης. Όπως πάντα φυσικά έτσι και κατά το πέρας τον μηνών αυτών στάθηκε διπλά μας, καθοδηγώντας μας με τον καλύτερο δυνατό τρόπο και αφιερώνοντας μας αρκετό από τον προσωπικό του χρόνο για την υλοποίηση της πειραματικής μας εργασίας.

Σαν Δομνίκη, θα ήθελα προσωπικά να ευχαριστήσω την Έλλη τόσο για το πειραματικό μέρος όσο και για την σύνθεση αυτής της πτυχιακής όπου δουλέψαμε αρκετά σκληρά και με πρόγραμμα για τις ατελείωτες ώρες τόσο μέσα στο εργαστήριο όσο και έξω από αυτό. Για όλα αυτά τα «έχω κουραστεί» και «δεν θα τα καταφέρω» μας, για αυτήν τη πτυχιακή και για αυτό το πτυχίο, την ευχαριστώ που ήταν τόσο συνεργάσιμη, μα πάνω απ' όλα υποστηρικτική. Θεωρώ πως είναι επίτευγμα η κατάκτηση ενός πτυχίου, έχει όμως μεγαλύτερη αξία όταν τελειώνεις τη σχολή με φίλους. Είναι τιμή μου λοιπόν που μοιραστήκαμε αυτή τη πτυχιακή μαζί.

Και γω με την σειρά μου σαν Έλλη, πέρα από την σχολή και τους καθηγητές μου θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα όλους μου του συνεργάτες στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Νερών και Λυμάτων της Εγκατάστασης Επεξεργασίας Λυμάτων Χανιών, για την τέλεια συνεργασία και για όλη την βοήθεια που μου πρόσφεραν κατά την διάρκεια της εξάμηνης πρακτικής μου άσκησης. Κυρίως όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την επιβλέπουσα μου κ. Δέσποινα Καλησπέρη η οποία κατά το πέρας των μηνών αυτών ήταν πάντα δίπλα μου μεταδίδοντας μου όλες τις γνώσεις και τις εμπειρίες της. Ευχαριστώ όσους ήταν δίπλα μου σε αυτό το εξάμηνο της πρακτικής μου άσκησης καθιστώντας μάλιστα το πιο σημαντικό, όμορφο και εποικοδομητικό εξάμηνο ολόκληρης της φοιτητικής μου ζωής.

Επιπλέον και γω με την σειρά μου θα ήθελα να ευχαριστήσω αντίστοιχα την Δομνίκη, όχι τόσο για την πραγματοποίηση και υλοποίηση της πτυχιακής αυτής εργασίας όσο για ολοκλήρωσή την ακαδημαϊκή μας πορεία όπου καταφέραμε να την διασχίσουμε αλλά και να την ολοκληρώσουμε παρέα. Έξι χρόνια όπου συνέβησαν και αντιμετωπίσαμε μαζί πολλά αναπάντεχα γεγονότα, έξι χρόνια όπου μετέτρεψαν αυτήν την απλή γνωριμία του πρώτου εξάμηνου σε μια σπουδαία και σημαντική φιλία και για τις δυο μας. Ευχαριστώ Δομ Δομ για όλα.

Τελειώνοντας όμως θα θέλαμε να δώσουμε το μεγαλύτερο ευχαριστώ μας αλλά και όλη μας την αγάπη στις οικογένειες μας καθώς και σε όλους μας τους φίλους. Συγκεκριμένα λοιπόν, σαν Δομνίκη ευχαριστήσω την μαμά μου και τον αδελφό μου και σαν Έλλη τους γονείς μου και την αδελφή όπου ήταν και είναι πάντα δίπλα μας βοηθώντας και στηρίζοντας μας σε κάθε μας βήμα ώστε να μπορέσουμε να επιτύχουμε όλους μας τους στόχους. Και τέλος ευχαριστούμε όλους μας τους φίλος που ήταν πάντα δίπλα μας καθόλη την φοιτητική μας πορεία, είτε τους το ζητούσαμε είτε όχι, γεμίζοντας την πανέμορφες στιγμές και εμπειρίες.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη των βιο-εξανθρακωμάτων από το φύλλο της αλόης βέρα και η αξιολόγηση βασικών ιδιοτήτων αυτών υπό το πρίσμα της ανάπτυξης καινοτόμων εδαφοβελτιωτικών προϊόντων. Έπειτα λοιπόν από την χορήγησης αρκετής ποσότητας φύλλων αλόης από την επιχείρηση Συνεργατική Α.Ε. ακολούθησε η ξήρανση, η άλεση και η υδροθερμική επεξεργασία αυτών. Το στάδιο της υδροθερμικής επεξεργασίας πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου με την χρήση ένας υδροθερμικού αντιδραστήρα αυτόκλειστου τύπου SS304 σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες (180^0C και 220^0C) και σε τρεις διαφορετικούς χρόνους (2, 4 και 8 ώρες). Μετά την ολοκλήρωση της υδροθερμικής επεξεργασίας ακολούθησε ο υπολογισμός της απόδοσης της διεργασίας, ο χαρακτηρισμός των βιο-εξανθρακωμάτων ως προς το pH, αγωγιμότητα και την τέφρα τους και η βιοδοκιμασία βλάστησης με την μέθοδο του Zucconi. Στόχος αυτής είναι ο προσδιορισμός του δείκτη βλαστικότητας (GI%) προκειμένου να αποδειχθεί η ύπαρξη ή όχι φυτοτοξικότητας στα βιο-εξανθρακώματα.

Λέξεις κλειδιά: Υδροθερμική επεξεργασία, αλόη βέρα, βιοδοκιμασία βλάστησης, βιο-εξανθράκωμα.

ABSTRACT

The objective of the present study was to investigate biochars derived from aloe vera leaves and evaluate their basic properties with the aim of developing innovative soil improvement products. Following the provision of a sufficient quantity of aloe leaves by the company Synergetic S.A., the processes of drying, grinding, and hydrothermal treatment were carried out. The hydrothermal treatment phase was conducted entirely using a SS304 autoclave-type hydrothermal reactor at two different temperatures (180°C and 220°C) and for three different durations (2, 4, and 8 hours). After the completion of the hydrothermal treatment, the process yield was calculated, and the biochars were characterized in terms of pH, conductivity, and ash content. Additionally, a germination bioassay was performed using the Zucconi method. The aim of this test was to determine the germination index (GI%) in order to establish the presence or absence of phytotoxicity in the biochars.

Keywords: Hydrothermal treatment, aloe vera, germination bioassay, biochar.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ……8
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ……9
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ……10
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ……11
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ……11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ……12
1.1 Βιομάζα και στρατηγικές διαχείρισης……12
1.2 Τα είδη της βιομάζας……16
1.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας……17
1.4 Βιομηχανία παραγωγής γέλης από το φυτό αλόη βέρα……18
1.4.1 Λίγα λόγια για το φυτό αλόη βέρα……18
1.4.2 Προϊόντα και εφαρμογές της αλόης……21
1.5 Βιομηχανίες επεξεργασίας αλόης……23
1.6 Πλεονεκτήματα αλόης στον άνθρωπο……25
1.7 Εφαρμογές υπολειμμάτων αλόης……26

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ……28
2.1 Ιστορική ανασκόπηση……28
2.2 Μέθοδος υδροθερμικής επεξεργασίας……28
2.3 Τεχνολογίες υδροθερμικής επεξεργασίας……30
2.3.1 Χαρακτηριστικά της υδροθερμικής ανθρακοποίησης……31
2.3.2 Χαρακτηριστικά υδροθερμικής υγροποίησης……32
2.3.3 Χαρακτηριστικά υδροθερμικής αεριοποίησης……33
2.4 Υδροθερμική μέθοδος και νερό……34
2.4.1 Υποκρίσιμο νερό……34
2.4.2 Υπερκρίσιμο νερό……36
2.5 Υδροθερμική επεξεργασία σήμερα……38
2.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδροθερμική επεξεργασία……41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ……43
3.1 Σκοπός του πειράματος……43
3.2 Υλικά και εξοπλισμός……43
3.2.1 Περιγραφή αυτόκλειστου αντιδραστήρα (Hydrothermal Autoclav Reactor)……45
3.3 Πειραματικές μέθοδοι και χαρακτηρισμοί προϊόντων……46
3.3.1 Υδροθερμική επεξεργασία……46
3.3.2 Χαρακτηρισμός υδρο-βιο-εξανθρακωμάτων και υγρών υπολειμμάτων……47

3.3.3 Μέθοδος βιοδοκιμασίας φυτοτοξικότητας με την μέθοδο του Zucconi……..48

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ……51
4.1 Απόδοση της υδροθερμικής επεξεργασίας……51
4.2 Τέφρα……54
4.3 pH και αγωγιμότητα……55
4.3.1 pH……55
4.3.2 Αγωγιμότητα……56
4.4 Δείκτης βλαστικότητας……57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ……61

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ……62

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία επικεντρώθηκε σε ένα μείζονος σημασίας περιβαλλοντικό πρόβλημα που απασχολεί τις τελευταίες δεκαετίες παγκοσμίως και αυτό αφορά τον μεγάλο όγκο αγροτικών και μη αποβλήτων. Συγκεκριμένα στην πτυχιακή αυτή η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε ήταν τα φύλλα της αλόης βέρας όπου απορρίπτονται καθημερινώς χωρίς να εκμεταλλεύονται με κάποιον τρόπο. Όπως είναι γνωστό η γέλη από το φυτό της αλόης βέρας χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες μιας και έχει πολλές διαφορετικές εφαρμογές και χρησιμότητες στον άνθρωπο. Μερικές μάλιστα από τις βιομηχανίες όπου διαδραματίζεται σημαντικό ρόλο είναι στην φαρμακευτική βιομηχανία, στην βιομηχανία τροφίμων καθώς και στην βιομηχανία καλλυντικών.

Σκοπός της εργασίας ήταν να ερευνηθεί η πιθανότητα χρησιμοποίησης του φύλλου της αλόης σαν εδαφοβελτιωτικό έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία. Αρχικά λοιπόν αφού συλλέχθηκαν τα φύλλα της αλόης στο χώρο του εργαστήριο, ακολούθησε ο διαχωρισμός, η ξήρανση και η άλεση τους. Έπειτα με την βοήθεια ενός υδροθερμικού αντιδραστήρα αυτόκλειστου τύπου πραγματοποιήθηκε το στάδιο της υδροθερμικής επεξεργασίας. Από την διαδικασία αυτή προέκυψαν σημαντικά αποτελέσματα που αφορούσαν την απόδοση, την τέφρα, το pH και την αγωγιμότητα της βιομάζας. Στην συνέχεια ακολούθησε το στάδιο της βιοδοκιμασίας βλάστησης με την μέθοδο του Zucconi. Μέσω της μεθόδου αυτής μάλιστα προέκυψαν και τα τελικά αποτελέσματα και γραφήματα καταλήγοντας μάλιστα και στα τελικά συμπεράσματα ολόκληρης της πτυχιακής εργασίας.

Η πτυχιακή αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε στον χώρο του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Τεχνολογιών και Εφαρμογών (ΕΠΤΕ) του τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (ΕΛΜΕΠΑ) στα Χανιά, στο ακαδημαϊκό έτους 2023-2024 υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Δημήτριου Καλδέρη.

Συνολικά η πτυχιακή εργασία αποτελείται από 5 κεφάλαια μέσα στα όποια συμπεριλαμβάνονται η πειραματική διαδικασία, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα. Πιο αναλυτικά, το κεφάλαιο 1 αναφέρεται στην βιομάζα και συγκεκριμένα στο τι είναι η βιομάζα, ποια είναι τα είδη της και με ποιους τρόπους μπορεί να επεξεργαστεί. Ακόμα γίνεται λόγος για την αλόη βέρα, τις μεθόδους επεξεργασίας, τα προϊόντα της καθώς και τις εφαρμογές τόσο της ίδιας όσο και των υπολειμμάτων της μιας και αποτελεί το κύριο προϊόν μελέτης της πτυχιακής αυτής. Στο κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται εκτενής αναφορά στην υδροθερμική επεξεργασία, στις τεχνολογίες και στις μεθόδους της καθώς και στα πλεονεκτήματα και μειονέκτημα της. Το κεφάλαιο 3 καλύπτει το πειραματικό τμήμα της πτυχιακής εργασίας, περιγράφοντας την περιοχή μελέτης και τις διαδικασίες εκτέλεσης των πειραμάτων, συνοδευόμενες από λεπτομερείς φωτογραφίες και περιγραφές. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται τα συνολικά αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Και τελειώνοντας στο κεφάλαιο 5 συνοψίζονται τα συμπεράσματα ολόκληρης της πτυχιακής εργασίας.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

Ελληνικές Συντομογραφίες

- Α.Ε – Ανώνυμη Εταιρεία
- Α.Σ.Α. – Αστικά Στερεά Απόβλητα
- Α.Χ – Ανοξείδωτος Χάλυβας

Αγγλικές Συντομογραφίες

- GHGS – Greenhouse Gases, Αέρια του Θερμοκηπίου
- GI – Germination Index, Δείκτης Βλαστικότητας
- HTC – Hydrothermal Carbonization, Υδροθερμική Ανθρακοποίηση
- HTG – Hydrothermal Gasification, Υδροθερμική Αεριοποίηση
- HTL – Hydrothermal Liquefaction, Υδροθερμική Υδροποίηση
- HTT – Hydrothermal Process, Υδροθερμική Επεξεργασία
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική Αλλαγή
- PPL – Polypropylene Liner, Πολυπροπυλένιο
- PTFE – Polytetrafluoroethylene, Πολυτετραφθοροαιθυλένιο
- SCF – Supercritical Fluids, Υπερκρίσιμα Ρευστά
- SCWG – SuperCritical Water Gasification, Υδροθερμική Αεριοποίηση Υπερκρίσιμου Νερού

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1. Ο κύκλος του άνθρακα σε όλη την παραγωγή και χρήση βιομάζας

Εικόνα 1.2. Οι πιο σημαντικές πηγές βιομάζας

Εικόνα 1.3. Απεικόνιση όλων των τμημάτων από το οποίο δομείτε το φυτό aloe vera

Εικόνα 1.4. Σχηματική απεικόνιση τω τριών διαφορετικών στρωμάτων του φύλλο της αλόης

Εικόνα 2.1. Κλάδοι της επιστήμης όπου γίνεται εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας

Εικόνα 2.2. Πίεση και θερμοκρασία στις όποιες λειτουργούν οι τρεις διαφορετικές υδροθερμικές τεχνολογίες

Εικόνα 2.3. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής υδρογονάνθρακα με της διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης

Εικόνα 2.4. Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης της υδροθερμικής υγροποίησης μέσα σε σχεδόν μια δεκαετία σε 8 διαφορετικούς τομείς

Εικόνα 2.5. Σχηματική απεικόνιση της πορείας όπου ακολουθεί η υδροθερμική αεριοποίηση υποκρίσιμου σημείου

Εικόνα 2.6. Οι ιδιότητες του νερού κατά μήκος της γραμμής κορεσμού

Εικόνα 2.7. Διάγραμμα φάσεων υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού

Εικόνα 2.8. Αριθμός διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας τα τελευταία χρόνια και ποσοστά καταχωρίσεων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας σε διάφορες χώρες

Εικόνα 3.1 και 3.2. Εργαστηριακή φωτογραφία των φύλλων αλόης μετά την ξήρανση και πριν τον τεμαχισμό τους

Εικόνα 3.3 : Τα μέρη που αποτελούν τον υδροθερμικό αντιδραστήρα

Εικόνα 3.4 και 3.5 : Εργαστηριακή φωτογραφία των δοχείων μεταφοράς

Εικόνα 3.6: Εργαστηριακή φωτογραφία των τρυβλίων μετά το πέρας των 72 ωρών

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Σύγκριση φυσικών ιδιοτήτων μεταξύ αερίων, υπερκρίσιμων ρευστών και υγρών

Πίνακας 2.2. Πίνακας κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας ορισμένων υπερκρίσιμων ρευστών

Πίνακας 3.1. Συμβατικά εργαστηριακά σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα

Πίνακας 3.2. Προδιαγραφές λειτουργίας του υδροθερμικού αντιδραστήρα.

Πίνακας 3.3. Τα δείγματα, το εκχύλισμα των οποίων χρησιμοποιήθηκε στο τεστ φυτοτοξικότητας

Πίνακας 4.1. Υπολογισμός της μέσης απόδοσης των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν στους 180^{0}C στις τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους

Διάγραμμα 4.2. Το ποσοστό τέφρας στα βιο-εξανθρακώματα σε συνάρτηση του χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας

Πίνακας 4.3. Υπολογισμός της μέσης απόδοσης των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν στους 220^{0}C στις τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους

Πίνακας 4.4. Καταγραφή αποτελεσμάτων pH και αγωγιμότητας στα έξι δείγματα

Πίνακας 4.5. Καταγραφή αποτελεσμάτων του δείκτη βλαστικότητας

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 4.1. Γραφική απεικόνιση Απόδοσης (%) και Χρόνου (h) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C.

Διάγραμμα 4.2. Γραφική απεικόνιση pH και Χρόνου (h) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C

Διάγραμμα 4.3. Γραφική απεικόνιση Αγωγιμότητας (μS/cm) και Χρόνου (h) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C

Διάγραμμα 4.4. Γραφική απεικόνιση του δείκτη βλαστικότητας των 6 δειγμάτων, του κομπόστ και του απιονισμένου νερού

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Βιομάζα και στρατηγικές διαχείρισης

Οι τελευταίες δεκαετίες χαρακτηρίζονται από αύξηση του πλούτου, αλλά και από υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης και ως εκ τούτου, επιδείνωση της δημόσιας υγείας, κυρίως λόγω της αυξανόμενης χρήσης των ορυκτών καυσίμων για τις ανάγκες της βιομηχανικής και μετα-βιομηχανικής ανάπτυξης. Ως αποτέλεσμα, η παγκόσμια κοινότητα ψάχνει να βρει εναλλακτικούς τρόπους για την παραγωγή ενέργειας. Εξάλλου δεν είναι τυχαίο ότι πολλοί οργανισμοί από όλο και περισσότερες χώρες επιχειρούν να εντάξουν ένα κοινό κανονιστικό πλαίσιο για να προάγουν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, αντικαθιστώντας τους συμβατικούς ενεργειακούς πόρους.

Μελετώντας διάφορες εναλλακτικές ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα αποτελεί βασικό μέρος στις συζητήσεις για την ενέργεια σε επίπεδο πολιτικής στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η οποία κατάφερε να μετατρέψει τις διατάξεις για την εξοικονόμηση και την προστασία του περιβάλλοντος σε στρατηγικά αναπτυξιακά σχέδια [1].

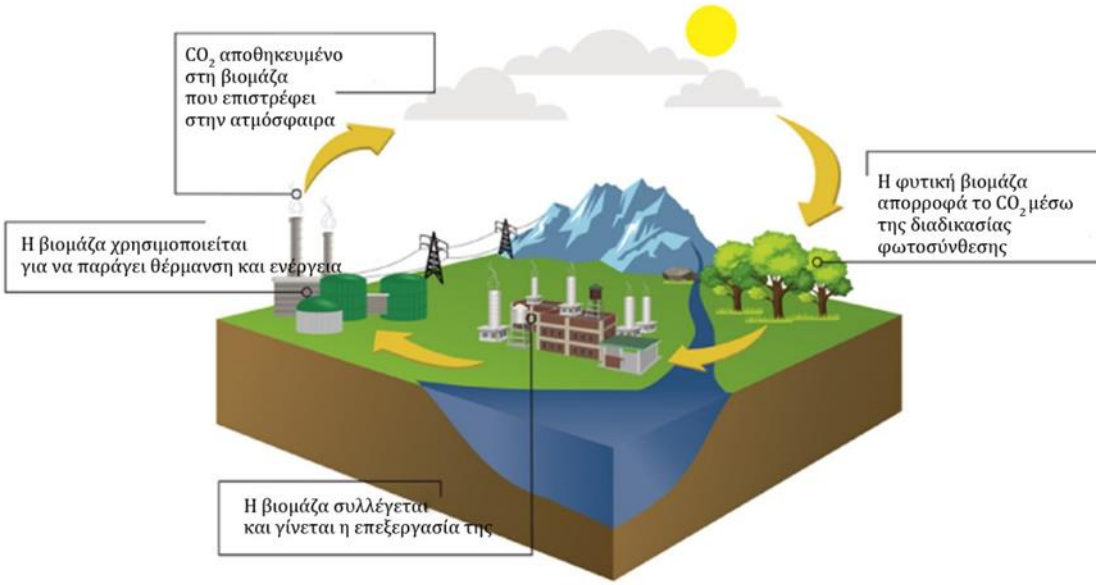
Λαμβάνοντας υπόψιν μάλιστα διάφορες εναλλακτικές πηγές ενέργειας, η βιομάζα υπήρξε αναπόσπαστο μέρος των ενεργειακών συζητήσεων στο πλαίσιο πολιτικής, το οποίο επιθυμούσε έντονα η Ευρωπαϊκή Ένωση, η οποία μπόρεσε να μετατρέψει τις διατάξεις εξοικονόμησης και προστασίας του περιβάλλοντος σε στρατηγικά αναπτυξιακά σχέδια.

Στην πραγματικότητα, η βιομάζα μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο ως πηγή ανανεώσιμης ενέργειας με τεράστιες δυνατότητες στην παραγωγή βιοκαυσίμων για τις μεταφορές, την ηλεκτρική ενέργεια και τη θερμότητα [2,3]. Στις βιομηχανικές χώρες, αναγνωρίζεται η οικονομική και πολιτική σημασία της βιοενέργειας, κάτι που αποδεικνύεται από πρωτοβουλίες όπως το «Σχέδιο Δράσης για τη Βιομάζα» και το «Πολυετές Σχέδιο», που εκπονήθηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, αντίστοιχα [1]. Το πρώτο υπογραμμίζει την ανάγκη μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), τηρώντας έτσι τις δεσμεύσεις που υπογράφηκαν στο Πρωτόκολλο του Κιότο και ειδικότερα για τις χώρες που δεν συμμετείχαν στην επικύρωση του Πρωτοκόλλου αυξάνοντας την ευαισθητοποίησή τους για το ζήτημα της υπερθέρμανσης του πλανήτη, το οποίο είναι ένα κρίσιμο θέμα με παγκόσμια σημασία. Το δεύτερο έγγραφο σχετίζεται με τις καλλιέργειες και τις πολιτικές για την ενέργεια που λαμβάνονται από πολλές χώρες. Η προαγωγή της βιοενέργειας έχει αυξηθεί στο πλαίσιο των αγροτικών πολιτικών, οδηγώντας σε μια διαφορετική και πιο αποδοτική χρήση της γης και συμβάλλοντας σημαντικά στη δημιουργία οικονομικών ευκαιριών σε αγροτικές περιοχές, συμπεριλαμβάνοντας τη

βελτίωση του εισοδήματος των αγροτών, τον περιορισμό της μετακίνησης από την ύπαιθρο στις πόλεις καθώς και την προστασία του περιβάλλοντος και του αγροτικού πολιτισμού.

