

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**‘ Συγκριτική αξιολόγηση και αξιοποίηση
βιο-εξανθρακωμάτων (biochars) από διάφορες πηγές γεωργικών
παραπροϊόντων ’**

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΜΑΡΚΟΣ

(Α.Μ. : 122947)

Πτυχιούχος τμήματος Φυτοπροστασίας Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών Α.Π.Θ.

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ

A: ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

B: ΑΡΒΑΝΙΤΗ ΟΛΓΑ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ, 2021

© ΕΑΠ, 2021

Η παρούσα διπλωματική εργασία και τα αποτελέσματα αυτής, στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών της διαχείρισης αποβλήτων του Ελληνικού Ανοικτού Πανεπιστημίου, αποτελούν συνιδιοκτησία του ΕΑΠ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα της ανεξάρτητης αναπαραγωγής και χρήσης τους (εν μέρει ή συνολικά), για ερευνητικούς και διδακτικούς σκοπούς, εφόσον αναφέρονται και περιγράφονται σε κάθε περίπτωση ο τίτλος, ο συγγραφέας, το ΕΑΠ, καθώς και οι επιβλέποντες καθηγητές και η επιτροπή κρίσης της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η σύγχρονη ζωή χαρακτηρίζεται από μια μεγάλη τάση αύξησης του πληθυσμού, με άμεση συνέπεια την αύξηση της αναγκαιότητας κάλυψης των απαραίτητων αγαθών που απαιτούνται για να επιτυγχάνεται το βασικό επίπεδο διαβίωσης. Αυτή η αναγκαιότητα και η ταυτόχρονη μεγάλη τεχνολογική εξέλιξη που συντελείται επί του παρόντος, οδήγησε σε ένα μεγάλο βαθμό στην εντατικοποίηση των ανθρώπινων δραστηριοτήτων για την αύξηση της παραγωγής, με άμεσες συνέπειες, εκτός της θετικής συνεισφοράς, και στη δημιουργία δύο βασικών αρνητικών χαρακτηριστικών, στην μεγάλη κατανάλωση των υπαρχόντων πρώτων υλών και πόρων, και στην παραγωγή διάφορων παραπροϊόντων, που χαρακτηρίζονται ως αχρείαστα, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις προκαλούν προβλήματα, σχετιζόμενα με την επιβάρυνση του πλανήτη. Ένας τομέας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων που παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή αγαθών και στη δημιουργία άχρηστων παραπροϊόντων, που απαιτούν κατάλληλης διαχείρισης, είναι ο αγροτικός τομέας. Για τη διαχείριση των αγροτικών παραπροϊόντων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, όπως η κομποστοποίηση των οργανικών υπολειμμάτων, η καύση τους κ.α.. Μια μέθοδος που αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια είναι η πυρόλυση αγροτικών παραπροϊόντων, οργανικής μορφής, για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων (biochars). Τα βιοεξανθρακώματα έχουν χαρακτηριστικά που συμβάλλουν στη βελτίωση των εδαφολογικών χαρακτηριστικών και στην αύξηση της παραγωγής. Στη παρούσα εργασία παρουσιάζεται η εικόνα της αγροτικής παραγωγής της Ελλάδας (κυριότερες καλλιέργειες), οι ποσότητες παραπροϊόντων που δημιουργούνται και οι ποσότητες λιπασμάτων που εφαρμόζονται στη χώρα μας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται biochars από διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα, ενώ γίνεται μια συγκριτική αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης αυτών για τη βελτίωση της φυτικής παραγωγής και τη μείωση της χρήσης λιπασμάτων. Έτσι, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, θα μπορεί να αξιοποιηθεί η προκύπτουσα αγροτική βιομάζα για την παραγωγή biochars, που θα οδηγήσει στη βελτίωση των εδαφών και της παραγωγής, μειώνοντας το συνολικό κόστος, με τη μείωση της κατανάλωσης λιπασμάτων.