Επιπλέον, το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής έχει φέρει πολλές χώρες σε υψηλότερα επίπεδα δεσμεύσεων και γι' αυτό έχουν δημιουργηθεί νέοι φορείς από την επιστημονική κοινότητα όπως το 1988 η Διεθνής Ομάδα για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC), προκειμένου να περιοριστεί η παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου (greenhouse gases emissions, GHGs) που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα [4], τα οποία προέρχονται κυρίως από την κατανάλωση ορυκτών καυσίμων. Αυτή η συζήτηση διεξάγεται παράλληλα με το σημαντικό ζήτημα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στη βιομάζα, ως βασικό στοιχείο της ενεργειακής ασφάλειας και της αειφόρου ανάπτυξης. Μάλιστα με τις πρόσφατες επιστημονικές ανακαλύψεις σχετικά με την εκμετάλλευση της βιομάζας, έχουν αναπτυχθεί πολλές υποσχόμενες τεχνικές ικανές να βελτιστοποιήσουν την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, θερμότητας και υγρών βιοκαυσίμων από αυτά τα φθηνά και άφθονα φυσικά υλικά.

Θα πρέπει όμως να γίνει αντιληπτό ότι η βιομάζα είναι μια εντελώς ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, επειδή το CO_2 που απελευθερώνεται μέσω της διαδικασίας καύσης και αξιοποίησης δεν οδηγεί σε αύξηση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, αφού είναι βιογενούς προέλευσης. Με άλλα λόγια, τα φυτά χρησιμοποιούν το CO_2 που απελευθερώνεται στο περιβάλλον από την αποδόμηση των άλλων φυτών για την ανάπτυξή τους και για τις μεταβολικές τους διεργασίες [5]. Επομένως, η εκμετάλλευση της βιομάζας οδηγεί μόνο σε ταχύτερη μεταφορά του CO_2 στην ατμόσφαιρα που θα χρησιμοποιηθεί ξανά από τα φυτά για να παράγουν ξανά βιομάζα (σχήμα 1.1) [4].



Εικόνα 1.1: Ο κύκλος του άνθρακα σε όλη την παραγωγή και χρήση βιομάζας (Τροποποιημένο) [1].

Κάθε οργανική ουσία που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από την διαδικασία της φωτοσύνθεσης θεωρείται βιομάζα. Λόγω της ετερογένειας των υλικών, την χρήση και την προέλευση, ο ορισμός της βιομάζας ποικίλει. Παρόλα αυτά, γενικότερα, η βιομάζα είναι ένας συνδυασμός υλικών φυσικής προέλευσης, που προέρχονται από φυτά όπως θάμνοι, δέντρα, φύκια, καλλιέργειες καθώς και όλα τα υλικά που αποτελούνται από οργανικές ουσίες εκτός από πλαστικά που προέρχονται από πετροχημικά και ορυκτά υλικά.

Η πιο σημαντική πηγή βιομάζας είναι αγροτικά και δασικά υπολείμματα (απορρίμματα από τη βιομηχανία επεξεργασίας ξύλου όπως ρινίσματα, πριονίδι κ.λπ.), υπολείμματα ζώων (κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις), λύματα, φύκια και υδρόβιες καλλιέργειες (σχήμα 1.2). Τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ) και τα ρεύματα αποβλήτων που προέρχονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες εμπίπτουν επίσης στην κατηγορία της βιομάζας μόνο εάν δεν μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν σε μεταγενέστερη επεξεργασία [4].



Εικόνα 1.1. Οι πιο σημαντικές πηγές βιομάζας. (Τροποποιημένο) [1].

Ο πλανήτης μας αποθηκεύει μια τεράστια ποσότητα βιομάζας διαθέσιμη σε διάφορες περιοχές, από δάση έως ωκεανούς. Πολλές μελέτες υπολογίζουν ότι τα συνολικά αποθέματα βιομάζας ανά τον κόσμο τόσο στο έδαφος όσο και στα ύδατα είναι περίπου 1,8 τρισεκατομμύρια τόνοι και 4 δισεκατομμύρια τόνοι, αντίστοιχα. Από ενεργειακή άποψη, η συνολική βιομάζα που υπάρχει στον κόσμο έχει δυνητική παραγωγική ικανότητα 33.000 EJ, που αντιστοιχεί σε περισσότερο από 80 φορές την ετήσια κατανάλωση ενέργειας στον κόσμο [15]. Ωστόσο, επί του παρόντος,

η βιομάζα αξιοποιείται εν μέρει και αντιπροσωπεύει μόνο το 14% της πρωτογενούς ενέργειας στον κόσμο, που ανέρχεται σε περίπου 56 εκατομμύρια TJ/έτος (1.230 Mtoe/έτος). Επιπλέον, η χρήση αυτής της πηγής δεν έχει ομοιογενή κατανομή σε όλο τον κόσμο. Πιο συγκεκριμένα, σε κάποιες αναπτυσσόμενες χώρες η βιομάζα παράγει έως και το 50% των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων μέσω της καύσης ξύλων, θάμνων, καθώς και αποβλήτων φυτικής και ζωικής προέλευσης ενώ από την άλλη, στις ανεπτυγμένες χώρες η παραγωγή ενέργειας από βιομάζα ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 11% περίπου της συνολικής παραγόμενης ενέργειας [15]. Για παράδειγμα, οι Ηνωμένες Πολιτείες καλύπτουν περίπου το 3% των ενεργειακών αναγκών της χώρας χρησιμοποιώντας βιομάζα, που αντιστοιχεί σε περίπου 3,2 εκατομμύρια TJ/έτος (70 Mtoe/έτος). Η Ευρώπη λαμβάνει επίσης το 3,5% της ενέργειάς της από βιομάζα (περίπου 40 Mtoe/έτος), ενώ ορισμένες χώρες όπως η Φινλανδία, η Σουηδία και η Αυστρία είναι πολύ πάνω από τον μέσο όρο, παράγοντας το 18%, το 17% και το 13% της συνολικής ενέργειάς τους από βιομάζας, αντίστοιχα [1].

Συνολικά, λαμβάνοντας υπόψη τις τεράστιες δυνατότητες για την εκμετάλλευση της βιομάζας ως πηγής ενέργειας, ορισμένες χώρες της κεντρικής και βόρειας Ευρώπης έχουν δημιουργήσει μεγάλες μονάδες συμπαραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας με χρήση βιομάζας. Για παράδειγμα η Γαλλία, η οποία διαθέτει τις μεγαλύτερες αγροτικές εκτάσεις στην Ευρώπη, έχει ενσωματώσει πολιτική φοροαπαλλαγής για την παραγωγή βιοντίζελ και αιθανόλης, προκειμένου να ενθαρρυνθεί η παραγωγή τους. Η Μεγάλη Βρετανία έχει αμελητέα παραγωγή βιοκαυσίμων λόγω οικονομικών ζητημάτων, αλλά επικεντρώνεται στην ανάπτυξη τεράστιων και αποτελεσματικών συστημάτων ανάκτησης βιοαερίου από χώρους υγειονομικής ταφής, τόσο για την παραγωγή θερμότητας όσο και ηλεκτρικής ενέργειας. Άλλες χώρες όπως η Σουηδία και η Αυστρία βασίζονται παραδοσιακά στην χρήση καυσόξυλων για θέρμανση κυρίως από ιτιές και λεύκες [1].

Η κλιματική αλλαγή και η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού εντείνουν την πίεση στο περιβάλλον και συμβάλλουν στην εξάντληση των φυσικών πόρων. Η Ευρωπαϊκή Στρατηγική για την Βιοοικονομία 2018-2030, που εκδόθηκε το 2012 και αναθεωρήθηκε το 2018, αναγνωρίζει αυτές τις προκλήσεις και υπογραμμίζει την ανάγκη για μια μετάβαση στην αποδοτική παραγωγή και κατανάλωση σε σχέση με τους πόρους, την μείωση και την αναγνώριση της αξίας των πόρων των αποβλήτων, καθώς και την αλλαγή της καταναλωτικής συμπεριφοράς. Η στρατηγική επισημαίνει την διατομεακή φύση της βιοοικονομίας μέσω των πέντε βασικών σκοπών για τη διαχείριση αλληλένδετων κοινωνικών προκλήσεων: τη διασφάλιση της επισιτιστικής ασφάλειας, τη βιώσιμη διαχείριση των φυσικών πόρων, την μείωση της εξάρτησης από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τον περιορισμό και την προσαρμογή στην κλιματική αλλαγή και τη δημιουργία θέσεων εργασίας και τη διατήρηση της ευρωπαϊκής ανταγωνιστικότητας. Αυτοί οι διατομεακοί στόχοι συνεπάγονται ότι όλες οι προκλήσεις διασυνδέονται μεταξύ των τομέων που παράγουν και επεξεργάζονται βιομάζα (γεωργία, δασοκομία, απόβλητα, θαλάσσιες βιομηχανίες, βιοτεχνίες) και υπάρχει ανάγκη προσαρμογής, ευθυγράμμισης και εναρμόνισης των

σχετικών πολιτικών για την αντιμετώπιση των φραγμών που υπάρχουν και που εμποδίζουν την ανάπτυξη της αγοράς που βασίζεται στη βιομάζα.

1.2 Τα είδη της βιομάζας

Η βιομάζα είναι μια ποικιλόμορφη πηγή ενέργειας που περιλαμβάνει διάφορα είδη οργανικών υλικών. Τα είδη βιομάζας και οι εφαρμογές τους είναι πολυάριθμα και ποικίλουν ανάλογα με την πηγή και την τεχνολογία επεξεργασίας. Παρακάτω αναφέρονται μερικά από τα κύρια είδη βιομάζας και οι χρήσεις τους:

1. **Ξυλώδης Βιομάζα:** Αυτή περιλαμβάνει ξύλο και υπολείμματα ξύλου που χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ενέργειας και θερμότητας. Η ξυλώδης βιομάζα είναι μια από τις πιο παραδοσιακές μορφές βιομάζας και χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμικής ενέργειας σε βιομηχανικές εφαρμογές [11,34].

2. **Γεωργικά Απόβλητα:** Αυτά περιλαμβάνουν υπολείμματα καλλιεργειών, όπως άχυρο και φλούδες, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε βιοενέργεια μέσω της πυρόλυσης ή της αεριοποίησης. Τα γεωργικά απόβλητα έχουν σημαντική δυναμική για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιομάζας λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας τους [34].

3. **Δασικά Υπολείμματα:** Υπολείμματα από δασικές εργασίες, όπως κλαδιά και φύλλα, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιομάζας. Αυτά τα υπολείμματα μπορούν να μετατραπούν σε καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανσης [34].

4. **Βιοενέργεια από Άλγη:** Η άλγη είναι μια μοναδική πηγή βιομάζας με μεγάλες δυνατότητες, καθώς μπορεί να καλλιεργηθεί σε υδάτινα περιβάλλοντα και να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα. Η καλλιέργεια άλγης δεν απαιτεί γόνιμη γη, και μπορεί να απορροφήσει ρύπους και εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα [11].

5. **Αστικά Απόβλητα:** Τα απόβλητα από τις πόλεις, όπως οργανικά απόβλητα και υπολείμματα τροφών, μπορούν να επεξεργαστούν για την παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης. Αυτή η διαδικασία μετατρέπει τα απόβλητα σε βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θέρμανσης [34].

6. **Ζωικά Απόβλητα:** Υπολείμματα από την κτηνοτροφία, όπως κοπριά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης, προσφέροντας μια βιώσιμη λύση για τη διαχείριση των αποβλήτων και την παραγωγή ενέργειας [11].

Όλα τα προαναφερόμενα είδη βιομάζας μπορούν να συμβάλλουν σημαντικά στην ανανεώσιμη ενέργεια και στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, υπό την προϋπόθεση ότι διαχειρίζονται με βιώσιμο τρόπο. Επιπλέον η μεγάλη ποικιλία των πηγών βιομάζας την καθιστούν μια ευέλικτη και ταυτόχρονα πολύτιμη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα καθώς και στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου.

1.3 Μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας

Η επεξεργασία της βιομάζας μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους, ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας και το τελικό προϊόν που πρέπει να παραχθεί. Οι παρακάτω μέθοδοι επιτρέπουν την αποτελεσματική αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή ενέργειας και άλλων πολύτιμων προϊόντων, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και την ενίσχυση της βιώσιμης ανάπτυξης. Οι σημαντικότερες μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας είναι:

1. **Κομποστοποίηση:** Η κομποστοποίηση είναι μια διαδικασία βιολογικής αποσύνθεσης οργανικών υλικών. Τέτοιου είδους οργανικά υλικά θεωρούνται τα φύλλα, τα κομμένα χόρτα καθώς και τα υπολείμματα τροφών. Με την κομποστοποίηση τα οργανικά υλικά μετατρέπονται στο λεγόμενο κομπόστ το οποίο είναι πλούσιο σε θρεπτικά στοιχεία και χρησιμοποιείται ως λίπασμα στο έδαφος βελτιώνοντας τη γονιμότητά του [58].

2. **Πυρόλυση:** Η πυρόλυση είναι μια θερμοχημική μέθοδος κατά την οποία η βιομάζα θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (280°C-1000°C) απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία αυτή παράγει βιοέλαια, βιοάνθρακα και αέρια καύσιμα. Οι διαφορετικοί τύποι πυρόλυσης (αργή, γρήγορη, flash) αποδίδουν διαφορετικά προϊόντα ανάλογα με τις θερμοκρασίες και τους χρόνους παραμονής [6,7].

3. **Αεριοποίηση:** Η αεριοποίηση μετατρέπει τη στερεά βιομάζα σε συνθετικό αέριο (syngas) μέσω θερμικής διάσπασης σε συνθήκες περιορισμένου οξυγόνου. Αυτή η μέθοδος είναι ιδανική για την παραγωγή βιοκαυσίμων και ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα [6].

4. **Υδροθερμική Επεξεργασία:** Περιλαμβάνει μεθόδους όπως η υδροθερμική ανθρακοποίηση και η υδροθερμική αεριοποίηση, οι οποίες πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Αυτές οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για υγρές πρώτες ύλες και έχουν χαμηλότερη ενεργειακή κατανάλωση σε σύγκριση με άλλες θερμοχημικές μεθόδους [6].

5. **Βιοχημική Μετατροπή:** Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει διεργασίες όπως η αναερόβια χώνευση, η ζύμωση και η χρήση ενζύμων για την αποικοδόμηση της βιομάζας σε βιοαέρια, αιθανόλη και άλλα βιοκαύσιμα. Η αναερόβια χώνευση, για παράδειγμα, μετατρέπει οργανικά απόβλητα σε βιοαέριο μέσω της δράσης μικροοργανισμών σε αναερόβιες συνθήκες [6,7].

Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι τα είδη βιομάζας περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών υλικών, όπως αγροτικά υπολείμματα, δασικά υπολείμματα, ζωικά απόβλητα, και αστικά οργανικά απόβλητα. Αυτή η ποικιλία επιτρέπει την αξιοποίηση διαφορετικών πηγών ανάλογα με τις διαθέσιμες πρώτες ύλες και τις τοπικές συνθήκες. Η χρήση πολλαπλών μεθόδων επεξεργασίας της βιομάζας συμβαίνει ανάλογα με το είδος της και τον επιθυμητό τελικό προϊόν. Η ευελιξία των μεθόδων και η δυνατότητα προσαρμογής τους σε διαφορετικές πηγές βιομάζας τις καθιστούν αποτελεσματικές και βιώσιμες λύσεις για την παραγωγή ενέργειας και άλλων προϊόντων, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Δεν μπορούν όλα τα είδη βιομάζας να υποστούν επεξεργασία με τον ίδιο τρόπο, και η καταλληλότητά τους για επεξεργασία εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η σύνθεσή τους, η ενεργειακή τους περιεκτικότητα και οι δομικές τους ιδιότητες [13,14].

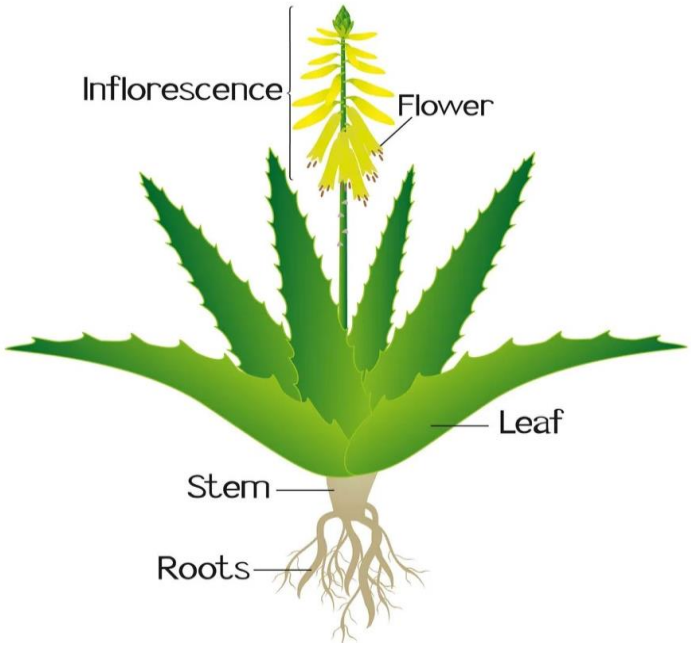
1.4 Βιομηχανία παραγωγής γέλης από το φυτό Αλόη Βέρα

1.4.1 Λίγα λόγια για το φυτό αλόη βέρα

Το φυτό Αλόη Βέρα (Aloe Vera) είναι ευρέως γνωστό εδώ και αιώνες και χρησιμοποιείται επανειλημμένα λόγω των ευεργετικών του ιδιοτήτων. Πιο αναλυτικά, το όνομα Aloe vera προέρχεται από την αραβική λέξη "Alloeh" που σημαίνει "λαμπερή πικρή ουσία", ενώ το "vera" στα λατινικά σημαίνει "αληθινή". Η Αλόη κατατάσσεται στα παχύφυτα και συγκεκριμένα ανήκει στην οικογένεια των αλοειδών (Aloaceae), όπου περιλαμβάνονται τουλάχιστον άλλα 450 είδη διαφορετικών φυτών Αλόης. Αναπτύσσεται κυρίως στην Αφρική, την Ασία και την Μεσόγειο και οι απαιτήσεις της σε εδάφη και κλιματικές συνθήκες δεν είναι μεγάλες. Παρόλα αυτά ιδανικότερα θεωρούνται τα καλά αποστραγγιζόμενα και ελαφρώς αμμώδη ή πηλώδη εδάφη. Όσον αφορά επιπλέον την εμπορική

καλλιέργεια συνίστανται οι θερμοκρασίες ανάπτυξης του φυτού να είναι στους 20-25^{o}C και το pH του εδάφους να είναι ελαφρώς αλκαλικό (pH 7 με 7,6) [20,21].

Το φυτό της αλόης έχει συνήθως ύψος 60 με 100 cm και αποτελείται από τις ρίζες, τον βλαστό, τα φύλλα και τα άνθη. Συχνό είναι το φαινόμενο, σε νεαρά φυτά κυρίως, ο κεντρικός βλαστός να μην εμφανίζεται ή όταν αυτό συμβαίνει έχει ύψος που δεν υπερβαίνει τα 40cm. Γύρω από τον βλαστό και σε κοντινή απόσταση από το έδαφος, αναπτύσσονται τα φύλλα της αλόης με την μορφή ροζέτας. Έχουν τριγωνικό - λογχοειδές σχήμα και είναι αρκετά σαρκώδη με παχιά όψη και οδοντωτές άκρες για προστασία. Τα άνθη αναπτύσσονται από το κέντρο του φυτού σε βότρυες (τσαμπιά) σε διάφορες αποχρώσεις όπως λευκό, κίτρινο, κόκκινο ή πορτοκαλί. Συνήθως ανθίζουν μια φορά τον χρόνο ανάλογα πάντα με το είδος του φυτού και τον τόπο [21,22].



Εικόνα 1.3: Απεικόνιση όλων των τμημάτων από το οποίο δομείτε το φυτό aloe vera [19].

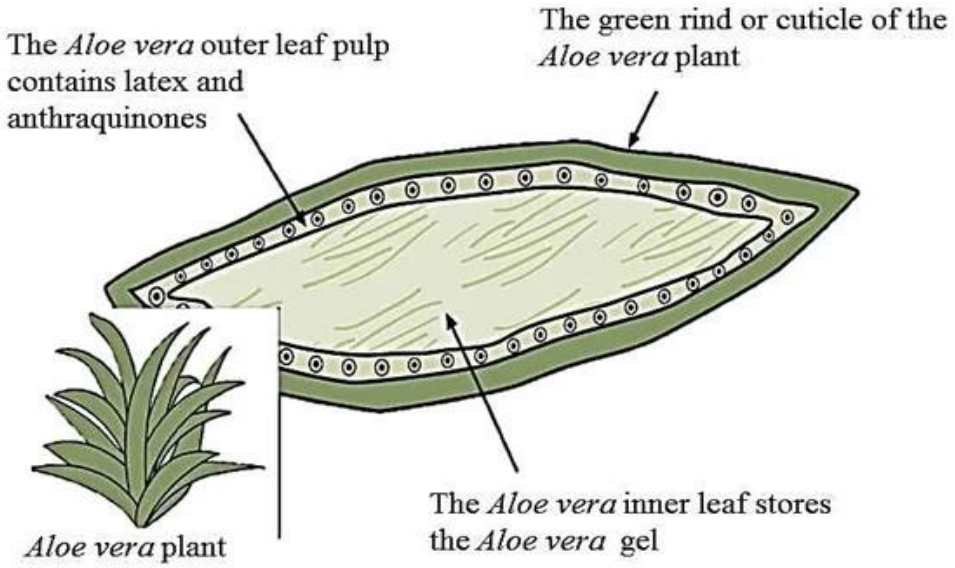
Καθένα από τα φύλλα της αλόης έχει μια συγκεκριμένη δομή η οποία αποτελείται από τρία διαφορετικά στρώματα. Αυτά είναι:

1. Aloe Rind- Outer Leaf (Εξωτερικό στρώμα)
2. Aloe Latex (Μεσαίο στρώμα λατέξ) και
3. Inner Leaf Juice (Εσωτερικό τζέλ)

Πιο συγκεκριμένα, το εξωτερικό στρώμα ή αλλιώς φλοιός είναι σκληρό και κηρώδης, αποτελείται από σχεδόν 20 κύτταρα και σκοπός του είναι η προστασία των υπολοίπων στρωμάτων και η σύνθεση πρωτεϊνών και υδατανθράκων. Το μεσαίο στρώμα αποτελείται από το λάτεξ, το οποίο έχει την μορφή κίτρινου χυμού στον

οποίο περιλαμβάνονται γλυκοσίδες και ανθρακινόνες. Τελευταίο και σημαντικότερο είναι το τρίτο στρώμα του φύλλου το οποίο αποτελείται από ένα διαυγές τζέλ γνωστό και ως παρέγχυμα ή γέλη. Σύμφωνα με μελέτες το τζέλ αυτό αποτελεί το 70 με 80% του νωπού βάρους του φυτού μιας και το 99% του στρώματος αυτού είναι νερό. Επιπλέον μελέτες έχουν δείξει ότι το παρέγχυμα είναι υπεύθυνο για σχεδόν όλες τις θεραπευτικές ιδιότητες του φυτού μιας και πέρα από νερό αποτελείται και από αμινοξέα, βιταμίνες, γλυκομαννάνες, λιπίδια και στερόλες.

Όπως προαναφέρθηκε για το εσωτερικό τμήμα της αλόης χρησιμοποιούνται διάφοροι όροι μεταξύ των οποίων, εσωτερικός πολτός, εσωτερική γέλη καθώς και εσωτερικό παρέγχυμα του φύλλου. Υπάρχει όμως μια διαφορά μεταξύ της εσωτερικής γέλης και του παρεγχύματος που αξίζει να σημειωθεί. Με τον όρο «παρέγχυμα» αναφερόμαστε σε ολόκληρο το εσωτερικό τμήμα του φύλλου, όπου περιλαμβάνονται και τα κυτταρικά τοιχώματα και οργανίδια, ενώ με τον όρο «γέλη» αναφερόμαστε συγκεκριμένα στο διαυγές και παχύρευστο υγρό που υπάρχει στο εσωτερικό των κυττάρων του παρεγχύματος [20,22].