Λέξεις Κλειδιά

Αγροτικός τομέας, λίπανση, βιοεξανθράκωμα, αγροτικά παραπροϊόντα, πυρόλυση, βιομάζα, αποτύπωμα άνθρακα, βιωσιμότητα

Abstract

Modern life is characterized by a great trend of population growth, with the direct consequence of increasing the need to cover the necessary goods needed to achieve the basic standard of living. This necessity and the simultaneous great technological development, that is currently taking place, has led to a great extent to the intensification of human activities to increase production, with direct consequences, in addition to the positive contribution, and the creation of two main negative characteristics, in the high consumption of existing raw materials and resources, and in the production of various by-products, which are characterized as unnecessary, while in many cases they cause problems related to the burden of the planet. One area of human activity that plays an important role in the production of goods and the creation of useless by-products, which require proper management, is the agricultural sector. Various methods have been developed for the management of agricultural by-products, such as the composting of organic waste, incineration, etc.. One method that has been developed in recent years is the pyrolysis of agricultural by-products, in organic form, for the production of biochars. Biochars have characteristics that contribute to the improvement of soil characteristics and increase in production. This paper presents the picture of agricultural production in Greece (main crops), the quantities of by-products created and the quantities of fertilizers applied in our country. Subsequently, biochars from various agricultural by-products are presented, while a comparative evaluation of their feasibility for improving crop production and reduce fertilizers usage. Thus, in the context of the circular economy, it will be possible to utilize the resulting agricultural biomass for the production of biochars, which will lead to improved soils and production, reducing the environmental burden and overall costs, by reducing fertilizer consumption.

Keywords

Agricultural sector, fertilization, biochar, agricultural by-products, pyrolysis, biomass, carbon footprint, sustainability

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Λέξεις Κλειδιά	3
Abstract.....	4
Keywords	4
Περιεχόμενα.....	5
Ευρετήριο πινάκων.....	7
Ευρετήριο εικόνων	11
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	13
2. Η ΑΓΡΟΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	17
2.1 Κυριότερα φυτά μεγάλης καλλιέργειας και δενδρώδη που καλλιεργούνται στην Ελλάδα.....	18
Δενδρώδεις καλλιέργειες	18
Ποώδεις καλλιέργειες (φυτά μεγάλης καλλιέργειας).....	18
2.2 Απαιτήσεις των καλλιεργειών σε θρεπτικά στοιχεία	21
2.3 Ποσότητες λιπασμάτων που εφαρμόζονται στον αγροτικό τομέα.....	22
Κυριότερα αζωτούχα ανόργανα λιπάσματα:	24
Κυριότερα φωσφορικά συνθετικά λιπάσματα:	25
Κυριότερα καλιούχα λιπάσματα:	25
Κυριότερα μαγνησιούχα λιπάσματα:	26
Κυριότερα λιπάσματα με θείο:.....	26
2.4 Η συμβολή του πρωτογενούς τομέα στην περιβαλλοντική επιβάρυνση	28
2.4.1 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από αγροτικές δραστηριότητες	30
2.4.2 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη χρήση γης	33
3. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΤΟΜΕΑΣ.....	34
Βιοεξανθράκωμα.....	35
Πυρόλυση	38
4. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ..	49
Υδρογονάνθρακες και λιγνίνη	49
Τριγλυκερίδια.....	49
Μεικτά οργανικά υπολείμματα και πρωτεΐνες.....	50
4.1 Βιοεξανθράκωμα από ελαιοκομικά υπολείμματα	51

4.2 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα αμπελιού	57
4.3 Βιοεξανθράκωμα από διάφορα Αγρωστώδη	61
4.3.1 Βιοεξανθράκωμα από παραπροϊόντα ρυζιού (<i>Oryza sativa</i> L.)	61
4.3.2 Βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από υπολείμματα σιταριού (<i>Triticum</i> spp.)	65
4.3.3 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα καλαμποκιού (<i>Zea mays</i>).....	69
4.4 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βαμβακιού (<i>Gossypium hirsutum</i>).....	73
4.5 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα εσπεριδοειδών (<i>Citrus</i> spp.)	76
4.6 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα γιγαρτόκαρπων (<i>Malus</i> sp., <i>Pyrus</i> sp.).....	81
4.7 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα πυρηνόκαρπων (<i>Prunus</i> spp.)	85
4.8 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ακρόδρυων (καρυδιά, φουντουκιά, αμυγδαλιά, <i>Pistacia vera</i>).....	89
4.8.1 Βιοεξανθράκωμα από κελύφη καρυδιάς.....	89
4.8.2 Βιοεξανθράκωμα από την καλλιέργεια της αμυγδαλιάς (<i>Prunus dulcis</i>)	93
4.8.3 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα φιστικιάς (<i>Pistacia vera</i> L.).....	97
4.9 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα μπανάνας (<i>Musa</i> sp.).....	101
5.1 Συγκριτική ανάλυση φυτικής βιομάζας.....	105
5.2 Συγκριτική ανάλυση διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων	107
5.3 Χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την θρέψη των καλλιεργειών.....	112
5.2.1 Έμμεση συνεισφορά	112
α) Βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφών (πορώδους, οργανικού άνθρακα, υγρασίας).....	112
β) Βελτίωση του εδαφικού pH, ρυθμίζοντας, αναλόγως την αλκαλικότητα ή την οξύτητα των εδαφών	113
γ) Αύξηση και βελτίωση της βιοποικιλότητας των εδαφών	113
5.2.2 Άμεση συνεισφορά	113
α) Επίδραση στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος.....	113
β) παροχή θρεπτικών στοιχείων, με την εφαρμογή τροποποιημένων λιπασμάτων με βιοεξανθρακώματα.....	115
6. Συμπεράσματα – συζήτηση	117
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	122
Ξενόγλωσση.....	122
Ελληνόγλωσση.....	147
Πηγές διαδικτύου	147