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση τω τριών διαφορετικών στρωμάτων του φύλλο της αλόης [20].

Αυτό που κάνει την αλόη και συγκεκριμένα την νωπή γέλη της τόσο σημαντική και ευεργετική είναι τα δραστικά συστατικά που περιέχονται σε αυτήν. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει πάνω από 75 διαφορετικά δραστικά συστατικά που παράγει το φυτό και χωρίζονται σε κάποιες βασικές (δέκα) ομάδες μεταξύ των οποίων είναι τα αμινοξέα, τα ένζυμα, οι βιταμίνες, οι λιγνίνες, το σαλικυλικό οξύ, οι σαπωνίνες, οι απλοί και σύνθετοι πολυσακχαρίτες. Πιο συγκεκριμένα η γέλη περιέχει 20 από τα 22 αμινοξέα που συναντώνται στην φύση, εκ των οποίων η ύπαρξη των 7 είναι βασική για τον οργανισμό μας.

Περίπου 12 ανθρακινόνες, διάφορα ένζυμα όπως αλκαλική φωσφατάση και η αμυλάση, λιγνίνη, μέταλλα όπως σίδηρος, μαγνήσιο, νάτριο και χαλκός, σάκχαρα, μαλικό οξύ, σαλικυλικό οξύ, σαπωνίνες, λιπαρά οξέα και πολλές βιταμίνες όπως Α, B_1, B_2, μικρές ποσότητες B_{12}, C και Ε.

Συνεπώς κατανοούμε ότι στην ύπαρξη όλων των παραπάνω δραστικών συστατικών οφείλεται η διαρκής έρευνα και ανάπτυξη της αλόης μιας και μέσα από αυτά καταφέρνει να αποκτά τις τόσες διαφορετικές ευεργετικές ιδιότητες που έχει. Για τον λόγο αυτό μάλιστα εδώ και δεκαετίες γίνεται χρήση της σε διάφορους τομείς όπως είναι η ιατρική, η φαρμακευτική, η βιομηχανία τροφίμων και κυρίως η βιομηχανία προϊόντων υγιεινής.

Μπορεί να υπάρχουν πάνω από 450 διαφορετικά είδη Αλόης άλλα μόνο 4 από αυτά έχουν αποδειχθεί με επιστημονικές μελέτες ότι διαθέτουν φαρμακευτικές ιδιότητες. Αυτά είναι η Aloe barbadensis, η Aloe perryi,η Aloe ferox και η Aloe arborescens. Από όλα τις ποικιλίες όμως η πιο ευρέως χρησιμοποιουμένη τόσο στην βιομηχανία όσο και στην θεραπευτική ιατρική είναι η γέλη του φυτού Aloe Barbadensis Miller, γνώστη σε όλους μας και σαν Aloe Vera [21,22,23].

1.4.2 Προϊόντα και εφαρμογές της αλόης

Αφού γίνεται λόγος όμως για την παγκόσμια αγορά της αλόης είναι απαραίτητος και ένας εξτρά διαχωρισμός κατηγοριοποίησης ανάλογα με το προϊόν που λαμβάνεται, την μορφή που έχει και τον λόγο χρήσης του [26,28]. Πιο συγκεκριμένα,

Τα προϊόντα αλόης που εξετάζονται στην έκθεση αγοράς είναι:

a) Το εκχύλισμα γέλης της αλόης
b) Το εκχύλισμα ολόκληρων των φύλλων της Αλόης

Οι σημαντικότερες μορφές αλόης στην αγορά είναι:

a) Τα συμπυκνώματα
b) Το τζέλ
c) Τα αναψυκτικά – Ποτά
d) Οι κάψουλες
e) Η σκόνη

Και οι κορυφαίες βιομηχανικές χρήσεις της είναι στην:

a) Φαρμακευτική βιομηχανία
b) Βιομηχανία τροφίμων
c) Βιομηχανία καλλυντικών

Πιο αναλυτικά, ορισμένες από τις κυριότερες εφαρμογές της γέλης της αλόης παγκοσμίως είναι:

1. **Καλλυντικές και Δερματολογικές Χρήσεις:** Η αλόη βέρα είναι δημοφιλές συστατικό στις καλλυντικές συνθέσεις για τις ενυδατικές της ιδιότητες και την ικανότητα να ενισχύει τη διαπερατότητα του δέρματος. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι συνθέσεις που περιέχουν αλόη βέρα μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά την ενυδάτωση του δέρματος και είναι αποτελεσματικές στη θεραπεία δερματικών καταστάσεων όπως η ψωρίαση και η ακμή [10].

2. **Ανασκόπηση στις βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές:** Η αλόη βέρα περιέχει αντιοξειδωτικά, αντιμικροβιακά, αντιφλεγμονώδη και ανοσοτροποποιητικά συστατικά. Αυτές οι ιδιότητες την καθιστούν κατάλληλη για εφαρμογές σε αναγεννητική ιατρική και μηχανική ιστών [9].

3. **Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού:** Η αλόη βέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοαπορροφητικό υλικό για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων από το νερό. Αυτή η εφαρμογή αξιοποιεί τις απορροφητικές ιδιότητες των αποβλήτων της αλόης βέρα [9].

4. **Τρόφιμα και Διατροφικά Συμπληρώματα:** Στη βιομηχανία τροφίμων, το τζέλ αλόης βέρα χρησιμοποιείται για τα οφέλη του στην υγεία, συμπεριλαμβανομένων των υπογλυκαιμικών (μείωση σακχάρου στο αίμα) και γαστροπροστατευτικών ιδιοτήτων του. Τα προϊόντα αλόης βέρα ενσωματώνονται σε διάφορα τρόφιμα και ποτά για να παρέχουν διατροφικά και θεραπευτικά οφέλη [10].

5. **Κλωστοϋφαντουργία:** Η αλόη βέρα χρησιμοποιείται για να ενισχύσει τις λειτουργικές ιδιότητες των υφασμάτων. Για παράδειγμα, το τζέλ αλόης βέρα εφαρμόζεται σε βαμβακερά υφάσματα για να προσδώσει αντιβακτηριακές ιδιότητες και να βελτιώσει την απαλότητα. Αυτή η εφαρμογή είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη για τα ιατρικά υφάσματα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας [18].

6. **Επούλωση Πληγών και Αντιφλεγμονώδεις Εφαρμογές:** Η αλόη βέρα είναι γνωστή για τις ιδιότητες επούλωσης πληγών. Το τζέλ της εφαρμόζεται σε εγκαύματα και κοψίματα για να επιταχύνει την επούλωση και να μειώσει τη φλεγμονή. Οι πολυσακχαρίτες της αλόης βέρα προάγουν την αναγέννηση των κυττάρων και μειώνουν τον πόνο και το πρήξιμο στις πληγές [10].

1.5 Βιομηχανίες επεξεργασίας αλόης

Οι παραπάνω εφαρμογές δείχνουν την πολυχρηστικότητα και την αποτελεσματικότητα της αλόης βέρα σε διάφορους τομείς, καθιστώντας την έναν πολύτιμο πόρο για την υγεία, τα καλλυντικά και τις βιομηχανικές εφαρμογές.

Όλοι οι προαναφερόμενοι λόγοι αποτελούν την αφορμή όπου τις τελευταίες δεκαετίες σε ολόκληρο τον πλανήτη άλλα και στην Ελλάδα συγκεκριμένα η καλλιέργεια, η παραγωγή και η βιομηχανία της αλόης έχει αναπτυχθεί σε τόσο μεγάλο βαθμό. Μάλιστα μέσα από παγκόσμια στατιστικά και έρευνες που πραγματοποιήθηκαν το έτος 2022-2023 για την αλόη προέκυψαν τα εξής σημαντικά στοιχεία [25,27]:

1. Η παγκόσμια αγορά αλόης το 2023 άγγιξε σχεδόν τα 708,69 εκατομμύρια.
2. Η περιοχή της Ασίας – Ειρηνικού κατείχε μερίδια 32,71% το 2022 στον τομέα της αγοράς αντιπροσωπεύοντας έτσι το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας κατανάλωσης.
3. Η Ταϊλανδή θεωρήθηκε ο κορυφαίος παράγωγος αλόης μιας και κατέχει περισσότερο από το ένα τρίτο της παγκόσμιάς παραγωγής.
4. Και η Ινδία αποδείχθηκε η ταχύτερη αναπτυσσόμενη αγορά καλλυντικών με αλόη στον κόσμο

Πέραν όμως από την Αφρική και την Ασία όπου κατέχουν κυρίαρχο ρόλο στην παραγωγή αλόης αξίζει να αναφερθούμε και στην Ελλάδα, η οποία την τελευταία δεκαετία φαίνεται να έχει ραγδαία ανάπτυξη στο κομμάτι τόσο της καλλιέργειας όσο και της παραγωγής. Όλες οι καλλιέργειες της αλόης στην χώρα μας αφορούν την ποικιλία Aloe Barbadensis Miller με της μεγαλύτερες εκτάσεις να βρίσκονται στην Κρήτη, την Νάξο και την Πελοπόννησο, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν την συναντάμε και αλλού. Στην Ελλάδα θα λέγαμε ότι υπάρχουν δυο ειδών εταιρίες που αφορούν την αλόη. Αυτές που καλλιεργούν και παράγουν τα προϊόντα τους από της δικές τους εκτάσεις και δευτέρων αυτές που έχουν καθαρά βιομηχανικό σκοπό και προμηθεύονται την αλόη από άλλους εξωτερικούς τους συνεργάτες.

Κυρίως επικρατεί ο δεύτερος τύπος εταιριών στην Ελλάδα μιας και πολλοί προτιμούν να επικεντρώνονται στο βιομηχανικό κομμάτι της αλόης με σκοπό την παραγωγή προϊόντων και όχι την καλλιέργεια της. Τέτοιου είδους εταιρίες είναι η «Hellenic Aloe» και η «Litinas Aloe» όπου λαμβάνουν από τους συνεργαζόμενους καλλιεργητές τους τις απαραίτητες ποσότητες αλόης προκειμένου να παράγουν τα προϊόντα τους. Αυτά συνήθως είναι κρέμες και οροί ομορφιάς, καλλυντικά καθώς και χυμοί με μεγάλη περιεκτικότητα αλόης. Από την άλλη μεριά λιγότερες είναι οι εταιρίες όπου επικεντρώνονται κυρίως στην καλλιέργεια και παραγωγή αλόης και όχι στην βιομηχανία της. Οι δυο μεγαλύτερες, αυτού του τύπου, εταιρίες στην Ελλάδα είναι η «Aloe Vera Hellas» και η «Aloe Vera Naxos» που έχουν ως έδρες το Ηράκλειο Κρήτης και την Νάξο αντίστοιχα. Η «Aloe Vera Hellas» ξεκίνησε το 2012 να δραστηριοποιείται καθαρά και μόνο στο κομμάτι της καλλιέργειας και της πώλησης της Αλόης.

Τα τελευταία χρόνια όμως και αφού έχει αυξήσει τις εκτάσεις της καταφέρνει να παράγει και προϊόντα όπως συμπληρώματα διατροφής, μαρμελάδες, καλλυντικά και αντισηπτικά με κοινό στοιχείο όλων βέβαια την αλόη. Αντίστοιχα με αυτήν και η «Aloe Vera Naxos» ξεκίνησε το 2014 με την καλλιέργεια της αλόης και πλέον έχει εξελιχθεί και στην παραγωγή του «Aloven» που αφορά την φροντίδα του δέρματος [23,30,32].

Σε όλες όμως τις βιομηχανίες συναντάμε ένα κοινό στοιχείο. Αυτό αφορά την διαδικασία παραλαβής της γέλης από το φυτό, ώστε να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων.

Πιο αναλυτικά η μεθοδολογία παραλαβής της γέλης περιλαμβάνει τα εξής βασικά στάδια:

1. Συγκομιδή της πρώτης ύλης (των φύλλων)
2. Πλύσιμο των φύλλων
3. Τεμαχισμός φύλλων
4. Αποφλοίωση φύλλων
5. Συλλογή γέλης και
6. Αποθήκευση

Όταν όμως η γέλη προορίζεται για βιομηχανική χρήση και όχι για προσωπική στην μεθοδολογία προστίθενται και κάποια έξτρα βήματα που αφορούν την παραγωγική διαδικασία των προϊόντων. Σε αυτή την περίπτωση έχουμε τα
εξής στάδια:

1. Συγκομιδή της πρώτης ύλης (των φύλλων)
2. Πλύσιμο των φύλλων
3. Τεμαχισμός φύλλων
4. Αποφλοίωση φύλλων
5. Συλλογή γέλης και
6. Διήθηση γέλης
7. Σταθεροποίηση γέλης με
    a. Προσθήκη πρόσθετων υλών
    b. Θερμική επεξεργασία
8. Εμφιάλωση προϊόντος
9. Αποθήκευση προϊόντος
10. Διανομή προϊόντος

Πέραν όμως από τα θετικά της αλόης θα πρέπει να αναφερθούμε και σε ένα συχνό πρόβλημα που προκύπτει και αυτό έχει να κάνει με το εξωτερικό τμήμα του φυτού. Πιο συγκεκριμένα μπορεί παγκοσμίως το τζέλ αλόης να έχει μεγάλη ζήτηση όμως δεν συμβαίνει το ίδιο και με τις φλούδες του φυτού που για πολλούς θεωρείται απλά ένα γεωργικό απόβλητο. Μπορούμε να κατανοήσουμε τον μεγάλο όγκο αποβλήτου που δημιουργείται από το φύλλο της αλόης αν απλώς σκεφτούμε ότι ένα μόνο φυτό αποτελείται κατά μέσο όρο από 16 φύλλα. Για τον λόγο τα τελευταία χρόνια έχει γίνει επιτακτική ανάγκη να βρεθούν τρόποι αξιοποίησης τους προκειμένου να μειωθεί ο αριθμός των αποβλήτων από το συγκεκριμένο φυτό.

Η σπουδαιότερη μέθοδός που έχει αναπτυχθεί τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκοσμίως για την επαναχρησιμοποίηση των φύλλων της αλόης είναι η κομποστοποίηση. Με την μέθοδο αυτή προστίθεται έξτρα οργανική ύλη στο κομπόστ μας το οποίο έπειτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιολογικό λίπασμα. Θα πρέπει όμως να πραγματοποιείται περαιτέρω έλεγχος στο λίπασμα που προκύπτει μιας και δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι στο εξωτερικό φύλλο της αλόη βέρας περιέχετε μια ουσία, η ονομαζόμενη αλοΐνη η οποία είναι αρκετά τοξική για τα φυτά.

1.6 Πλεονεκτήματα αλόης στον άνθρωπο

Από τα αρχαία χρόνια η αλόη είχε θεωρηθεί ως θεραπευτικό φυτό μιας και συχνή ήταν η χρήση της από διάφορους πολιτισμούς για την αντιμετώπιση πληθώρας ασθενειών. Εκτός όμως από την θεραπευτική της ιδιότητα ήταν γνωστή και για την καλλυντική της χρήση από τις γυναίκες της Αίγυπτου μιας και αποτελούσε απαραίτητό συστατικό της καθημερινής τους περιποίησης.

Με το πέρας των χρόνων και βασιζόμενοι στα όσα υποστήριζαν οι αρχαίοι ξεκίνησε μια διαρκής έρευνα για την αλόη και τις ιδιότητες της, η οποία απασχολεί μέχρι και σήμερα. Έπειτα από τόσες μελέτες όμως έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι η αλόη και συγκεκριμένα η γέλη της μπορεί να προσφέρει πολλά οφέλη στον άνθρωπο και την υγειά του, τόσο εσωτερικά όσο και εξωτερικά. Σύμφωνα με την ιατρική μάλιστα έχει αποδειχθεί ότι η αλόη μπορεί να βοηθήσει στην θεραπεία του έλκους καθώς και στην αντιμετώπιση γαστρεντερικών και νεφρικών προβλημάτων. Αναφερόμενοι όμως σε εξωτερικά τραύματα μπορεί να βοηθήσει σε διάφορες δερματικές παθήσεις, ερεθισμούς, πληγές ακόμα και σε εγκαύματα μικρής σπουδαιότητας.

Συνεπώς η αλόη παίζει σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη υγειά μιας και διαθέτει μεγάλο εύρος ιδιοτήτων. Για τον λόγο αυτό μάλιστα έχουν γίνει προσπάθειες ταξινόμησης των ιδιοτήτων της με τις σημαντικότερες αυτών να είναι [22,24]:

1. Αντιοξειδωτικές ιδιότητες
2. Αντιικές και αντικαρκινικές ιδιότητες
3. Αντιμικροβιακές ιδιότητες
4. Ανοσοποιητικές ιδιότητες
5. Αντιφλεγμονώδης δράση
6. Επιδράσεις στο γαστρεντερικό σύστημα
7. Επιδράσεις στο δέρμα
8. Επουλωτικές ιδιότητες

1.7 Εφαρμογές υπολειμμάτων αλόης

Η αλόη χρησιμοποιείται ευρέως και ως βιομάζα είναι μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή που μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή ενέργειας και άλλων βιοπροϊόντων. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις κύριες χρήσεις της:

1. **Ανασκόπηση στις βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές:** Η αλόη βέρα περιέχει αντιοξειδωτικά, αντιμικροβιακά, αντιφλεγμονώδη και ανοσοτροποποιητικά συστατικά. Αυτές οι ιδιότητες την καθιστούν κατάλληλη για εφαρμογές σε αναγεννητική ιατρική και μηχανική ιστών [9].

2. **Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού:** Το φύλλο της αλόης βέρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοαπορροφητικό υλικό για την απομάκρυνση φαρμακευτικών ρύπων από το νερό. Αυτή η εφαρμογή αξιοποιεί τις απορροφητικές ιδιότητες των αποβλήτων της αλόης βέρα [9].

3. **Παραγωγή βιοαιθανόλης:** Το φύλλο της αλόης βέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω απολιγνινοποίησης και άλλων διαδικασιών. Η αλόη μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμα μέσω της διαδικασίας της ζύμωσης. Αυτή η μορφή βιοκαυσίμου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή καυσίμων για μηχανές εσωτερικής καύσης. Η μέθοδος αυτή, αξιοποιεί τα φυτικά απόβλητα και τα μετατρέπει σε ανανεώσιμα καύσιμα [9].

4. **Παραγωγή Βιοενέργειας με καύση για θερμότητα και ηλεκτρισμό:** Η αλόη βέρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιομάζα για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού μέσω καύσης. Τα απόβλητα φύλλων αλόης βέρα και τα δείγματα βιοάνθρακα της μπορούν να αποτελέσουν βιώσιμη πηγή ενέργειας. Η καύση αυτών των υλικών παράγει θερμότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρισμού (CHP). Αυτή η μέθοδος συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας, τη διαφοροποίηση των καυσίμων και την παροχή καθαρότερης ενέργειας [8].

5. **Παραγωγή Βιοαερίου:**
    - **Αναερόβια Χώνευση:** Η παραγωγή βιοαερίου από την αλόη μέσω αναερόβιας χώνευσης περιγράφεται ως βιώσιμη τεχνολογία που αξιοποιεί τα οργανικά απόβλητα της αλόης για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αναερόβια αποδόμηση της βιομάζας της αλόης σε κλειστό περιβάλλον, όπου μικροοργανισμοί διασπούν την οργανική ύλη, παράγοντας βιοαέριο που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα [12].

- **Κομπόστ:** Τα υπολείμματα της αλόης μετά την εξαγωγή των ενεργειακών προϊόντων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κομπόστ. Το φύλλο της αλόης είναι αποτελεσματικό ως υλικό για κομποστοποίηση λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε θρεπτικά συστατικά. Αυτά τα συστατικά βελτιώνουν την ποιότητα του κομπόστ και τη δομή του εδάφους, ενισχύοντας την ανάπτυξη των φυτών [17].

Η χρήση της αλόης ως βιομάζα όχι μόνο συμβάλλει στη βιώσιμη ανάπτυξη και την ενεργειακή ανεξαρτησία, αλλά επίσης βοηθά στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και στην αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

Κεφάλαιο 2

Υδροθερμική Επεξεργασία

2.1 Ιστορική ανασκόπηση

Τον 19ο αιώνα καταγράφεται η πρώτη δημοσιευμένη έρευνα σχετικά με την υδροθερμική διαδικασία. Πρωτοπόρος της διαδικασίας αυτής ήταν ο Γερμανός γεωλόγος και χημικός Karl Emil Von Schafhäutl. Η δημοσίευση αυτή συντάχθηκε το 1845 και αναφερόταν στην επιτυχημένη προσπάθεια του Schafhäutl να συνθέσει κρύσταλλα χαλαζία σε μικροσκοπικό μέγεθος από τον μετασχηματισμό κατακρημνισμάτων πυριτικού οξέος με την βοήθεια ενός χωνευτή Papin's. Μπορεί η διαδικασία που ακολουθήσε ο Schafhäutl να μην ήταν αποκλειστικά όμοια με την υδροθερμική επεξεργασία όπως είναι γνωστή σήμερα άλλα αποτέλεσε ένα σημαντικό πρώιμο παράδειγμα επηρεάζοντας την εξέλιξη της υδροθερμικής τεχνολογίας αλλά και τον τρόπο σκέψης όσων ασχολήθηκαν μεταγενέστερα με αυτήν.

Ένας από τους μεταγενέστερους και ίσως σημαντικότερους ερευνητές που ασχολήθηκε και περιέγραψε την υδροθερμική επεξεργασία της βιομάζας στα πειράματα του ήταν ο Friedrich Bergius το 1913. Μάλιστα το 1931 ο Bergius βραβεύτηκε μαζί με τον Carl Bosch με βραβείο Νόμπελ χημείας, για την συμβολή τους στην ανάπτυξη της υδροθερμικής επεξεργασίας και κυρίως στον τομέα του υγρού καυσίμου [35]. Συγκεκριμένα ο Bergius ανέπτυξε μεθόδους για τη μετατροπή άνθρακα σε υγρά καύσιμα στα τέλη του Α' Παγκοσμίου Πολέμου. Αυτές οι μέθοδοι συνεχίστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών καυσίμων [36].
Δικαίως λοιπόν ο Bergius θεωρείται ένας από τους πρωτοπόρους στην ανάπτυξη της υδροθερμικής επεξεργασίας όμως για να αποκτήσει η υδροθερμική επεξεργασία την μορφή που έχει σήμερα χρειάστηκε η συνεισφορά πολλών ακόμα ερευνητών.