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 2.1: Κυριότερες καλλιεργούμενες εκτάσεις στην Ελλάδα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)	19
Πίνακας 2.2: Παραγωγή βασικότερων γεωργικών προϊόντων στην Ελλάδα, τα έτη 2017 και 2018 σε χιλιάδες τόνους (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ).....	20
Πίνακας 2.3: Ποσότητες ανόργανων στοιχείων που απαιτούνται σε μερικές καλλιέργειες στη χώρα μας (πηγή: Therios, 2009; Βασιλακάκης και Θεριός, 1994; Βασιλακάκης και Θεριός, 1996; Θεριός, 1996; Παπακώστα, 1996; Σφακιωτάκης, 1993; Σφήκας, 1995; https://www.hellagroip.com).....	27
Πίνακας 2.4: Φυτικά υπολείμματα από καλλιέργειες στην Ελλάδα σε ετήσια βάση (πηγή: Vlyssides et al., 2015).....	29
Πίνακας 2.5: Εκπομπές GHGs στον αγροτικό τομέα κατά το διάστημα 2012-2018 (πηγή: https://unfccc.int/documents/194885)	32
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των κύριων τύπων πυρόλυσης και ποσότητες παραγόμενων προϊόντων (πηγή: Roy & Dias, 2017)	40
Πίνακας 3.2: Βασικά απαραίτητα στοιχεία που αφορούν τα υλικά τροφοδοσίας για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (πηγή: Schmidt et al., 2016).....	46
Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα (πηγή: Rashidi & Yusup, 2020; Schmidt et al., 2016)	47
Πίνακας 4.1.1: Χαρακτηριστικά της σύστασης διαφόρων ελαιουργικών υπολειμμάτων (πηγή: Bartoli et al., 2020; Garcia-Martin et al., 2020; Lama-Munoz et al., 2020; Sagani et al., 2019; Zabaniotou et al., 2015).....	53
Πίνακας 4.1.2: Παραγωγή biochar από διάφορα ελαιοκομικά παραπροϊόντα και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πηγές: Campos et al., 2020; Delgado-Moreno et al., 2021; El-Bassi et al., 2021; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)	55
Πίνακας 4.1.3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από διάφορα ελαιοκομικά υπολείμματα (πηγή: Campos et al., 2020; Delgado-Moreno et al., 2021; El-Bassi et al., 2021; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018).....	56
Πίνακας 4.2.1: Ποσοτική σύσταση υπολειμμάτων από την καλλιέργεια αμπελιού (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Dwyer et al., 2014; Khiari & Jeguirim, 2018; Mendes et al., 2020; Sirohi et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)	58
Πίνακας 4.2.2: Παραγωγή biochar από διάφορα υπολείμματα αμπελιού και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Jin et al., 2020; Mendes et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018; Vamvuka et al., 2020)	59