2.2 Μέθοδος υδροθερμικής επεξεργασίας

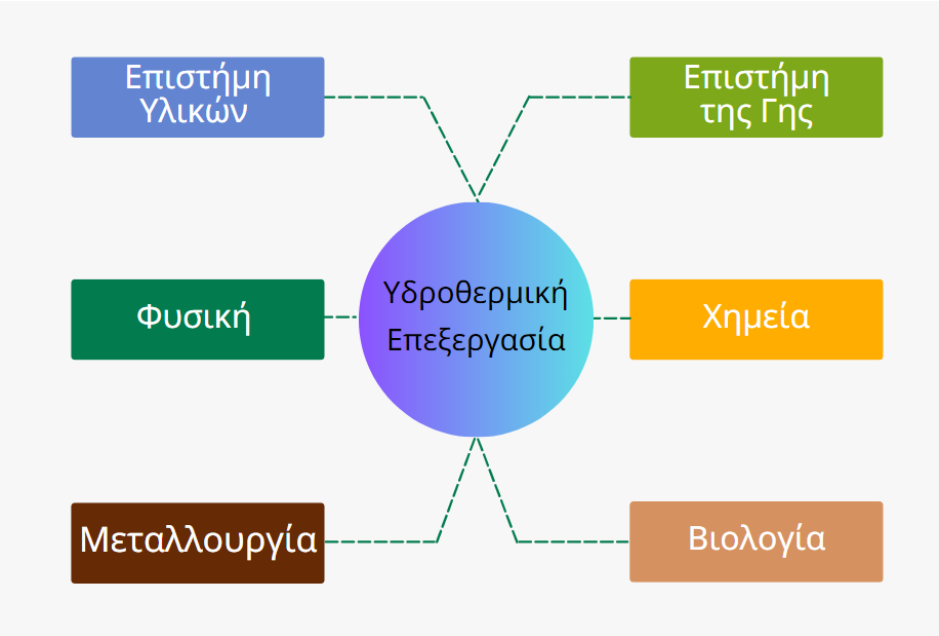
Η υδροθερμική επεξεργασία (Hydrothermal Processing HTT), αναφέρεται σε μια καινοτόμο μέθοδο θερμοχημικής επεξεργασίας ουσιών ή υλικών. Πραγματοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, παρουσία νερού, με ή χωρίς την χρήση καταλυτή ή κάποιου πρόσθετου χημικού. Ο Bergius ήταν από τους πρωτοπόρους που έκαναν λόγω για την υδροθερμική επεξεργασία στα πειράματα του. Ακολουθώντας λοιπόν τα βήματα του Bergius σε συνδυασμό με την ραγδαία αύξηση πληθυσμού και την τεχνολογική ανάπτυξη που

επικρατεί τις τελευταίες δεκαετίες έγινε επιτακτική ανάγκη η εξέλιξη και η χρήση της υδροθερμικής επεξεργασίας.

Αυτό συνέβη διότι μέσω της ΗΤΤ είναι δυνατή η επεξεργασία ουσιών για την παραγωγή βιώσιμων υλικών, ενώ ταυτόχρονα παράγεται και αποθηκεύεται ενέργεια [35].

Πιο αναλυτικά η υδροθερμική επεξεργασία είναι μια διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής όπου μέσω της θερμότητας καταφέρνει να μετατρέπει την πρώτη ύλη σε εξανθράκωμα. Ο όρος πρώτη ύλη χρησιμοποιείται για να περιγράψει την υγρή βιομάζα (φύλλο αλόης στην συγκεκριμένη εργασία) όπου δέχεται την επεξεργασία. Το μεγαλύτερο μέρος της υδροθερμικής επεξεργασίας εκτελείται σε έναν αντιδραστήρα υδροθερμικού και αυτόκλειστου τύπου στον όποιο δημιουργούνται υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό η πρώτη ύλη καταφέρνει να διαλύεται και να αναδιαμορφώνεται ξανά.

Συνεπώς όλοι οι προαναφερόμενοι λόγοι φαίνεται πως έχουν οδηγήσει στην συχνή χρήση της ΗΤΤ αφού έχει καταφέρει να κατακτήσει σημαντική θέση σε διάφορος κλάδους της επιστήμης. Στην εικόνα 2.1 αναφέρονται μερικοί από αυτούς μεταξύ των οποίων είναι η χημεία, η φυσική και η επιστήμη της γης.



Εικόνα 2.1: Κλάδοι της επιστήμης όπου γίνεται εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας (Τροποποιημένη) [37].

Επίσης μεγάλο εύρος πρώτων υλών, όπως γεωργικά και οικιακά υπολείμματα, βιομηχανικά και ζωικά απόβλητα ακόμα και ποσότητες νωπής βιομάζας έχουν την δυνατότητα να επεξεργαστούν με υδροθερμική μέθοδο. Πέρα όμως από τους διάφορους κλάδους των επιστημών και το μεγάλο εύρος των πρώτων υλών η υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιείται και σε πολλές εφαρμογές. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της επεξεργαζόμενης ουσίας και τις συνθήκες της διεξαγωγής, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για επεξεργασία τροφίμων και

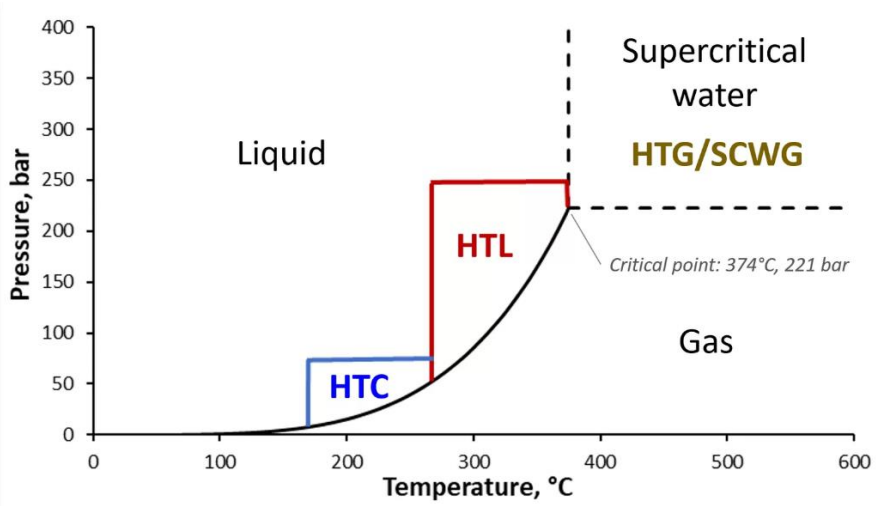
αποβλήτων, ανακύκλωση, παραγωγή ενέργειας καθώς και για πολλές ακόμα βιομηχανικές διεργασίες.

Συνεπώς η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία που έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών τόσο στον τομέα της επιστήμης όσο και της βιομηχανίας. Επιπλέον αποτελεί μια οικολογική μέθοδο προς το περιβάλλον μιας και καταφέρνει μέσα από διάφορους τύπους βιομάζας, χρησιμοποιώντας μικρές ποσότητες νερού και ήπια θερμοκρασία να παράξει εκ νέου υλικά και ουσίες προστατεύοντας παράλληλα τον περιβάλλον [35]. Οι δυο προαναφερόμενοι λόγοι αποτελούν και τον κύριο σκοπό ανάπτυξης, εξέλιξης και χρήσης της υδροθερμικής επεξεργασίας σε τόσο μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες.

2.3 Τεχνολογίες υδροθερμικής επεξεργασίας

Η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί έναν θερμοχημικό τρόπο μετατροπής της βιομάζας, με σκοπό την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων ή βιοκαυσίμων. Χάρη στις υδροθερμικές τεχνολογίες όμως τα προϊόντα που προκύπτουν μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες μορφές και πάντα υπό συνθήκες υδατικού περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα η βιομάζα μέσω της υδροθερμικής τεχνολογίας μπορεί να μετατραπεί σε στερεά, υγρά ή και αέρια προϊόντα. Συνεπώς ανάλογο με την τελική κατάσταση όπου βρίσκονται τα παραγόμενα προϊόντα η υδροθερμική επεξεργασία (HTT) μπορεί να διακριθεί σε τρεις διαφορετικούς τύπους τεχνολογιών. Σε αυτές περιλαμβάνονται η υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC), η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) και η υδροθερμική αεριοποίηση (HTG) [38,39].

Η κύρια διαφορά μεταξύ των τριών αυτών τεχνολογιών είναι το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων όπου κυμαίνονται καθώς διαχωρίζονται ανάλογα με την αρχική κατάσταση του προϊόντος. Πιο αναλυτικά, η υδροθερμική ανθρακοποίηση (HTC) λαμβάνει χώρα μεταξύ 180-250°C και σε αυτήν την τεχνολογία δημιουργούνται προϊόντα στερεής μορφής. Η υδροθερμική υγροποίηση (HTL) επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες 250-374°C και σε αυτήν παρασκευάζονται οργανικά υγρά προϊόντα. Τέλος η τεχνολογία της υδροθερμικής αεριοποίησης (HTG) πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τους 374 °C καθώς και σε πιέσεις όπου υπερβαίνουν το κρίσιμο σημείο του νερού και στην περίπτωση αυτή γίνεται παραγωγή αέριων προϊόντων.



Εικόνα 2.2: Πίεση και θερμοκρασία στις όποιες λειτουργούν οι τρεις διαφορετικές υδροθερμικές τεχνολογίες [40].

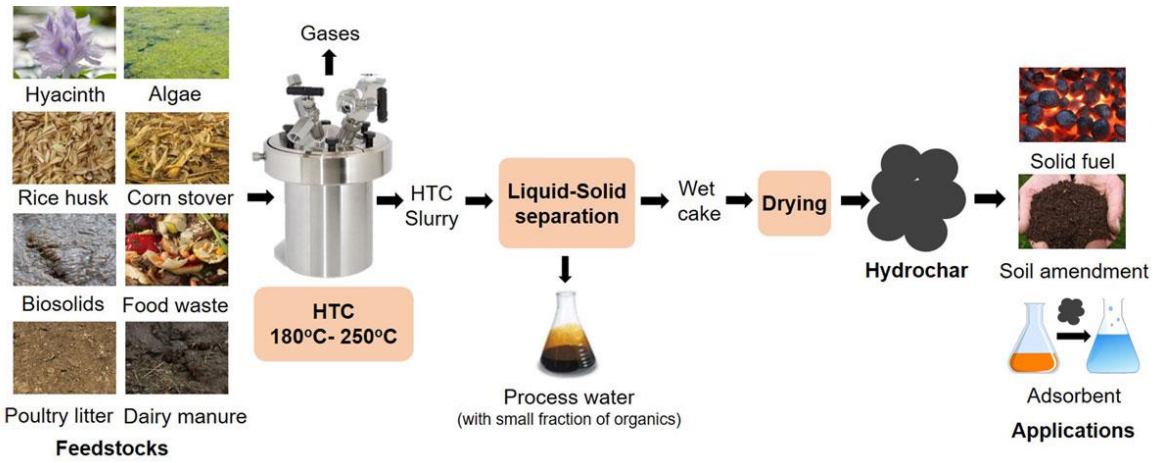
2.3.1 Χαρακτηριστικά της υδροθερμικής ανθρακοποίησης

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση (Hydrothermal Carbonization, HTC) αποτελεί την πρώτη εκ των τριών και πιθανότατα την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη υδροθερμική τεχνολογία που έχει ανακαλυφθεί. Πιο συγκεκριμένα η υδροθερμική ανθρακοποίηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια διαδικασία θερμοχημικής μετατροπής με κύριο στόχο της την επεξεργασία και την μετατροπή της υγρής βιομάζας σε υδρογονάνθρακα. Όλη η διαδικασία της HTC λαμβάνει χώρα σε έναν κλειστό αντιδραστήρα υδροθερμικού τύπου (Βλέπε κεφάλαιο 3.4) σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 180 έως 250°C και υπό αυτογενή πίεση που κυμαίνεται στα 2 έως 6 MPa. Επιπλέον ο χρόνος παραμονής της υγρής βιομάζας μέσα στον αντιδραστήρα κυμαίνεται μεταξύ 0,5 έως 8 ώρες. Στο πέρας του χρόνου αυτού η υδρόλυση, η αφυδάτωση, η αποκαρβοξυλίωση, η συμπύκνωση, ο πολυμερισμός και η αρωματοποίηση αποτελούν τους έξι κύριους μηχανισμούς αντίδρασης της HTC.

Η υδροθερμική ανθρακοποίηση από τις εποχές του Bergius μέχρι και σήμερα αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία και αυτό συμβαίνει γιατί φαίνεται πως τα πλεονεκτήματα της υπερτερούν των μειονεκτημάτων της. Ένα από αυτά μάλιστα φαίνεται πως είναι το μεγάλο εύρος πρώτων υλών όπου μπορεί να επεξεργαστεί. Στις πρώτες ύλες συμπεριλαμβάνονται τα γεωργικά υπολείμματα (φύλο αλόης),η νωπή βιομάζα καθώς και βιομηχανικά και ζωικά απόβλητα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Επιπλέον συχνή είναι η σύγκριση της υδροθερμικής ανθρακοποίησης με άλλες παρόμοιες τεχνικές θερμοχημικής μετατροπής και συγκεκριμένα με την μέθοδο της πυρόλυσης. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί η πυρόλυση προϋπήρχε της υδροθερμικής ανθρακοποίησης αλλά πλέον παρουσιάζει μειονεκτήματα έναντι της υδροθερμικής ανθρακοποίησης. Πρώτο και κυριότερο μάλιστα είναι ότι δεν έχει την ικανότητα να επεξεργαστεί τα στερεά απόβλητα με

υψηλό ποσοστό υγρασίας χωρίς να έχουν υποστεί προηγουμένως ξήρανση. Επιπλέον η υδροθερμική ανθρακοποίηση έχει την ικανότητα να παράγει το εξανθράκωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες και χωρίς την δημιουργία πολλών αέριων παραπροϊόντων αφού μεγάλο μέρος αυτών διαλύονται στην υδατική φάση. Αυτό μάλιστα είναι κάτι που επιτυγχάνεται μιας και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας γίνεται χρήση του υδροθερμικού αντιδραστήρα αυτόκλειστου τύπου.

Τελειώνοντας αξίζει να σημειωθεί ότι από τις τρεις υδροθερμικές τεχνολογίες η υδροθερμική ανθρακοποίηση είναι αυτή που αναλύεται περισσότερο στην εργασία αυτή. Αυτό συμβαίνει μιας και αποτελεί την κύρια μέθοδο επεξεργασίας της αλόης στο στάδιο της υδροθερμικής επεξεργασίας.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής υδρογονάνθρακα με της διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης [43].

2.3.2 Χαρακτηριστικά υδροθερμικής υγροποίησης

Η υδροθερμική υγροποίηση (Hydrothermal Liquefaction, HTL) ή ένυδρη πυρόλυση όπως αλλιώς ονομάζεται αποτελεί την δεύτερη κατά σειρά υδροθερμική τεχνολογία. Αποτελεί στις μέρες μας μια από τις σημαντικότερες τεχνολογίες μιας και έχει την ικανότητα να ρευστοποιεί και να μετατρέπει απευθείας διάφορες μορφές βιομάζας ή οργανικών αποβλήτων σε βιοκαύσιμα υγρής μομφής καθώς μπορεί να επεξεργάζεται και ποσότητες λυματολάσπης. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω υψηλών πιέσεων (5-20MPa) και θερμοκρασιών (μικρότερες των 400^{o}C) και πάντοτε με την παρουσία νερού και ίσως κάποιων καταλυτών. Το κύριο προϊόν της τεχνολογίας αυτής είναι το λεγόμενο βιο-αργό ή αλλιώς βιο-πετρέλαιο. Κύριος στόχος της υδροθερμικής υγροποίησης είναι η επεξεργασία της βιομάζας για την παραγωγή και την εξασφάλιση της καλύτερης δυνατής ποιότητας του βιοαργού

πετρελαίου ώστε να χρησιμοποιηθεί για εμπορική και βιομηχανική χρήση μιας και υπάρχει η δυνατότητα αναβάθμισης σε καύσιμα ή χημικά [41,44].

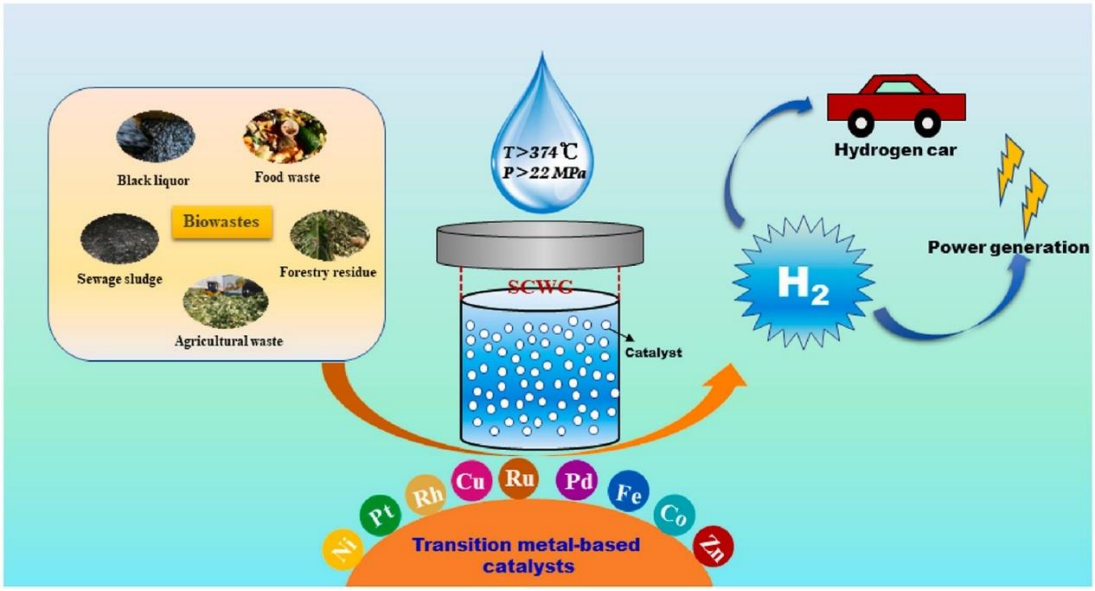


Εικόνα 2.4: Σχηματική απεικόνιση της ανάπτυξης της υδροθερμικής υγροποίησης μέσα σε σχεδόν μια δεκαετία σε 8 διαφορετικούς τομείς. Μερικοί από αυτούς είναι η οικονομία, η επιμόρφωση προσωπικού, η ανακύκλωση, ο κύκλος ζωής, τα βιοδιυλιστήρια, η τιμή πώλησης καθώς και η συνεπεξεργασία σε διυλιστήριο [41].

2.3.3 Χαρακτηριστικά υδροθερμικής αεριοποίησης

Η υδροθερμική αεριοποίηση (Hydrothermal Gasification, HTG) ή αεριοποίηση υπερκρίσιμου νερού (SCWG) όπως αλλιώς ονομάζεται αποτελεί την τρίτη και τελευταία υδροθερμική τεχνολογία. Η υδροθερμική αεριοποίηση αντιπροσωπεύει όλες τις υδροθερμικές διεργασίες όπου πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 374°C και σε πιέσεις μεγαλύτερες από 18 MPa. Μέσω τον συνθήκων αυτών η υγρή βιομάζα μετατρέπεται σε ένα συνθετικό αέριο το όποιο αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο (CH_4), διοξείδιο του άνθρακα ($C0_2$) και υδρογόνο (H_2). Πέραν όμως από τον όρο υδροθερμική αεριοποίηση συχνά χρησιμοποιείται και ο όρος αεριοποίηση υποκρίσιμου σημείου για την διεξαγωγή της διαδικασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί πολλές φορές οι τιμές των θερμοκρασιών υπερβαίνουν το κρίσιμο σημείο του νερού. Επομένως το νερό που βρίσκεται σε υπερκρίσιμη κατάσταση έχει θερμοκρασίες που κυμαίνονται στους 600 με 700°C και παράλληλα κατέχει μεγάλη αντιδραστικότητα και διαλυτότητα σε οργανικές ουσίες [46].

Συνεπώς η υδροθερμική αεριοποίηση αποδεικνύει ότι είναι μια διαδικασία όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως. Κυρίως όταν υπάρχουν μεγάλες ποσότητες υγρής βιομάζας και υπολειμμάτων έχει την ικανότητα να τα μετατρέψει σε υγρά και αέρια καύσιμα. Επίσης ανάλογα και με το είδος των αποβλήτων που μετατρέπονται, παράγει κάθε φόρα περισσότερα ή λιγότερα στερεά και υγρά διπροϊόντα, όπως είναι λιπάσματα, νερό και μέταλλα. Τέτοιου είδους διπροϊόντα μάλιστα μπορούν να ξαναχρησιμοποιηθούν με κατάλληλη επεξεργασία [39,47].



Εικόνα 2.5: Σχηματική απεικόνιση της πορείας όπου ακολουθεί η υδροθερμική αεριοποίηση υποκρίσιμου σημείου [42].

2.4 Υδροθερμική μέθοδος και νερό

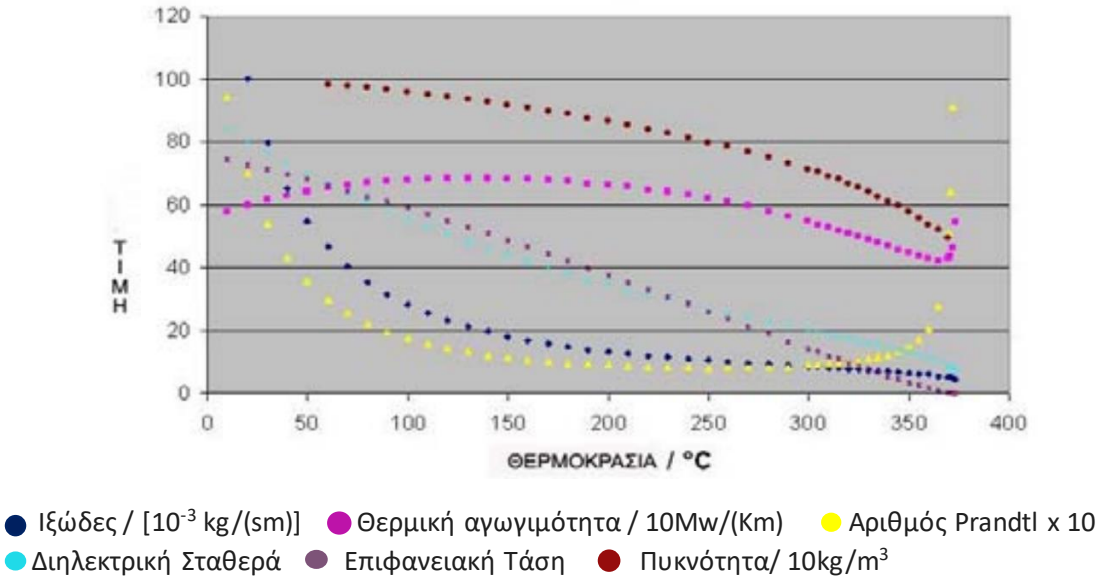
Η διαδικασία της υδροθερμικής ανθρακοποίησης πραγματοποιείται πάντοτε σε έναν αντιδραστήρα αυτόκλειστου τύπου. Στον αντιδραστήρα αυτόν όμως πέρα από την βιομάζα τοποθετούνται υγρές φάσεις οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο κατά την εφαρμογή της μεθόδου της υδροθερμικής επεξεργασίας.

2.4.1 Υποκρίσιμο νερό

Ως υποκρίσιμο (subcritical water) θεωρείται το νερό όπου βρίσκεται σε υγρή φάση, υπό πίεση και σε θερμοκρασίες ανώτερες από τη θερμοκρασία βρασμού του νερού. Δηλαδή το υποκρίσιμο νερό βρίσκεται πάνω από τους 100°C όπου είναι η θερμοκρασία βρασμού στην ατμοσφαιρική πίεση και κάτω από τους 374°C. Μέσω της κατάστασης αυτής, το νερό μπορεί να διατηρείται σε υγρή μορφή αρκεί η πίεση εντός δοχείου να είναι υψηλότερη από την τάση ατμών σε μια δεδομένη

θερμοκρασία. Το υπερκρίσιμο νερό είναι επίσης γνωστό και ως «υπέρθερμο νερό» ή «θερμό νερό υπό πίεση».

Το μεγαλύτερο μέρος των ιδιοτήτων του υποκρίσιμου νερού οφείλεται στις αλλαγές που προκαλούνται στους δυνατούς δεσμούς υδρογόνου του νερού. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά το πέρας της κρίσιμης θερμοκρασίας, οι εκτεταμένοι δεσμοί υδρογόνου διαλύονται, επιφέροντας έτσι σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του νερού. Συνεπώς όταν γίνεται προσέγγιση του κρίσιμου σημείου ορισμένες ιδιότητες υφίστανται γρηγορότερα αλλαγές, ειδικά κατά μήκος της γραμμής κορεσμού, με αποτέλεσμα το υγρό να είναι σε ισορροπία με τους ατμούς του. Μερικές από τις οι φυσικοχημικές ιδιότητες του υποκρίσιμου νερού όπου αλλάζουν δραστικά είναι η διηλεκτρική σταθερά, το ιξώδες, καθώς και η επιφανειακή του τάση όπου μειώνονται σταθερά. Επιπλέον ο συντελεστής διάχυσης βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού.



Εικόνα 2.6: Οι ιδιότητες του νερού κατά μήκος της γραμμής κορεσμού [48].

Όλοι οι προαναφερόμενοι λόγοι φαίνεται πως παρέχουν στο υποκρίσιμο νερό την μεγάλη του ικανότητα να διαλύει εύκολα πληθώρα οργανικών ενώσεων. Μάλιστα συχνά γίνεται χρήση του υποκρίσιμου νερού αντικαθιστώντας συμβατικούς οργανικούς διαλυτές σαν μια πιο «πράσινη» προσέγγιση καθώς το νερό δεν είναι καθόλου τοξικό, εύφλεκτο και δεν αφήνει υπολείμματα οργανικού διαλύτη στο τελικό προϊόν/εκχύλισμα. Για τους λόγους αυτούς το υποκρίσιμο νερό χρησιμοποιείται σε διάφορες διεργασίες καθαρισμού και διαχείρισης αποβλήτων όπως είναι και η υδροθερμική επεξεργασία τροφίμων καθώς και σε άλλες εφαρμογές στη χημεία και τη βιομηχανία [50,51].

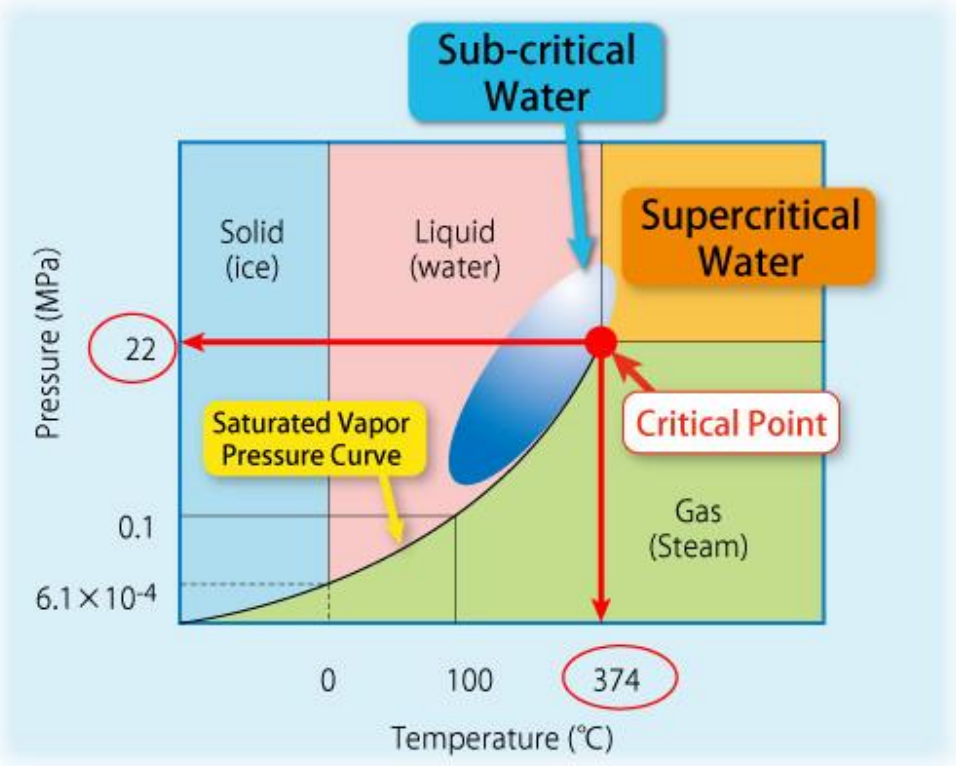
2.4.2 Υπερκρίσιμο νερό

Ως υπερκρίσιμο (supercritical) θεωρείται κάθε στοιχείο, ουσία ή μίγμα το οποίο έχει θερμανθεί πέραν της κρίσιμης θερμοκρασίας Tc και έχει υποβληθεί σε πίεση μεγαλύτερη της κρίσιμης πίεσης Pc. Για το νερό, η κρίσιμη θερμοκρασία έχει τιμή Tc=374^{o}C και η κρίσιμη πίεση έχει τιμή Pc=22MPa το σημείο αυτό ονομάζεται κρίσιμο σημείο [48]. Κύριο χαρακτηριστικό του μάλιστα είναι ότι από το κρίσιμο σημείο και μετά η ουσία δεν μπορεί να μετατραπεί σε υγρή μορφή με την αύξηση της πίεσης ή να εξατμιστεί με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όλες λοιπόν οι καθαρές ουσίες όπου βρίσκονται στην υπερκρίσιμη περιοχή έχουν την ικανότητα να συμπεριφέρονται και ως υγρά και ως αέρια. Μάλιστα ως υγρά μπορούν να συμπεριφέρονται ως εξαιρετικοί διαλύτες και ως αέρια έχουν υπερβολικά μικρό ιξώδες και εξαιρετική ικανότητα διάχυσης σαν να ήταν πραγματικά αέρια. Όλα όσα αναφέρθηκαν γίνονται ευκολότερα κατανοητά εάν απλώς συγκριθούν μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες ενός υπερκρίσιμου ρευστού με τις αντίστοιχες τιμές ενός αεριού και ενός υγρού. Τέτοιες φυσικοχημικές ιδιότητες μάλιστα μπορεί να είναι η πυκνότητα, ο συντελεστής διάχυσης καθώς και το ιξώδες.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση φυσικών ιδιοτήτων μεταξύ αερίων, υπερκρίσιμων ρευστών και υγρών [49].

Ιδιοκτησία	Πυκνότητα (kg/m^3)	Ιξώδες ($\mu Pa\cdot s$)	Διάχυση (mm^2/s)
Αέριο	1	10	1-10
Υπερκρίσιμο Ρευστό	100-800	50-100	0,01-0,1
Υγρό	1000	50-1000	0,001

Επιπλέον, όταν ένα ρευστό βρίσκεται κοντά σε κατάσταση ισορροπίας, μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, αν τυχόν αυξηθεί η θερμοκρασία αυτόματα θα αυξηθεί και η πίεση έτσι ώστε να διατηρηθεί η ισορροπία. Συνεπώς καθώς η διαδικασία αυτή προχωράει, ένα μέρος της ουσίας που βρίσκεται σε υγρή μορφή διαλύεται στην αέρια φάση, ενώ ταυτόχρονα ένα μέρος της ουσίας σε αέρια μορφή διαλύεται στην υγρή φάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετατροπή του εκάστοτε υλικού σε μία κατάσταση που δεν μπορεί να οριστεί αυστηρά ως υγρή ή αέρια μιας και οι δύο φάσεις έχουν διαλυθεί η μία μέσα στην άλλη.



Εικόνα 2.7: Διάγραμμα φάσεων υποκρίσιμου και υπερκρίσιμου νερού [57].

Συμπερασματικά προκύπτει ότι τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών διαλυτών. Ένα από αυτά είναι ότι μέσω μικρών μεταβολών στην πίεση ή στην θερμοκρασία τους, είτε δηλαδή μειωθεί η θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση είτε προκύψει μικρή αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία αυτόματα δημιουργούνται και μεγάλες αλλαγές στην πυκνότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιτρέπεται η βελτιστοποίηση πολλών ιδιοτήτων του υπερκρίσιμου ρευστού αναλόγως με την διεργασία όπου επρόκειτο να χρησιμοποιηθεί. Η σημαντικότερη μάλιστα ιδιότητα όπου μπορεί να ρυθμιστεί κατάλληλα είναι αυτή της διαλυτικής ικανότητας που έχουν τα υπερκρίσιμα ρευστά μια ιδιότητα που τα καθιστά κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υπερκρίσιμου ρευστού αποτελεί και το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2. Το διοξείδιο του άνθρακα αντικαθιστά συχνά οργανικούς διαλύτες μιας και είναι μη εύφλεκτο, μη τοξικό και περισσότερο φιλικό προς το περιβάλλον από πολλούς άλλους διαλύτες. Ακόμα αποτελεί μετά το νερό το δεύτερο φτηνότερο συστατικό για χρήση ως διαλύτη κάτι που του προσδίδει ένα επιπλέον πλεονέκτημα. Πέραν όμως από το διοξείδιο του άνθρακα υπάρχουν και άλλα υπερκρίσιμα ρευστά που λαμβάνουν χώρα σε διάφορες εφαρμογές όπως είναι η εκχύλιση, οι χημικές αντιδράσεις και η κρυστάλλωση. Μάλιστα ανάλογα με το είδος της εφαρμογής γίνεται και η αντίστοιχη επιλογή υπερκρίσιμου ρευστού. Στον πίνακας 2.2 παρουσιάζονται μερικά από τα πιο διαδεδομένα υπερκρίσιμα ρευστά.

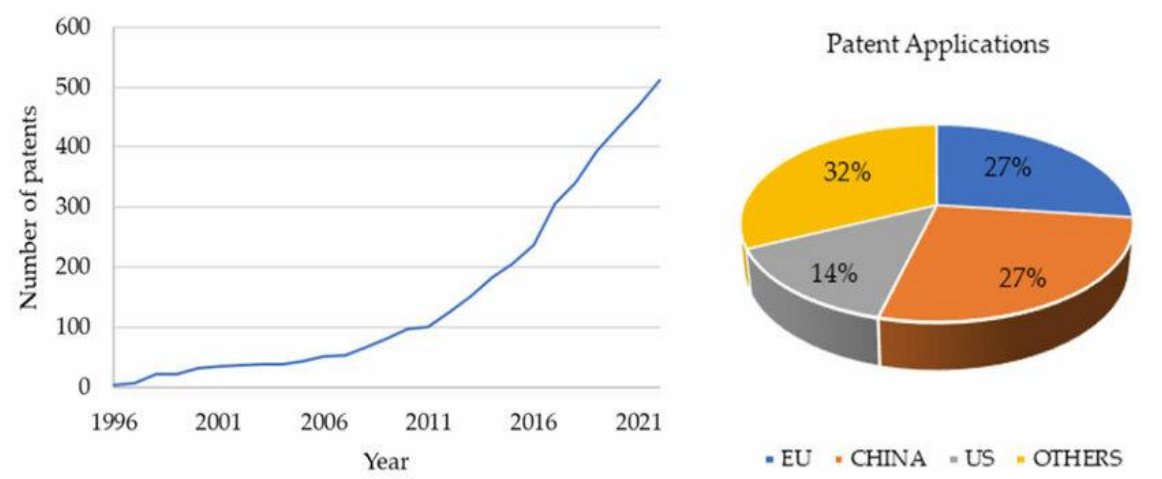
Πίνακας 2.2: Πίνακας κρίσιμης θερμοκρασίας, πίεσης και πυκνότητας ορισμένων υπερκρίσιμων ρευστών [52,53].

Υπερκρίσιμο Ρευστό	Κρίσιμη Θερμοκρασία (K)	Κρίσιμη Πίεση (MPa)	Κρίσιμη Πυκνότητα (g/cm^3)
Αιθάνιο (C_2H_6)	305.3	4.87	0.203
Αιθανόλη(C_2H_5OH)	516.25	6.4	0.276
Αιθυλένιο (C_2H_4)	282.55	5.0	0.215
Αμμωνία (NH_3)	405.55	11.2	0.235
Διοξείδιο του Άνθρακα (CO_2)	304.15	7.4	0.469
Μεθάνιο (CH_4)	190.40	4.60	0.162
Μεθανόλη (CH_3OH)	512.55	7.80	0.272
Νερό (H_2O)	647.09	22.10	0.322
Προπάνιο (C_3H_8)	369.95	4.2	0.217
Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)	309.75	7.2	0.43

2.5 Υδροθερμική επεξεργασία σήμερα

Τις τελευταίες δεκαετίες φαίνεται πως όλο και περισσότερο αυξάνεται το ενδιαφέρον για την υδροθερμική επεξεργασία μιας και αποτελεί βιώσιμη λύση στην διαχείριση των όλων και αυξανόμενων ποσοτήτων οργανικών αποβλήτων. Συγκεκριμένα η υδροθερμική τεχνολογία φαίνεται πως έχει καθιερωθεί ευρέως μιας και πλέον γίνεται χρήση της σε πάνω από 200 εταιρείες και οργανισμούς. Αξίζει επιπλέον να σημειωθεί ότι στο πέρας των δεκαετιών αυτών υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον όχι μόνο για την τεχνολογία αλλά και για τον τρόπο κατασκευής και σχεδιασμού μονάδων υδροθερμικής επεξεργασίας.

Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την τεχνολογία της υδροθερμικής επεξεργασίας μέσα από έρευνες που πραγματοποιούνται τα τελευταία 25 χρόνια παγκοσμίως έχει αποδειχτεί το μεγάλο ενδιαφέρον που υπάρχει. Ένα παράδειγμα αυτής της παγκόσμιας έρευνας είναι η παρουσίαση των ποσοστών ευρεσιτεχνίας για την τεχνολογία αυτή σε διάφορες χώρες, ως απόδειξη της ανάπτυξης και της διάδοσής της σε παγκόσμιο επίπεδο. Μάλιστα η Κίνα κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό (27%) των αιτήσεων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας για υδροθερμική επεξεργασία, ακολουθούμενη από τις Ηνωμένες Πολιτείες και τη Γερμανία [54].



Εικόνα 2.8 Αριθμός διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας τα τελευταία χρόνια και ποσοστά καταχωρίσεων διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας σε διάφορες χώρες [54].

Όλα όσα προαναφέρθηκαν μαρτυρούν το έντονο βιομηχανικό ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία. Πέρα από το κομμάτι της τεχνολογίας όμως τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί και αυξημένο ενδιαφέρον για τον τρόπο κατασκευής μονάδων υδροθερμικής επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, για την κατασκευή μονάδων πιλοτικής κλίμακας απαιτείται η υλοποίηση μερικών βασικών σταδίων. Τα κύρια στάδια της διαδικασίας αυτής είναι:

1. Ο έξυπνος σχεδιασμός και η λεπτομερής μελέτη του έργου ανάλογα με τις ανάγκες της μονάδας
2. Η ανάλυση κόστους-οφέλους και η ανάλυση των προοπτικών εμπορικής αξιοποίησης των υλικών-προϊόντων της υδροθερμικής επεξεργασίας
3. Η προμήθεια όλων των απαραίτητων υλικών αλλά και του εξοπλισμού που θα πλαισιώνουν την μονάδα
4. Η κατασκευή της μονάδας και εγκατάσταση του εξοπλισμού
5. Η έναρξη λειτουργίας και η τακτική συντήρηση της μονάδας

Όταν όμως πρόκειται για την κατασκευή ή ακόμα και την αναβάθμιση μιας μονάδας πιλοτικής κλίμακας σε μια μονάδα βιομηχανικής πλέον κλίμακας οι ανάγκες για την κατασκευή της αλλά και οι απαιτήσεις στον τρόπο λειτουργίας αυτής αυξάνονται. Συνεπώς στις παραμέτρους κατασκευής και σχεδιασμού του βιομηχανικού πλέον εργοστασίου υδροθερμικής επεξεργασίας συμπεριλαμβάνονται πιο εξειδικευμένοι έλεγχοι που αφορούν τη θερμοκρασία αντίδρασης, την πίεση, τον χρόνο παραμονής, τον τύπο της πρώτης ύλης, τον τύπο του αντιδραστήρα καθώς και τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας [55].

Παρότι όμως η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία στην μετατροπή βιομάζας και οργανικών αποβλήτων σε χρήσιμα προϊόντα και ενέργεια δεν γίνεται χρήση αυτής σε μεγάλο βαθμό παγκοσμίως. Αυτό

συμβαίνει διότι οι μονάδες υδροθερμικής επεξεργασίας είναι ακόμα αναδυόμενες και δεν είναι ευρέως διαδεδομένες με αποτέλεσμα πολλές χώρες, μεταξύ αυτών και η Ελλάδα να μην διαθέτουν βιομηχανικές μονάδες.
Πέρα όμως από τις μη αναπτυσσόμενες χώρες αξίζει να γίνει λόγος και σε εκείνες όπου διαθέτουν σημαντικές βιομηχανικές μονάδες καθώς και ολόκληρες εταιρίες παραγωγής υδροθερμικής επεξεργασίας παγκοσμίως.

Σημαντικότερα παραδείγματα τέτοιων μονάδων και εταιριών παραγωγής υδροθερμικής επεξεργασίας παγκοσμίως αποτελούν η Ingelia, η HTCycleAG, η Licella, η Steeper Energy's, η TerraNova, η AVA-CO_2 , η CarboRem, η Antaco, η Carbon Solution, η C-Green, η Montinutra και άλλες. Πιο συγκεκριμένα:

1. Η Ingelia, είναι μια ισπανική εταιρεία που ειδικεύεται στην υδροθερμική επεξεργασία βιομάζας μέσω της τεχνολογίας Hydrothermal Carbonization (HTC). Η εταιρεία επεξεργάζεται διάφορες πρώτες ύλες, όπως γεωργικά υπολείμματα, οργανικά απόβλητα, ιλύ από επεξεργασία λυμάτων και άλλα βιολογικά υλικά ώστε να δημιουργήσουν προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή βελτιωτικά εδάφους.
2. Η εταιρεία Steeper Energy's βρίσκεται στη Δανία και αντιπροσωπεύει έναν καινοτόμο εγκατεστημένο εξοπλισμό που χρησιμοποιεί τεχνολογία υδροθερμικής ανθρακοποίησης (HTL). Η εγκατάσταση παράγει βιοπετρέλαιο και άλλα υγρά βιοκαύσιμα. Η εταιρεία αυτή συχνά συνεργάζεται και με το πανεπιστήμιο του Άαλμποργκ της Δανίας καταφέρνοντας μάλιστα να αναπτύξουν ένα σύστημα υδροθερμικής επεξεργασίας που λειτουργεί σε συνθήκες πάνω από το κρίσιμο σημείο του νερού.
3. Η Licella, είναι μια Αυστραλιανή εταιρεία που έχει αναπτύξει την τεχνολογία Catalytic Hydrothermal Reactor (Cat-HTR™). Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην υδροθερμικής ανθρακοποίησης που αναπτύχθηκε για τη μετατροπή βιομάζας και οργανικών υλικών σε υψηλής ποιότητας υγρά. Επίσης υποστηρίζεται ότι η Cat-HTR™ συνδυάζει την υδροθερμική επεξεργασία (HTC) με την καταλυτική δράση για να βελτιώσει την αποδοτικότητα και την επιλεκτικότητα των χημικών αντιδράσεων. Μάλιστα η Licella έχει αναπτύξει συνεργασίες με διάφορες εταιρείες και φορείς παγκοσμίως για την εφαρμογή της τεχνολογίας της σε διάφορους τομείς [38].

2.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα υδροθερμικής επεξεργασίας

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί σημαντική εξάπλωση της υδροθερμικής επεξεργασίας κάτι που αποδεικνύεται και από τα πολυάριθμα εργοστάσια που έχουν κατασκευαστεί παγκοσμίως. Αυτό συμβαίνει διότι η υδροθερμική επεξεργασία προσφέρει πολλαπλά πλεονεκτήματα που καλύπτουν διάφορες ανάγκες σε σύγκριση με άλλες παραδοσιακές και σύγχρονες μεθόδους επεξεργασίας βιομάζας. Κάποια από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι:

- **Ενισχυμένη Υδροφοβικότητα**: Η μετατροπή της ύλης σε υδρογονάνθρακες προσφέρει πολλά οφέλη. Αυτά περιλαμβάνουν τη βελτίωση της υδροφοβικότητας, τη δυνατότητα αποτελεσματικότερης ανάκτησης θρεπτικών και κρίσιμων ουσιών, την εξάλειψη του ενεργοβόρου σταδίου τροφοδοσίας, την αύξηση της απόδοσης αφυδάτωσης και τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος σε σύγκριση με υψηλές θερμοχημικές διεργασίες [38].

- **Αποφυγή Προξήρανσης Πρώτης Ύλης:** Στην μέθοδο αυτή οποιαδήποτε είδος βιομάζας δεν χρειάζεται προξήρανση ώστε να μπορέσει να επεξεργαστεί. Με τον τρόπο αυτό εξοικονομείται ενέργεια και ολόκληρη η διαδικασία πραγματοποιείται με χαμηλότερο κόστος. Ο κύριος λόγος που δεν είναι αναγκαστική η ξήρανση της βιομάζας στην μέθοδο αυτή είναι διότι η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιείται ούτως ή άλλως σε περιβάλλον με νερό [36].

- **Χαμηλό Περιβαλλοντικό Αντίκτυπο:** Η υδροθερμική επεξεργασία σε αντίθεση με την ξηρή πυρόλυση καταφέρνει να ελαχιστοποιεί τα αέρια προϊόντα της. Αυτό επιτυγχάνεται καθώς ανακτά περισσότερη ενέργεια και εκπέμπει πολύ λιγότερους ρύπους και οσμές. Με τον τρόπο αυτό η υδροθερμική επεξεργασία έναντι της αποτέφρωσης, της υγειονομικής ταφής και της κομποστοποίησης καταφέρνει να ελαχιστοποιεί τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της βιομάζας αποβλήτων [36,43].

- **Εφαρμογές στην Ανακύκλωση και την Αξιοποίηση Αποβλήτων**: Με την βοήθεια της υδροθερμικής επεξεργασίας δίνονται συχνά λύσεις για την επεξεργασία δύσκολων αποβλήτων που υπό άλλες συνθήκες δεν θα μπορούσαν να επεξεργαστούν με συμβατικές μεθόδους. Τέτοια παραδείγματα είναι κάποια οργανικά απόβλητα υψηλής περιεκτικότητας σε νερό καθώς και χημικά απόβλητα με υψηλή τοξικότητα. Επιπλέον με την μέθοδο αυτή πραγματοποιείται και η αποτελεσματική ανακύκλωση οργανικών αποβλήτων σε πολύτιμα χημικά προϊόντα.

- **Μεγάλο Εύρος Επεξεργασίας και Βελτιωμένη Απόδοση:** Η ξηρή πυρόλυση χρησιμοποιεί κυρίως ξυλώδη βιομάζα, αντίθετα όμως η υδροθερμική επεξεργασία μπορεί να επεξεργαστεί διάφορους τύπους βιομάζας, από ξύλο μέχρι και χόρτα. Επιπλέον, η υδροθερμική εξανθράκωση έχει τη δυνατότητα να ομογενοποιεί την υγρή βιομάζα και να παράγει υδρογονάνθρακες με βελτιωμένα χαρακτηριστικά καυσίμου [36,56].

Πέρα όμως από τα πολλαπλά της πλεονεκτήματα η υδροθερμική επεξεργασία όπως και κάθε άλλη μορφή τεχνολογίας πέρα από τα πλεονεκτήματα εμφανίζουν και μερικά βασικά μειονεκτήματα. Κάποια από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι:

- **Υψηλό Κόστος Εξοπλισμού:** Ο εξοπλισμός και οι εγκαταστάσεις για υδροθερμική επεξεργασία είναι αρκετά δαπανηρός, καθώς απαιτούνται ανθεκτικά κράματα χάλυβα ώστε να μπορούν να αντέξουν στις υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες όπου πραγματοποιείται η επεξεργασία των διαφόρων τύπων βιομάζας.

- **Σύνθετη Τεχνολογία:** Η υδροθερμική επεξεργασία είναι μια τεχνολογία που απαιτεί εξειδικευμένες γνώσεις και τεχνικές δεξιότητες για την εγκατάσταση, τη λειτουργία και τη συντήρηση των συστημάτων της. Το πρόβλημα αυτό όμως τείνει να εξαλειφθεί μιας και τις τελευταίες δεκαετίες μεγάλο φαίνεται να είναι το ενδιαφέρον για την απόκτηση διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας στην υδροθερμική επεξεργασία. Παρόλα αυτά πάντα στο στάδιο επεξεργασίας οποιαδήποτε βιομάζας θα απαιτείται συνεχής παρακολούθηση και προσαρμογή των συνθηκών λειτουργίας.

- **Υψηλή Ενεργειακή Κατανάλωση:** Παρόλο που η υδροθερμική επεξεργασία είναι πιο ενεργειακά αποδοτική από άλλες θερμικές μεθόδους, εξακολουθεί να απαιτεί και να χρειάζεται σημαντική κατανάλωση ενέργειας για τη θέρμανση του νερού και τη διατήρηση της απαραίτητης πίεσης.

- **Πρόσθετο Βήμα Μεταεπεξεργασίας:** Συχνά, μετα την ολοκλήρωση της επεξεργασίας υδροθερμικής επεξεργασίας της βιομάζας πρέπει να διαχωριστούν το στερεό προϊόν από το υγρό υπόλειμμα. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να εφαρμοστεί ένα βήμα διήθησης, το οποίο μπορεί να αυξήσει το συνολικό κόστος και χρόνο της επεξεργασίας. Επιπλέον, δημιουργείται και ένα υγρό απόβλητο το οποίο χρήζει περεταίρω διερεύνησης.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό Μέρος

3.1 Σκοπός του πειράματος

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η υδροθερμική επεξεργασία του εξωτερικού τμήματος της αλόης (φύλλο) προκειμένου να εντοπιστεί πιθανή χρησιμότητα του ως κομπόστ ή εδαφοβελτιωτικό. Για την επίτευξη του σκοπού αυτό χρειάστηκε σε πρώτη φάση να γίνει προ-επεξεργασία του φύλλου της αλόης (ξήρανση, άλεση). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε υδροθερμική επεξεργασία σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής, όπως αναφέρονται παρακάτω. Μετά την επεξεργασία, σειρά είχε ο διαχωρισμός του στερεού υλικού και του υγρού αποβλήτου με διήθηση. Στο υγρό απόβλητο μετρήθηκαν το pH και η αγωγιμότητα. Με το πέρας της φάσης αυτής ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των παραχθέντων εξανθρακωμάτων και η δοκιμή τους στο τεστ βλάστησης (Germination Bioassay) με την μέθοδο του Zucconi χρησιμοποιώντας σπόρους ροκάς. Μέσω της μεθόδου αυτής προέκυψαν μάλιστα και τα σημαντικότερα αποτέλεσμα της εργασίας όπου αφορούσαν την φυτοτοξικότητα των εξανθρακωμάτων της αλόης.

Όλα τα πειραματικά βήματα διενεργήθηκαν στον χώρο του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Τεχνολογιών και Εφαρμογών (ΕΠΤΕ) του τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (ΕΛΜΕΠΑ) στα Χανιά.

Οι μέθοδοι καθώς και η πειραματική διαδικασία που υλοποιήθηκε, περιγράφεται στην συνέχεια.

3.2 Υλικά και εξοπλισμός

Η υπολειμματική βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση του πειράματος αυτού ήταν το φύλο του φυτού Aloe vera, μετά την επεξεργασία του για την απομάκρυνση της εσωτερικής γέλης. Η προμήθεια του υπολείμματος έγινε από την επιχείρηση Συνεργατική Α.Ε. (Κυριάκος Αντωνάκης) σε νωπή μορφή. Έπειτα από την μεταφορά των φύλων αλόης στον χώρο του εργαστήριου ακολουθήσε το στάδιο της ξήρανσης τους. Στο στάδιο αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιος ειδικός φούρνος ξήρανσης αλλά ακολουθήθηκε η μέθοδος της ήπιας ξήρανσης στον αέρα, μιας και οι ποσότητες νωπής πρώτης ύλης ήταν αρκετές.

Για τον λόγο αυτό τα φύλλα της αλόης απλώθηκαν πάνω σε πάγκους και παρέμειναν εκεί για διάστημα 10 με 15 ημέρες για την απομάκρυνση της υγρασίας (εικόνες 3.1 και 3.2). Για τον τεμαχισμό της βιομάζας (μετά την ξήρανση) χρησιμοποιήθηκε συμβατικός οικιακός μαχαιρόμυλος (μπλέντερ).





Εικόνα 3.1 και 3.2: Εργαστηριακή φωτογραφία των φύλλων αλόης μετά την ξήρανση και πριν τον τεμαχισμό τους.

Μερικά εργαστηριακά σκευή που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση των πειραματικών μεθόδων παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Συμβατικά εργαστηριακά σκεύη και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα.

Υδροθερμική Επεξεργασία	**Βιοδοκιμασία Βλάστησης**
Φούρνος ξήρανσης	Διηθητικό χαρτί
Ογκομετρικοί κύλινδροι (50ml)	Κωνικές φιάλες (50ml)
Ποτήρια ζέσεως (50ml)	Μαγνητάκια ανάδευσης
Σπάτουλες	Πλαστικά χωνιά διήθησης
Ψήκτρες	Τρυβλία (Petri dish)
Αναλυτικός ζυγός	Μαγνητικός αναδευτήρας
	Υποδεκάμετρο

3.2.1 Περιγραφή αυτόκλειστου αντιδραστήρα (Hydrothermal Autoclave Reactor)

Για την υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε ο αυτόκλειστος υδροθερμικός αντιδραστήρας (Hydrothermal Autoclave Reactor) όπου αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Καπάκι (Ανοξείδωτο Χάλυβα)
2. Κέλυφος (Α.Χ)
3. Ράβδος (Α.Χ)
4. Κάλυμμα πίεσης (Α.Χ)
5. Βάση (Α.Χ)
6. Κυλινδρικός θάλαμος (Τεφλόν)



Εικόνα 3.3: Τα μέρη που αποτελούν τον υδροθερμικό αντιδραστήρα. Με λευκό είναι το δοχείο Teflon, μέσα στο οποίο πραγματοποιείται η επεξεργασία της βιομάζας [59].

Οι υδροθερμικοί αντιδραστήρες αυτόκλειστου διαχωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες, τους αντιδραστήρες αυτόκλειστου υδροθερμικής σύνθεσης με επένδυση πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και στους αυτόκλειστους αντιδραστήρες με επένδυση πολυπροπυλενίου (PPL). Από τους δυο προαναφερόμενους τύπους, ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στη πειραματική διαδικασία ήταν αυτός με την επένδυση PTFE ή πιο απλά με επένδυση τεφλόν (Teflon).

Πιο συγκεκριμένα, για την υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε αυτόκλειστος αντιδραστήρας υψηλής πίεσης από ανοξείδωτο χάλυβα τύπου SS304, με εσωτερικό δοχείο από Teflon, χωρητικότητας 150 ml (Parr Instrument Company – εικόνα 3.3). Ο αντιδραστήρας αυτός είναι κατάλληλα κατασκευασμένος ώστε να αντέχει υψηλές πιέσεις έως 30 bar και θερμοκρασίες λειτουργίες έως 240^{o}C [60,61].

Επιπλέον πλεονεκτήματα αποτελούν η μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, η καλή μεταφορά θερμότητας από την εξωτερική πηγή θερμότητας στο εσωτερικό δοχείο καθώς και η ύπαρξη βαλβίδας εκτόνωσης σε περίπτωση υπερφόρτωσης του δοχείου και δημιουργία πίεσης μεγαλύτερης των 30 bar. Το δε εσωτερικό δοχείο από Teflon έχει καλή αντοχή σε αραιά διαλύματα οξέων και βάσεων, επιτρέποντας και τη διεξαγωγή πειραμάτων σε όξινες και αλκαλικές συνθήκες, αντίστοιχα. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι προδιαγραφές λειτουργίας του αντιδραστήρα της Parr.

Πίνακας 3.2: Προδιαγραφές λειτουργίας του υδροθερμικού αντιδραστήρα.

Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας	240°C
Ασφαλής θερμοκρασία	220°C
Μέγιστη πίεση λειτουργίας	3MPa ή 30 Bar
Μέγιστη ταχύτητα θέρμανσης	5°C/min
Μέγιστη ταχύτητα ψύξης	5°C/min

3.3 Πειραματικές μέθοδοι και χαρακτηρισμοί προϊόντων

3.3.1 Υδροθερμική επεξεργασία

Η υδροθερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε στις θερμοκρασίες 180°C και 220°C και στους χρόνους παραμονής 2, 4 και 8 ώρες. Συνολικά, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες ήταν 6. Σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκαν σε τουλάχιστον 2 με 3 επαναλήψεις, αφενός για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα της πειραματικής διαδικασίας μέσω μετρήσεων της απόδοσης και αφετέρου για να παραχθεί αρκετό υλικό για περαιτέρω χαρακτηρισμούς και πειράματα.

Σε κάθε πείραμα, ζυγίζονταν 12gr ξηρής και τεμαχισμένης βιομάζας και τοποθετούνταν στο δοχείο Teflon μαζί με 30ml απιονισμένο νερό. Οι ποσότητες αυτές εξασφάλιζαν ότι τουλάχιστον το 30% της χωρητικότητας του αντιδραστήρα θα ήταν κενό, ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο ανάπτυξης πολύ μεγάλων πιέσεων από την εκτόνωση της βιομάζας. Μετά την τοποθέτηση του δοχείου Teflon μέσα στο μεταλλικό περίβλημα, αυτό έκλεινε με το βιδωτό μεταλλικό καπάκι. Μόλις ο φούρνος ξήρανσης έφτανε την επιθυμητή πειραματική θερμοκρασία, ο αντιδραστήρας έμπαινε γρήγορα μέσα σε όρθια θέση, η πόρτα του φούρνου έκλεινε γρήγορα (για να αποφευχθούν απώλειες θερμότητας) και ξεκινούσε η χρονομέτρηση του πειράματος.

Μετά την ολοκλήρωση της επεξεργασίας, ο αντιδραστήρας έβγαινε προσεκτικά από το φούρνο με τη χρήση πυράντοχων γαντιών και τοποθετούνταν σε παγόλουτρο. Αυτό γινόταν για να σταματήσουν άμεσα οι χημικές αντιδράσεις μετατροπής της βιομάζας σε ύδρο-βιο-εξανθράκωμα (hydrochar) και το πείραμα να θεωρηθεί ολοκληρωμένο. Επιπλέον, η γρήγορη ψύξη του αντιδραστήρα είχε ως αποτέλεσμα την πτώση της εσωτερικής πίεσης και το ευκολότερο άνοιγμά του. Μόλις ο αντιδραστήρας επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, ανοίγεται προσεκτικά στην απαγωγό εστία. Κατά τη διάρκεια της αφαίρεσης του βιδωτού πώματος, απελευθερώνονται και αέρια, κυρίως CO_2, ως παραπροϊόντα των χημικών μετατροπών της βιομάζας. Τέλος, ο διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση πραγματοποιήθηκε με διήθηση υπό κενό και χρήση απλού διηθητικού χαρτιού. Το υδρο-βιο-εξανθράκωμα συλλέχθηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο ξήρανσης (105^{o}C – 12 ώρες) για την απομάκρυνση της υγρασίας. Το υγρό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε πλαστικά δοχεία των 50 ml και φυλάχθηκε στο ψυγείο (4^{o}C).

3.3.2 Χαρακτηρισμός υδρο-βιο-εξανθρακωμάτων και υγρών υπολειμμάτων

Η απόδοση επί ξηρού, της υδροθερμικής επεξεργασίας του φύλου της αλόης υπολογίστηκε μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\alpha\ (\%) = \frac{μάζα\ φύλου\ αλόης\ (γρ.)}{μάζα\ υδρο-βιο-εξανθρακώματος\ (γρ.)}\ x\ 100$$

Για την τέφρα (ανόργανα συστατικά) των δειγμάτων, μια προζυγισμένη ποσότητα κάθε ενός από αυτά, τοποθετήθηκε σε κάψα πορσελάνης και θερμάνθηκε στους 600^{o}C σε φούρνο πυρόλυσης, παρουσία αέρα, για 3 ώρες. Μετά το τέλος της καύσης, το δείγμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και ζυγίστηκε (European Biochar Certificate, 2023). Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$τέφρα\ (\%) = \frac{τελική\ μάζα\ δείγματος\ (μετά\ την\ ξήρανση)\ (γρ.)}{αρχική\ μάζα\ δείγματος\ (γρ.)}\ x\ 100$$

Η μέτρηση της τέφρας αποτελεί μια βασική παράμετρος σε βιομάζες και τα παράγωγα τους, όταν αυτά προορίζονται για χρήση ως βιο-καύσιμα. Η ύπαρξη υψηλού ποσοστού τέφρας (>8%) καθιστά τα υλικά αυτά ακατάλληλα για τέτοια χρήση καθώς υπάρχει κίνδυνος σταδιακής συσσώρευσης ανόργανων συστατικών στο θάλαμο καύσης και στις σωληνώσεις του εξοπλισμού.

Στο υγρό υπόλειμμα της υδροθερμικής επεξεργασίας, μετρήθηκαν οι τιμές pH και αγωγιμότητας με συμβατικό εργαστηριακό πεχάμετρο και αγωγιμόμετρο. Οι τιμές pH δείχνουν έμμεσα την εξέλιξη της υδροθερμικής επεξεργασίας της βιομάζας,

καθώς η παραγωγή οργανικών οξέων (οξικό, μυρμηγκικό και άλλα) αποτελεί ένα από τα πρώτα στάδια στη διεργασία. Οι τιμές αγωγιμότητας είναι ενδεικτικές των αλάτων που απελευθερώνονται από τη βιομάζα και περνάνε στο υδατικό διάλυμα.

3.3.3 Μέθοδος βιοδοκιμασίας φυτοτοξικότητας με την μέθοδο Zucconi

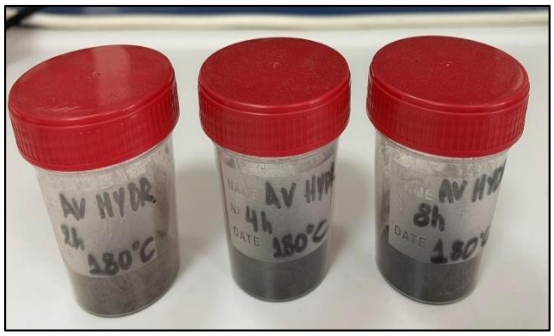
Στο σημείο αυτό μετρήθηκε η φυτοτοξικότητα όλων των υδρο-βιο-εξανθρακωμάτων καθώς και ενός δείγματος κομπόστ εμπορίου (Πίνακας 3.3). Οι Zucconi et al. (1981) αρχικά ανέπτυξαν μια μέθοδο μέτρησης της ωρίμανσης του κομπόστ, με τη βλάστηση σπόρων κάρδαμου και μέτρηση του μήκους των ριζιδίων. Έκτοτε, η μέθοδος εξελίχθηκε και τροποποιήθηκε ώστε να μπορεί να μετρηθεί η φυτοτοξικότητα και άλλων στερεών υλικών, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι είδη σπόρων, όπως ρόκα. Στόχος αυτής είναι ο προσδιορισμός του δείκτη βλαστικότητας (GI%) προκειμένου να αποδειχθεί αν υπάρχει ή όχι φυτοτοξικότητα στο φύλο της αλόης. Σε όλες τις πειραματικές επαναλήψεις τα κύρια βήματα της διαδικασίας παρέμεναν ίδια με μοναδική διαφορά την υγρή φάση (εκχύλισμα) που χρησιμοποιούνταν κάθε φορά ώστε να κορεστούν οι σπόροι σε καθένα από τα 8 τρυβλία.

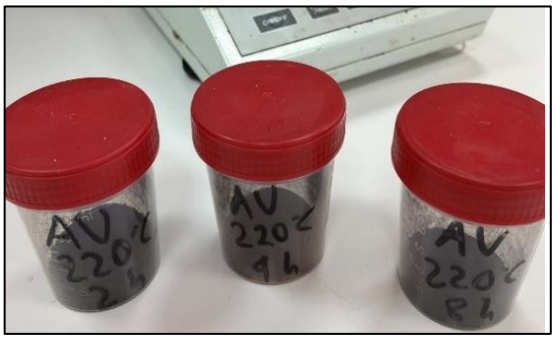
Πίνακας 3.3: Τα δείγματα, το εκχύλισμα των οποίων χρησιμοποιήθηκε στο τεστ φυτοτοξικότητας.

Αρίθμηση	Δείγματα
No. 1	Κομπόστ
No. 2	180^{o}C για 2h
No. 3	180^{o}C για 4h
No. 4	180^{o}C για 8h
No. 5	220^{o}C για 2h
No. 6	220^{o}C για 4h
No. 7	220^{o}C για 8h
No. 8	Απιονισμένο νερό (Μάρτυρας)

Πιο συγκεκριμένα, στη μέθοδο αυτή γίνεται καθορισμός της σχετικής βλαστικότητας των σπόρων και του μήκους των ριζιδίων των σπόρων που βλάστησαν στο εκχύλισμα του δείγματος, συγκριτικά με τη βλαστικότητα και το μήκος των ριζιδίων των σπόρων που βλάστησαν σε απιονισμένο νερό. Για τον προσδιορισμό της φυτοτοξικότητας των υδρο-βιο-εξανθρακωμάτων, πάρθηκαν από καθένα από τα 6 δοχεία μεταφοράς (εικόνες 3.4 και 3.5), 2 γρ. κάθε δείγματος και εκχυλίστηκε με 20 ml απιονισμένο νερό. Μετά την απομάκρυνση του στερεού δείγματος με διήθηση, συλλέχθηκαν 8 ml από το εκχύλισμα και μεταφέρθηκαν σε

τρυβλία Petri διαμέτρου 9 εκατοστών. Ως μάρτυρας θεωρήθηκε το τρυβλίο με σκέτο απιονισμένο νερό. Σε άλλο τρυβλίο, χρησιμοποιήθηκε επίσης εκχύλισμα από δείγμα κομπόστ για σύγκριση με τα υδρο-βιο-εξανθρακώματα. Σε κάθε τρυβλίο τοποθετήθηκαν 12 σπόροι ρόκας * (*Eruca sativa*) και όλα τα τρυβλία φυλάχθηκαν σε σκοτεινό μέρος για 72 ώρες. Μετά από αυτό το διάστημα, μετρήθηκαν οι σπόροι που βλάστησαν και το μήκος της κεντρικής ρίζας του κάθε σπόρου.





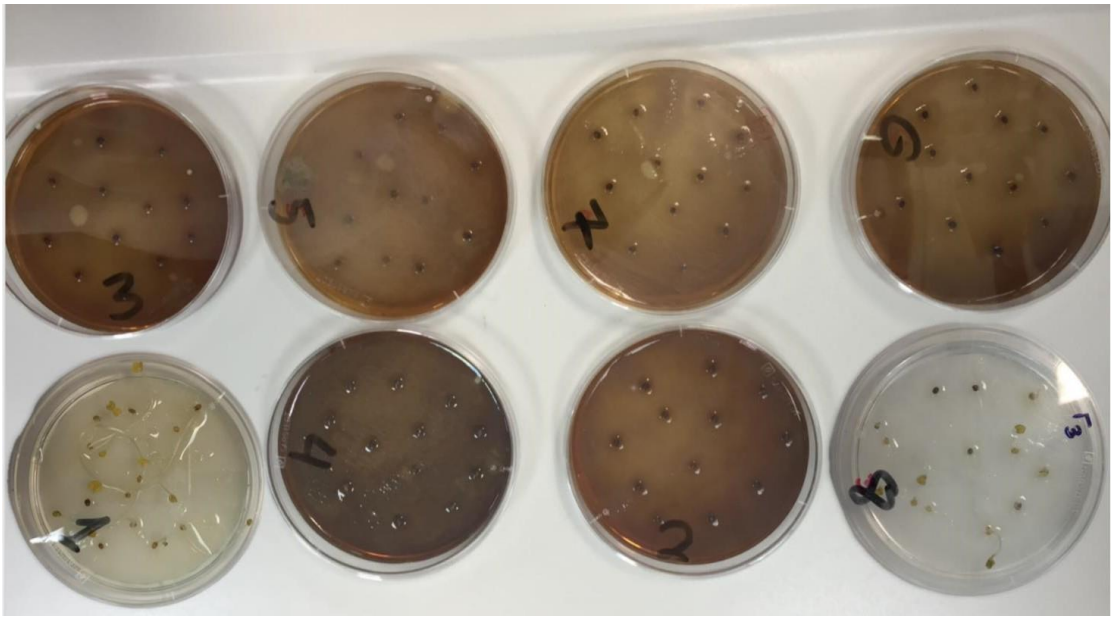
Εικόνα 3.4 και 3.5: Εργαστηριακή φωτογραφία των δοχείων μεταφοράς όπου χρησιμοποιήθηκαν για να τοποθετηθούν τα έξι διαφορετικά δείγματα ξηρής πλέον αλόης από το στάδιο τη υδροθερμικής επεξεργασίας.

Ο δείκτης βλαστικότητας υπολογίστηκε μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$GI\ (\%) = G(\%)\frac{L_e}{L_c}$$

Όπου, G(%) είναι το ποσοστό των σπόρων που βλάστησαν σε κάθε τρυβλίο δείγματος, σε σχέση με το μάρτυρα, Le είναι το άθροισμα των μέσων μηκών της κεντρικής ρίζας των σπόρων σε κάθε τρυβλίο και Lc το άθροισμα των μέσων μηκών της κεντρικής ρίζας των σπόρων στο μάρτυρα.

Ποσοστά GI χαμηλότερα από 50% δείχνουν υψηλή φυτοτοξικότητα ενώ ποσοστά 50-80%, μέτρια φυτοτοξικότητα. Ποσοστά μεταξύ 80-100 δείχνουν ότι τα δείγματα δεν είναι φυτοτοξικά, ενώ ποσοστά άνω του 100% αντιστοιχούν σε φυτοθρεπτικά ή φυτοδιεγερτικά εκχυλίσματα (Barral and Paradelo, 2011). Στον Πίνακα PP συνοψίζονται τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για το τεστ φυτοτοξικότητας Zucconi.



Εικόνα 3.6: Εργαστηριακή φωτογραφία των τρυβλίων μετά το πέρας των 72 ωρών όπου τοποθετήθηκαν σε ένα συρτάρι με πλήρης έλλειψη φωτός όπως προϋποθέτει η βιοδοκιμασία βλάστησης με την μέθοδο του Ζουκόνι.

Επιπλέον των μετρήσεων στο ΕΚΤΕ, τα υδρο-βιο-εξανθρακώματα εστάλησαν σε εργαστήριο στο Πανεπιστήμιο Kyushu Institute of Technology (Ιαπωνία) για στοιχειακή ανάλυση (C, H, N, O). Τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

*Στην συγκεκριμένη βιοδοκιμασία οι σπόροι ρόκας που θα χρησιμοποιηθούν στο πείραμα τοποθετούνται για 12 ώρες σε ένα μπολ με νερό.

Κεφάλαιο 4

Εξαγωγή και Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

4.1 Απόδοση της υδροθερμικής επεξεργασίας

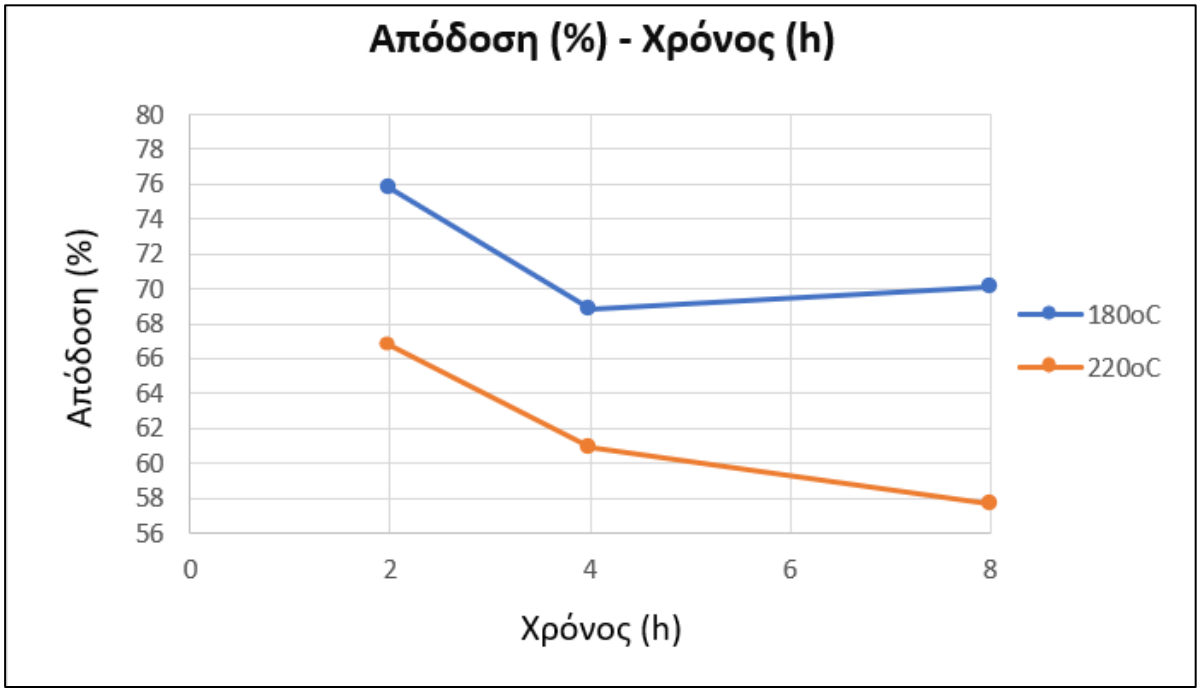
Τα πρώτα αποτελέσματα αλλά και συμπεράσματά που προέκυψαν με την μέθοδο της υδροθερμικής επεξεργασίας αφορούσαν την απόδοση της ξηρής αλόης τόσο στους 180^{0}C όσο και στους 220^{O}C. Ακολουθούν οι πίνακες των αποτελεσμάτων από τα 15 συνολικά δείγματα αλόης που επεξεργάστηκαν σε 2 πειραματικές θερμοκρασίες (180^{0}C και 220^{O}C) και 3 διαφορετικούς χρόνους (2, 4 και 8 ώρες). Πιο συγκεκριμένα στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στους 180^{0}C ενώ στον Πίνακα 4.2 οι αποδόσεις που επιτεύχθηκαν στους 220^{0}C.

Πίνακας 4.1: Υπολογισμός της μέσης απόδοσης των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν στους 180^{0}C στις τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους.

Δείγματα	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Αρχική Ποσότητα (g)	Τελική Ποσότητα (g)	Απόδοση (%)
1.	2	180	12g	9,132g	76,1
2.	2	180	12g	9,051g	75,42
					75,76
Δείγματα	**Χρόνος (h)**	**Θερμοκρασία (°C)**	**Αρχική Ποσότητα (g)**	**Τελική Ποσότητα (g)**	**Απόδοση (%)**
1.	4	180	12g	8,304g	69,2
2.	4	180	12g	8,222g	68,52
					68,86
Δείγματα	**Χρόνος (h)**	**Θερμοκρασία (°C)**	**Αρχική Ποσότητα (g)**	**Τελική Ποσότητα (g)**	**Απόδοση (%)**
1.	8	180	12g	8,024g	66,87
2.	8	180	12g	8,812g	73,43
					70,15

Πίνακας 4.2: Υπολογισμός της μέσης απόδοσης των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν στους 220^{0}C στις τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους.

Δείγματα	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Αρχική Ποσότητα (g)	Τελική Ποσότητα (g)	Απόδοση (%)
1.	2	220	12g	8,001g	66,67
2.	2	220	12g	8,076g	67,3
3.	2	220	12g	7,947g	66,22
					66,73
Δείγματα	**Χρόνος (h)**	**Θερμοκρασία (°C)**	**Αρχική Ποσότητα (g)**	**Τελική Ποσότητα (g)**	**Απόδοση (%)**
1.	4	220	12g	7,360g	61,33
2.	4	220	12g	7,266g	60,55
3.	4	220	12g	7,301g	60,84
					60,91
Δείγματα	**Χρόνος (h)**	**Θερμοκρασία (°C)**	**Αρχική Ποσότητα (g)**	**Τελική Ποσότητα (g)**	**Απόδοση (%)**
1.	8	220	12g	7,006g	58,38
2.	8	220	12g	6,866g	57,22
3.	8	220	12g	6,875g	57,29
					57,63



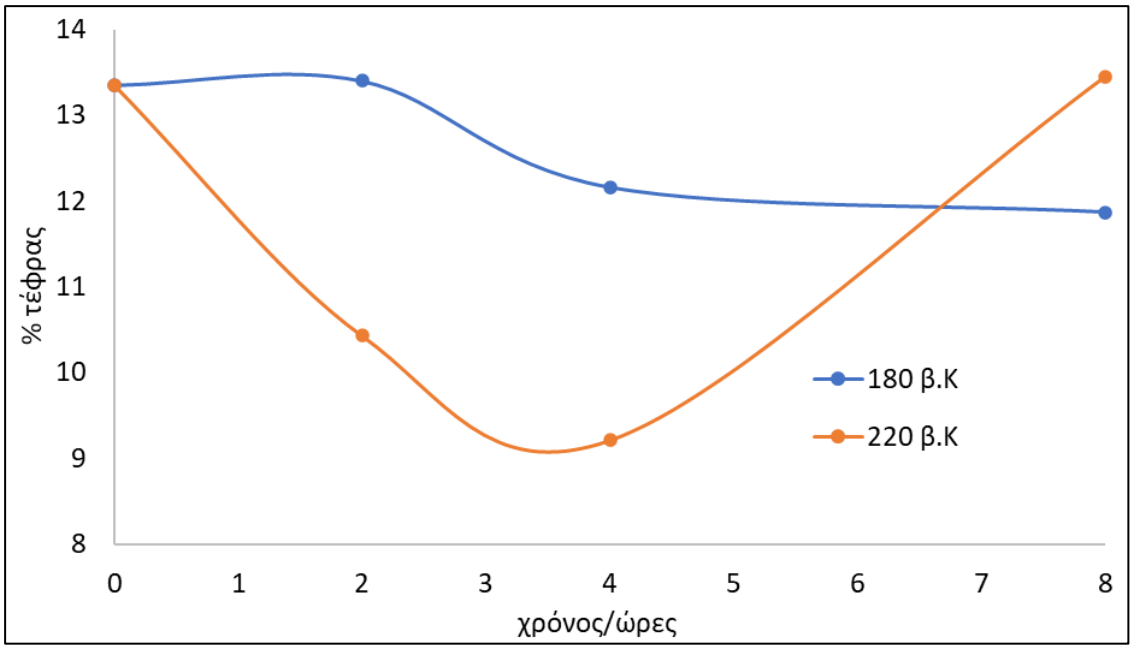
Διάγραμμα 4.1: Γραφική απεικόνιση απόδοσης (%) και χρόνου (h) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C.

Κάθε είδος βιομάζας μεταξύ αυτών και η αλόη αποτελείται από την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη. Όταν η βιομάζα επεξεργάζεται στους 180^0C επηρεάζονται μόνο η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη σε αντίθεση με την λιγνίνη που παραμένει ανέπαφη μιας και χρειάζεται υψηλότερες θερμοκρασιακές για να διασπαστεί. Παράλληλα με τον μετασχηματισμό της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης όμως προκύπτει και αλλαγή στην δομή της βιομάζας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση διαφόρων ανόργανων συστατικών (τέφρα). Η τέφρα συνεπώς απομακρύνεται με το πέρας των ωρών από την δομή της βιομάζας μειώνοντας έτσι την μάζα της. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται και σταθεροποιείται όμως όταν πλέον έχουν απελευθερωθεί όσα ανόργανα συστατικά μπορούσαν. Επιπλέον, μετά τη χρονική διάρκεια των 4 ωρών σταθεροποιείται η απόδοση διότι έχουν ολοκληρωθεί σε μεγάλο ποσοστό και οι χημικές αντιδράσεις που μετατρέπουν την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη.

Στο διάγραμμα 4.1 και συγκεκριμένα στους 180^0C και στις 8 ώρες παρατηρείται μια αύξηση της απόδοσης. Η αύξηση αυτή πιθανόν οφείλεται σε εναπόθεση των διαλυτοποιημένων ανόργανων συστατικών στο βιο-εξανθράκωμα. Δηλαδή στις 8 ώρες κάποια από τα συστατικά της τέφρας που είναι πιο δυσδιάλυτα από κάποια άλλα επανέρχονται και επικάθονται πάνω στο στερεό. Για τον λόγο αυτό πιθανόν παρατηρείται και η ελαφριά αύξηση της απόδοσης μετά τις 8 ώρες.

Αντίθετα στους 220^0C όπου η θερμοκρασία είναι υψηλότερη, συγκριτικά με τους 180^0C, η διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης εξελίσσεται πιο γρήγορα. Δηλαδή οι θερμοχημικές μετατροπές πραγματοποιούνται πιο ολοκληρωμένα. Επιπλέον στους 220^0C υπάρχει και ένα πολύ μικρό ποσοστό λιγνίνης όπου διασπάται σε αντίθεση με τους 180^0C όπου η λιγνίνη μένει ανέπαφη.

4.2 Τέφρα



Διάγραμμα 4.2: Το ποσοστό τέφρας στα βιο-εξανθρακώματα σε συνάρτηση του χρόνου υδροθερμικής επεξεργασίας

Στο Διάγραμμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του ποσοστού τέφρας (ανόργανων ενώσεων) στο βιο-εξανθράκωμα με την πάροδο του χρόνου. Είναι γνωστό ότι τα ανόργανα συστατικά (μέταλλα, οξείδια μετάλλων και άλατα) βρίσκονται εντός της δομής της βιομάζας και συγκεκριμένα της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης (Silva et al. 2017). Κατ' επέκταση, κατά τη διάσπαση αυτών των 2 δομικών συστατικών της βιομάζας, απελευθερώνονται ανόργανα συστατικά και ανάλογα με τη διαλυτότητα τους (η οποία εξαρτάται από το pH και τη θερμοκρασία που έχουμε εντός του αντιδραστήρα) περνάνε στην υδατική φάση ή τείνουν να παραμείνουν στο βιο-εξανθράκωμα. Αυτή η μικτή τάση έχει αναφερθεί και σε άλλες εργασίες και εξαρτάται από το είδος των οξειδίων και αλάτων των μετάλλων που υπάρχουν αρχικά στη βιομάζα, καθώς κάποια από αυτά διαλυτοποιούνται ευκολότερα και άλλα δυσκολότερα (Roy et al. 2022, Park et al. 2018). Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, υπάρχει η πιθανότητα να γίνεται επιστροφή ανόργανων συστατικών από το υγρό διάλυμα στο βιο-εξανθράκωμα μετά το χρόνο των 4 ωρών στους 220 β.Κ, μέσω μηχανισμών προσρόφησης (ηλεκτροστατική έλξη και άλλων).

4.3 pH και αγωγιμότητα

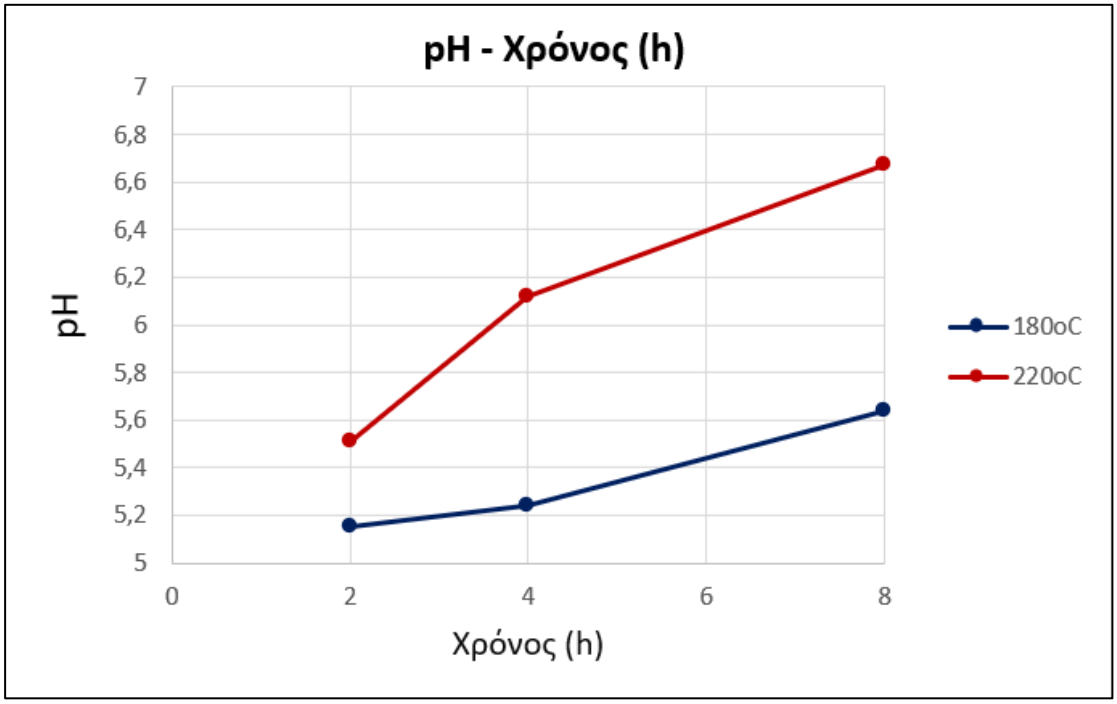
Πιο αναλυτικά, στον πίνακα 4.3 αναγράφονται αναλυτικά οι τιμές τόσο του pH όσο και της αγωγιμότητας στα έξι δείγματα που επεξεργάστηκαν σε 2 πειραματικές θερμοκρασίες (180^{0}C και 220^{0}C) και 3 διαφορετικούς χρόνους (2, 4 και 8 ώρες).

Πίνακας 4.3: Καταγραφή αποτελεσμάτων pH και αγωγιμότητας στα έξι δείγματα.

Αρίθμηση	Δείγματα	pH	Αγωγιμότητα (mS)
No1.	180oC για 2h	5,15	3,53
No2.	180oC για 4h	5,24	3,56
No3.	180oC για 8h	5,64	3,92
No4.	220oC για 2h	5,51	4,1
No5.	220oC για 4h	6,12	5,55
No6.	220oC για 8h	6,67	6,9

Κάνοντας χρήση των αποτελεσμάτων του πίνακα 4.3, πραγματοποιήθηκε η δημιουργία των παρακαλώ δυο γραφικών παραστάσεων όπου αφορούν το pH και την Αγωγιμότητα των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα:

4.3.1 pH

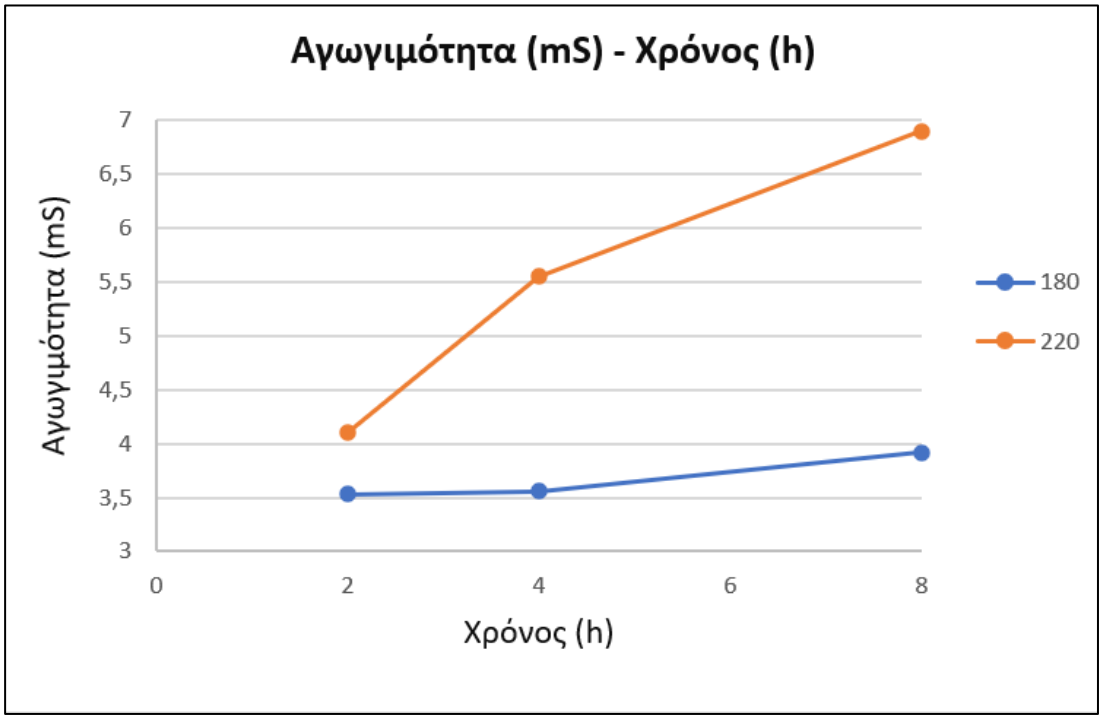


Διάγραμμα 4.3: Γραφική απεικόνιση pH και χρόνου (ώρες) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C.

Σύμφωνα με επιστημονικές μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι στο στάδιο της υδροθερμικής επεξεργασίας, τόσο της αλόης όσο και όλων των άλλων διαφορετικών βιομαζών, πραγματοποιείται παραγωγή διαφόρων οξέων. Αυτό συμβαίνει αφού η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, που περιέχονται και στην αλόη, διασπώνται και δημιουργούν διάφορα οργανικά οξέα. Στην διάσπαση αυτή όμως δεν συμμετέχει η λιγνίνη μιας και χρειάζεται θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 220^0C για να διασπαστεί. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων οξέων αποτελούν το οξικό και το μυρμηκικό οξύ. Η εμφάνιση τους μάλιστα παίζει σημαντικό ρόλο στην διακύμανση και συγκεκριμένα στην πτώση του pH.

Όσο διασπάται η αλόη τόσο παράγονται αυτά τα οργανικά οξέα. Όμως, όσο εξελίσσεται η διεργασίας και τα ίδια αρχίζουν να διασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό. Ο ρυθμός διάσπασης τους εξαρτάται κατά βάση από την θερμοκρασία και οφείλονται και στην πτώση του pH. Πιο συγκεκριμένα, στους 220^0C τα οξέα διασπώνται γρηγορότερα με αποτέλεσμα το pH να αυξάνεται και αρκετά απότομα αφού πλέον δεν έχει οξέα να το κατεβάζουν. Αντίθετα όμως στους 180^0C τα οξέα καταφέρνουν να κρατήσουν την ανθεκτικότητα τους και να μην διασπαστούν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μιας και η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το pH να μην επηρεάζεται τόσο και να παραμένει χαμηλότερο συγκριτικά με αυτό στους 220^0C. Παρόλη δηλαδή την ανοδική τάση που έχει από τις 4 έως τις 8 ώρες δεν συγκρίνεται με αυτή στους 220^0C όπως μπορεί να διακρίνει κανείς και από το διάγραμμα 4.2.

4.3.2 Αγωγιμότητα



Διάγραμμα 4.4: Γραφική απεικόνιση Αγωγιμότητας (μS/cm) και Χρόνου (h) στους 180^{0}C και στους 220^{0}C.

Σε οποιαδήποτε μορφή βιομάζας πραγματοποιείται υδροθερμική επεξεργασία πρωτεύων παράγοντάς για την διάσπαση της αποτελεί η θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα η υδροθερμική επεξεργασία πρώτα επηρεάζεται από την θερμοκρασία, έπειτα από τον χρόνο και ελάχιστα από την πίεση. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την μέθοδο αυτή παρατηρούνται αλλαγές στον τρόπο που επηρεάζεται το pH συγκριτικά με την αγωγιμότητα μιας βιομάζας. Πιο αναλυτικά, η αγωγιμότητα σε αντίθεση με το pH που βασίζεται στην διάσπαση διαφόρων οργανικών οξέων, βασίζεται στα ανόργανα συστατικά και συγκεκριμένα στα άλατα, που μπορεί και απελευθερώσει το φύλλο της αλόης και οποιαδήποτε μορφή βιομάζας. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα αλάτων αποτελούν τα άλατα μαγνησίου, τα άλατα ασβεστίου, χαλκού, νατρίου και καλίου.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 4.3 είναι εύκολο να διαπιστωθεί ότι στο χρονικό διάστημα των 2 πρώτων ωρών και οι δυο θερμοκρασίες (180^{0}C και 220^{0}C) ξεκινάνε σχεδόν μαζί. Αυτό συμβαίνει διότι η διαδικασία βρίσκεται σε πολύ αρχικό στάδιο με αποτέλεσμα η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη να μην έχουν προλάβει να διασπαστούν. Όσο προχωράει ο χρόνος όμως απελευθερώνονται όλο και περισσότερα ανόργανα συστατικά. Αυτό μάλιστα συμβαίνει εντονότερα στους 220^{0}C μιας και πρόκειται για μια μεγαλύτερη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται γρηγορότερη και εντονότερη διάσπαση των αλάτων. Η διάσπαση αυτή μάλιστα είναι και εύκολα αντιληπτή στο διάγραμμα 4.3 αρκεί να παρατηρηθεί η απότομη αύξηση στους 220^{0}C μεταξύ τεσσάρων και οκτώ ωρών.

4.4 Δείκτης βλαστικότητας

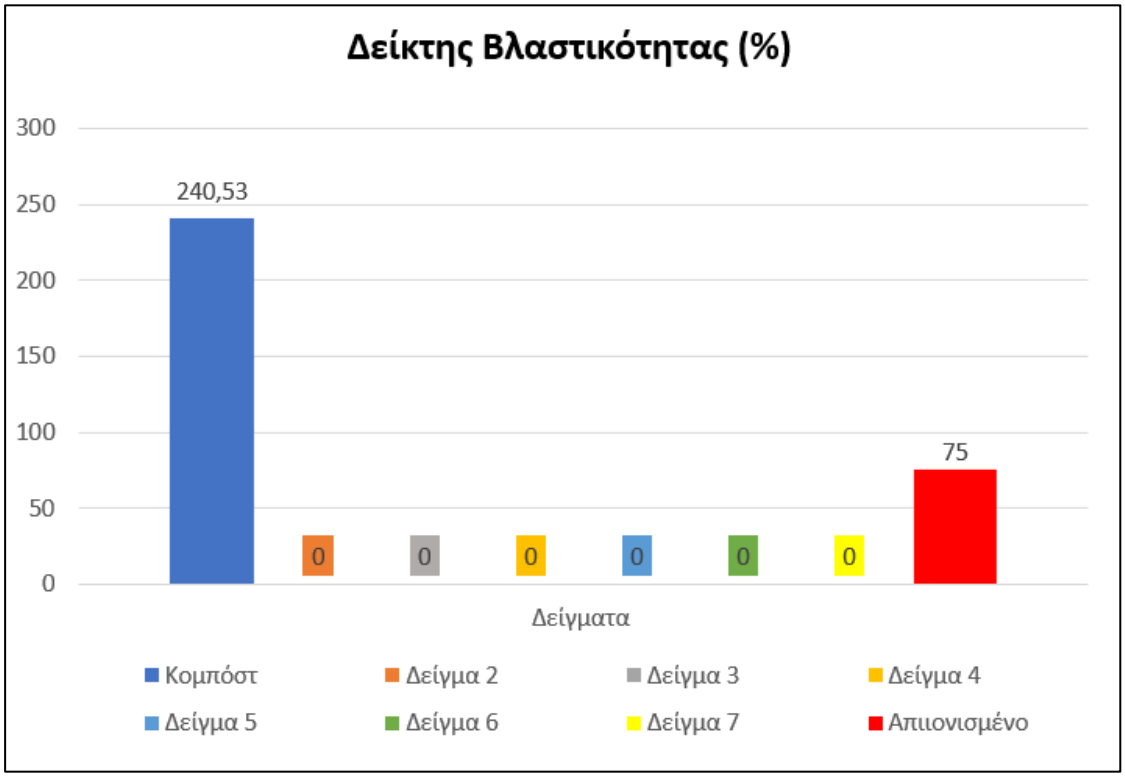
Πίνακας 4.4 : Καταγραφή αποτελεσμάτων του δείκτη βλαστικότητας.

Πείραμα Βλαστικότητας						
Δείγματα	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Σπόροι Ρόκας	Βλάστηση	Μέσος όρος ριζών	Δείκτης Βλαστικότητας
1. Κομπόστ	-	-	12	10 στους 12	4,98	240,53
2.	2	180	12	0	0	0
3.	4	180	12	0	0	0
4.	8	180	12	0	0	0
5.	2	220	12	0	0	0
6.	4	220	12	0	0	0
7.	8	220	12	0	0	0
8. Απιονισμένο	-	-	12	9 στους 12	2,3	75

Τα αποτελέσματα του δείκτη βλαστικότητας που αναγράφονται στον πίνακα 4.4 προέκυψαν από την μαθηματική σχέση:

$$GI\ (\%) = G(\%)\frac{L_e}{L_c}$$

Όπου, G(%) είναι το ποσοστό των σπόρων που βλάστησαν σε κάθε τρυβλίο δείγματος, σε σχέση με το μάρτυρα, L_e είναι το άθροισμα των μέσων μηκών της κεντρικής ρίζας των σπόρων σε κάθε τρυβλίο και L_c το άθροισμα των μέσων μηκών της κεντρικής ρίζας των σπόρων στο μάρτυρα.



Διάγραμμα 4.5: Γραφική απεικόνιση του δείκτη βλαστικότητας των 6 δειγμάτων, του κομπόστ και του απιονισμένου νερού.

Επιστημονικές μελέτες έχουν αποδείξει πως όταν ο δείκτης βλαστικότητας αγγίζει ποσοστό από 80% και πάνω το εκχύλισμα θεωρείται φυτοδιεγερτικό ή αλλιώς φυτοτοξικό. Σύμφωνα με το διάγραμμα 4.4 το νερό βρίσκεται σε ποσοστό 75% κάτι που είναι αναμενόμενο και λογικό μιας και το νερό δεν έχει φυτοδιεγερτικές ιδιότητες δεν μπορεί δηλαδή να διεγείρει τον σπόρο ώστε να βλαστήσει. Αντίθετα όταν το εκχύλισμα έχει δείκτη βλαστικότητας όπου αγγίζει ποσοστά κάτω από το 80% θεωρείται φυτοτοξικό. Μέσα από την πληροφορία αυτή συμπεραίνουμε ότι όλα τα βιοεξανθρακώματα είναι φυτοτοξικά μιας και όλοι οι δείκτες βλαστικότητας που έχουν προκύψει από αυτά είναι 0.

Οι σημαντικότεροι λόγοι όπου ένα εκχύλισμα κατατάσσεται ως φυτοτοξικό είναι δυο. Αυτοί είναι:

1. Εξαιτίας των οργανικών ουσιών που προκύπτουν από την μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης οι οποίες λειτουργούν φυτοτοξικά.

2. Επειδή έχουν όξινο pH, μεταξύ 5-6.5. Στην περίπτωση αυτή παρεμποδίζεται η βλάστηση των σπόρων.

Μια πιθανή λύση στο πρόβλημα της φυτοτοξικότητας των βιοεξανθρακωμάτων, είναι η αραίωση των εκχυλισμάτων πριν τη χρήση. Αυτό πρακτικά αντιστοιχεί σε προσθήκη των βιο-εξανθρακωμάτων στο έδαφος σε αναλογίες 5% ή και λιγότερο κατά βάρος επί του εδάφους. Αν για παράδειγμα σε μια γλάστρα προστεθεί εξολοκλήρου βιο-εξανθράκωμα ως υπόστρωμα τότε θα είναι σίγουρα φυτοτοξικό. Αν όμως στην ίδια γλάστρα προστεθούν έδαφος και μικρές δόσεις (3%, 5% ή 7%) από το βιο-εξανθράκωμα, τότε πιθανότατά η τοξικότητα να μετριαστεί και να προκύψει ένα επιθυμητό ποσοστό δείκτη βλαστικότητας που μπορεί και να προσεγγίζει το 80% που θεωρείται το ελάχιστο αποδεκτό. Συνεπώς προκύπτει το συμπέρασμα ότι σε μια μελλοντική πτυχιακή θα άξιζε να δοκιμαστούν τα ίδια εκχυλίσματα αραιωμένα με νερό σε τελική συγκέντρωση 3, 5 και 7%.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της κυκλικής βιο-οικονομίας, οι υπολειμματικές βιομάζες και αγροτικά παραπροϊόντα πρέπει να μετατρέπονται σε νέα υλικά και να επαναχρησιμοποιούνται. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η μετατροπή του φύλου του φυτού αλόε βέρα σε βιο-εξανθράκωμα, μέσω της υδροθερμικής επεξεργασίας. Η επεξεργασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε 2 θερμοκρασίες, 180^{o}C και 220^{0}C και 3 χρόνους, 2, 4 και 8 ώρες. Κατόπιν, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της διεργασίας και στην τέφρα, pH και αγωγιμότητα των βιοεξανθρακωμάτων. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν τη φυτοτοξικότητα των βιοεξανθρακωμάτων, πιθανόν λόγω της ύπαρξης υψηλού οργανικού φορτίου σε συνδυασμό με το όξινο pH τους. Προκειμένου να μειωθεί το ενδεχόμενο τοξικότητας σε φυτά, προτείνεται η προσθήκη των βιοεξανθρακωμάτων σε χαμηλές δόσεις στο έδαφος ή πλύση τους με νερό πριν την εφαρμογή. Επιπλέον, η εδαφοβελτιωτική τους δράση πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω, με τον προσδιορισμό των ολικών και βιοδιαθέσιμων θρεπτικών συστατικών τους (N, P, K και άλλα) και άλλων αγρονομικών παραμέτρων.

Βιβλιογραφία

1. Antonio Tursi . (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/333554693_A_review_on_biomass_Importance_chemistry_classification_and_conversion .

2. Lauri P., Havlík P., Kindermann G., Forsell N., Böttcher H., Obersteiner M. (2014). Woody biomass energy potential in 2050. Energy Policy. 66, 19-31. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301421513011403

3. Lebaka V. (2013). Potential bioresources as future sources of biofuels production: An Overview, in: Gupta, V., Tuohy, M.G. (Eds.), Biofuel Technol. Springer, Berlin, pp. 223-258. [online]. Διαθέσιμο από: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-34519-7_9

4. Kaltschmitt M. (2013). Renewable energy from biomass, Introduction, in: Kaltschmitt, M., Themelis, N.J., Bronicki, L.Y., Söder, L., Vega, L.A. (Eds.), Renewable Energy Systems. Springer, New York. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/300518430_Renewable_Energy_Renewable_Energy_from_Biomass_renewable_energy_from_Biomass_Introduction

5. Tkemaladze G.S., Makhashvili K.A. (2016). Climate changes and photosynthesis. Ann. Agrar. Sci. 14(2), 119-126. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1512188716300215

6. Mohamed Samer. (2022). Biomass, Biorefineries and Bioeconomy. DOI: 10.5772/intechopen.97968. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.intechopen.com/books/11177

7. Bartlomiej I., Wojciech K., Kielkowska U. (2023). Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development Energies 2023, 16(4), 1829. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/368471661_Pyrolysis_of_Waste_Biomass_Technical_and_Process_Achievements_and_Future_Development-A_Review

8. Mohammad A., Kamyar M., Shahabaldin R., Zulkurnain A., Beiranvand P., Seyed Morteza A. (2021). Analyzing Utilization of Biomass in Combined Heat and Power and Combined Cooling, Heating, and Power Systems. Processes 2021, 9(6), 1002. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.mdpi.com/2227-9717/9/6/1002

9. Saeedeh D., Kallyanashis P., Shanilka L., Jerome A. Werkmeister, Shayanti M. (2021). Immunobiology and Application of Aloe vera-Based Scaffolds in Tissue Engineering. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22(4), 1708. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7915752/

10. Josias H. (2008). Composition and Applications of Aloe vera Leaf Gel. Molecules 2008, 13(8), 1599-1616. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6245421/

11. Andrew Turgeon, Elizabeth Morse. (2023). National Geographic Society, Biomass Energy. [online]. Διαθέσιμο από: https://education.nationalgeographic.org/resource/biomass-energy/

12. Dhull P., Lohchab R.K., Kumar S., Kumari M. (2024). Anaerobic Digestion: Advance Techniques for Enhanced Biomethane/Biogas Production as a Source of Renewable Energy. Bioenerg. Res. 17, 1228–1249. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/371598859_Anaerobic_Digestion_Advance_Techniques_for_Enhanced_BiomethaneBiogas_Production_as_a_Source_of_Renewable_Energy

13. Ikram A.I., Shafiullah Md., Islam M.R. (2024). Techno-Economic Assessment and Environmental Impact Analysis of Hybrid Storage System Integrated Microgrid. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/378254662_Techno-Economic_Assessment_and_Environmental_Impact_Analysis_of_Hybrid_Storage_System_Integrated_Microgrid

14. Kubilay T., Selhan K., Sema B. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032114006807

15. WBA. (2018). WBA Global bioenergy statistics 2018, Summary Report. World Bioenergy Association. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.worldbioenergy.org/uploads/181017%20WBA%20GBS%202018_Summary_hq.pdf

16. Nikolaou C., Chatziartemiou A., Tsiknia M., Karyda A.G., Ehaliotis K., Gasparatos D. (2023). Calcium- and Magnesium-Enriched Organic Fertilizer and Plant Growth-Promoting Rhizobacteria Affect Soil Nutrient Availability, Plant Nutrient Uptake, and Secondary Metabolite Production in Aloe vera (Aloe barbadensis Miller) Grown under Field Conditions. Agronomy 2023, 13(2), 482. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.mdpi.com/2073-4395/13/2/482

17. Nalimu F., Joseph Oloro J., Kahwa I. & Patrick E. (2021). Review on the phytochemistry and toxicological profiles of Aloe vera and Aloe ferox. Futur J Pharm Sci 7, 145. [online]. Διαθέσιμο από: https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34307697/

18. Mondal, M.I.H., Saha, J. & Rahman. (2021). Functional Applications of Aloe vera on Textiles: A Review. J Polym Environ 29, 993–1009. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/345787097_Functional_Applications_of_Aloe_vera_on_Textiles_A_Review

19. Kharzhevska N. H. (2024). Dreams time: Parts Aloe Εικονογραφήσεις & Vectors. [online]. Διαθέσιμο από: https://gr.dreamstime.com/kharzhevskanadiya_info

20. Rahman S., Carter P., Bhattarai N. (2017). Aloe Vera for Tissue Engineering Applications. J. Funct. Biomater. 2017, 8(1), 6. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.mdpi.com/2079-4983/8/1/6

21. Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης & Τροφίμων. Δ/νση παραγωγής, αξιοποίησης προϊόντων φυτών μεγάλης καλλιέργειας. (2011). 2η Έκδοση: 30/08/2011. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.minagric.gr/images/stories/docs/agrotis/Aromatika_Fyta/aloh_teliko.pdf?fbclid=IwAR3oan9JU93nhdHoHORN-KJqJi-TLroiNl36MBt7ItyoJrPqkFpNua7TOFI

22. Καπαράκου Ε. Η. (2018). Μελέτη των βιοενεργών συστατικών της γέλης του καλλιεργούμενου στην Ελληνική γη φυτού Aloe barbadensis Miller (Aloe Vera) και σε προϊόντα του. Μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη. [online]. Διαθέσιμο από: http://dspace.aua.gr/xmlui/bitstream/handle/10329/6818/Kaparakou_E.pdf?sequence=3&fbclid=IwAR1TWIEMaFxU6ZsBp9yqHcU827edSGJibCIOFLJFi5_kDVGEqeR1Y7NzzQA

23. Apni Kheti. (2022). Aloe vera farming - Aloe vera information. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.apnikheti.com/en/pn/agriculture/horticulture/medicinal-plants/aloe-vera

24. Κεφάλας Ηλίας. (2022). Πόσιμη αλόη. Οφέλη και πιθανοί κίνδυνοι από την κατανάλωσή της κρίσιμα σημεία ελέγχου στην παραγωγική διαδικασία. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. [online]. Διαθέσιμο από: https://polynoe.lib.uniwa.gr/xmlui/bitstream/handle/11400/2132/Kefalas_20008.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR3I-R6x_UcPoCPPrcBHyJpc3ZH1Nlma0Ejhkauavhl9u9ZAMr3om_kQr24

25. Parul Atri. (2024). Research Nester Connect. Lead. Accomplish. Aloe Vera Juice Market. Report ID: 269. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchnester.com/reports/aloe-vera-juice-market/269

26. Exactitude Consultancy. Αγορά Εκχυλίσματος Αλόης. (2022). Αριθμός σελίδων 125. [online]. Διαθέσιμο από: https://exactitudeconsultancy.com/el/reports/4662/aloe-vera-extract-market/

27. MMR. Aloe Vera Extract Market: Global Industry Analysis And Forecast (2023-2029). (2023). Report ID: 24017. [online]. Διαθέσιμο από:

https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-aloe-vera-extract-market/24071/

28. EMR CLΛIFHT. (2023). Global Aloe Vera Market Size, Share, Trends, Growth, Report: By Product: Aloe Vera Gel Extract, Aloe Vera Whole Leaf Extract, Others; By Form: Concentrates, Gels, Drinks, Powders, Capsules; By End Use Industry: Pharmaceutical Industry, Cosmetic Industry, Food Industry; Regional Analysis; Market Dynamics; Competitive Landscape; 2024-2032. [online]. Διαθέσιμο από: Source: https://www.expertmarketresearch.com/reports/aloe-vera-market.

29. Aloe Vera Hellas, see green, see life. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.aloevera-hellas.gr/el/facilities

30. Aloe Vera Naxos. [online]. Διαθέσιμο από: https://aloeveranaxos.com/#!/about

31. Hellenic Aloe. [online]. Διαθέσιμο από: https://hellenicaloe.gr/production/

32. Litinas Aloe Natural Health & Beauty Products. [online]. Διαθέσιμο από: https://litinas-aloe.gr/en/grow-aloe-vera/

33. Surjushe A., Vasani R., Saple D. G. (2008). Aloe vera: A short review. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2763764/

34. The editors of Encyclopedia Britannica (2024). Biomass, ecology. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.britannica.com/technology/caliper-measurement-instrument

35. Nicolae S.A , Heather A., Pierpaolo M., Hui L., Anthony E. S., Mo Qiao, Liang Li, Wang Yin, Hero J. H., Nicole B. and Titirici M.M. (2020). Recent advances in hydrothermal carbonisation: from tailored carbon materials and biochemicals to applications and bioenergy. [online]. Διαθέσιμο από: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/gc/d0gc00998a

36. Exocarb. Turning Biomass into Biocarbon. Hydrothermal Carbonization, History. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.exocarb.com/hydrothermal-carbonization/history/

37. Yang G., Park S.J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. Doi: 10.3390/ma12071177. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6479615/#B35-materials-12-01177

38. Pietro R., Nicola S., Gabriele D.G. (2023).Evolution and Prospects of Hydrothermal Carbonization. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/7/3125#B23-energies-16-03125

39. Xinyan Z., Qingyu Q., Xun S., Wenlong W. (2022). Hydrothermal treatment: An efficient food waste disposal technology. [online]. Διαθέσιμο από:

https://www.frontiersin.org/journals/nutrition/articles/10.3389/fnut.2022.986705/full#SM1

40. Simon Judd. (2020). Sludge treatment − hydrothermal processes. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sludgeprocessing.com/non-oxidative-thermochemical-treatment/hydrothermal-process-treating-sludge/

41. Esteban O., Victoria V. B., Elkin A. G., Luis A. R., David O. (2023). Hydrothermal liquefaction process: Review and trends. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666086523000280#ab0020

42. Hongcai S., Yan M., Shurong W. (2022). Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032121010984

43. Shyam S., Ashish M., Ajay S. (2021). Hydrothermal Carbonization: Upgrading Waste Biomass to Char. [online]. Διαθέσιμο από: https://ohioline.osu.edu/factsheet/fabe-6622

44. Έντβιν Μάμο. (2019). Διπλωματική Εργασία. Συστηματική Ανάλυση και Προτυποποίηση Διεργασιών Υδροθερμικής Επεξεργασίας (HTL) Οργανικών Παραπροϊόντων. [online]. Διαθέσιμο από: https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/50337/MAMO_EDVIN_THESIS.pdf?sequence=1

45. Senthil N., Rahul R.B., Dinh D.N, Nguyen T.L.C, Vinoth K.P, Chang S.W, Gopalakrishnan K. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products – A review. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120320494

46. Καλαντζή Κωνσταντίνα. (2019). Καταλυτική Παραγωγή Βιοκαυσίμων μέσω Αεριοποίησης Βιομάζας παρουσία Υπερκρίσιμου Νερού. [online]. Διαθέσιμο από: https://apothesis.eap.gr/archive/item/73003

47. Immeuble Bora. (2022). Hydrothermal Gasification. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.grtgaz.com/en/new-gas/hydrothermal-gasification

48. Μπακαλίδου Αντωνία. (2010). Το υπέρθερμο νερό. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.gcex.gr/wp-content/uploads/2012/02/Overheated-water-web.pdf

49. Waybach Machine. (2016). Supercritical fluid: neither liquid nor gas. What is a supercritical fluid? [online]. Διαθέσιμο από: https://web.archive.org/web/20160108021936/http:/sfe.kkft.bme.hu/en/current-research.html

50. Κιρμιζάκης Παναγιώτης. (2013). Υδροθερμική επεξεργασία στραγγισμάτων χώρου υγειονομικής ταφής απορριμμάτων Χανίων. [online]. Διαθέσιμο από:

https://apothesis.lib.hmu.gr/bitstream/handle/20.500.12688/2831/KirmizakisPanagiotis2013.pdf?sequence=1&isAllowed=y

51. Celabor. (2016). Subcritical water. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.celabor.be/site/FCK_STOCK/Media/2016-08%20Eau%20subcritique%20EN.pdf

52. Αξιώτης Ι. Δημοσθένης. (2009). Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου. [online]. Διαθέσιμο από: http://artemis.library.tuc.gr/DT2009-0181/DT2009-0181.pdf

53. Καλογιάννη Γ. Κωνσταντίνου. (2006). Χρήση υπερκρίσιμων ρευστών για την κατεργασία βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και φαρμακευτικών ουσιών. [online]. Διαθέσιμο από: https://ikee.lib.auth.gr/record/65320/files/gri-2006-962.pdf

54. Pietro R., Nicola S., Gabriele D.G. (2023). Evolution and Prospects of Hydrothermal Carbonization. DOI:10.3390/en16073125. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.researchgate.net/publication/369607589_Evolution_and_Prospects_of_Hydrothermal_Carbonization

55. Trang T., Ahmad N., Kangil C. (2024). A Review of Upscaling Hydrothermal Carbonization. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.mdpi.com/1996-1073/17/8/1918

56. Ennomotive. Hydrothermal carbonization (HTC) of biomass material. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.ennomotive.com/hydrothermal-carbonization-htc/

57. Nikhilesh M. (2016). Unusual properties of water: Phase behavior of Subcritical and Supercritical water. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.linkedin.com/pulse/unusual-properties-water-phase-behavior-subcritical-mukherjee

58. Shelia Hu. (2020). Composting 101. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.nrdc.org/stories/composting-101

59. Tefic Biotech Co. (2022). Υδροθερμικός αντιδραστήρας 100 ml με επένδυση τεφλόν. [online]. Διαθέσιμο από: http://gr.teficbio.com/laboratory-reactors/hydrothermal-synthesis-reactor/100ml-teflon-lined-hydrothermal-reactor.html

60. Nanografi Nano Technology. (2024). Hydrothermal Synthesis Autoclave Reactor with PTFE Lined Vessel 50 ml. [online]. Διαθέσιμο από: https://nanografi.com/equipment/hydrothermal-synthesis-autoclave-reactors/hydrothermal-synthesis-autoclave-reactor-with-ptfe-lined-vessel-50-ml/

61. Techinstro. Hydrothermal Autoclave Reactor. [online]. Διαθέσιμο από: https://www.techinstro.com/hydrothermal-autoclave-reactor/

62. Silva, C.C., Melo, C.A., Soares Junior, F.H., Moreira, A.B., Ferreira, O.P., Bisinoti, M.C., 2017. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars

obtained using sugarcane industry residues. Bioresour. Technol. 237, 213–221. [online]. Διαθέσιμο από: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.004

63. Roy, U.K., Radu, T., Wagner, J., 2022. Hydrothermal carbonisation of anaerobic digestate for hydro-char production and nutrient recovery. J. Environ. Chem. Eng. 10. [online]. Διαθέσιμο από: https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.107027

64. Park, K.Y., Lee, K., Kim, D., 2018. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. Bioresour. Technol. 258, 119–124. [online]. Διαθέσιμο από: https://doi.org/10.1016/j.biortech.