Πίνακας 4.2.3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα αμπέλου, σε διάφορες συνθήκες πυρόλυσης (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Mendes et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018; Vamvuka et al., 2020).....	60
Πίνακας 4.3.1.1: Ποσοστιαία ανάλυση βιομάζας από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Feng et al., 2021; Gan et al., 2021; Haque et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Pode, 2016; Sahoo et al., 2021; Van Hung et al., 2021; Yang et al., 2021; Zhang et al., 2021c).....	62
Πίνακας 4.3.1.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Wu et al., 2012; Yang et al., 2021).....	63
Πίνακας 4.3.1.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση επί ξηρής μάζας βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Wu et al., 2012; Yang et al., 2021).....	64
Πίνακας 4.3.2.1: Χημική σύσταση και ποσοτική ανάλυση της βιομάζας υπολειμμάτων σιταριού (πηγές: Duan et al., 2020; Haque et al., 2020; Sahoo et al., 2021; Wang et al., 2021a; Yang et al., 2019).....	66
Πίνακας 4.3.2.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα σιταριού (πηγές: Abbas et al., 2021; Duan et al., 2020; Lee et al., 2019; Palansooriya et al., 2019; Yang et al., 2019).....	67
Πίνακας 4.3.2.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα σιταριού (Duan et al., 2020; Palansooriya et al., 2019; Singh et al., 2018; Yang et al., 2019).....	68
Πίνακας 4.3.3.1: Σύσταση και ποσοστιαία ανάλυση παραπροϊόντων από την καλλιέργεια του καλαμποκιού (πηγές: Amer et al., 2021; Fodah et al., 2020; Saffari et al., 2021; Miranda et al., 2021).....	70
Πίνακας 4.3.3.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα καλαμποκιού (πηγές: Jena et al., 2021; Mireles et al., 2019; Saffari et al., 2021; Wang et al., 2015).....	711
Πίνακας 4.3.3.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα καλαμποκιού (πηγές: Jena et al., 2021; Mireles et al., 2019; Saffari et al., 2021; Wang et al., 2015; Zhuang et al., 2021).....	72
Πίνακας 4.4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιομάζας από διάφορα υπολείμματα βαμβακιού (πηγές: Al Afif et al., 2019; Hamawand et al., 2016; Haque et al., 2020; Kumari & Singh, 2018; Nguyen et al., 2020).....	74
Πίνακας 4.4.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα βαμβακιού (πηγή: Al Wabel et al., 2017).....	755
Πίνακας 4.4.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα βαμβακιού (πηγές: Al Wabel et al., 2017; Speratti et al., 2018; Tan et al., 2017).....	75

Πίνακας 4.5.1: Ποσοστιαία ανάλυση διαφόρων υπολειμμάτων εσπεριδοειδών (πηγές: AlNouss et al., 2021; Espinach et al., 2020; Hu et al., 2020; Jeong et al., 2021; Kosakowski et al., 2020; Kundu et al., 2021; Sagani et al., 2019; Yek et al., 2020) ...	78
Πίνακας 4.5.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα εσπεριδοειδών (πηγές: Hu et al., 2020; Mireles et al., 2019; Yek et al., 2020).....	79
Πίνακας 4.5.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία ανάλυση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων εσπεριδοειδών (πηγές: Hu et al., 2020; Mireles et al., 2019; Yek et al., 2020)	80
Πίνακας 4.6.1: Ποιοτική σύσταση και στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων μηλιάς (πηγές: Chiou et al., 2015; Leonel et al., 2020; Garcia et al., 2017; Pathania et al., 2017; Melikoglu et al., 2019; Kosalowski et al., 2020)	82
Πίνακας 4.6.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα μηλιάς (πηγές: Park et al., 2015; Zhang et al., 2019; Zhao et al., 2017).....	83
Πίνακας 4.6.3: Συνθήκες πυρόλυσης και σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα μηλιάς (πηγές: Park et al., 2015; Reyhanitabar et al., 2020; Zhao et al., 2017).....	84
Πίνακας 4.7.1: Σύσταση υπολειμμάτων πυρηνόκαρπων (πηγές: Allouch et al., 2019; AlNouss et al., 2021; Ferreira et al., 2015; Liu et al., 2020; Sostaric et al., 2015; Trakal et al., 2014; Kocaman, 2020)	86
Πίνακας 4.7.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα πυρηνόκαρπων (πηγές: Ali et al., 2020a; Ferreira et al., 2015; Pap et al., 2018; Trakal et al., 2014).....	87
Πίνακας 4.7.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα πυρηνόκαρπων (πηγές: Ali et al., 2020a, Ferreira et al., 2015; Pap et al., 2018; Trakal et al., 2014)	88
Πίνακας 4.8.1.1: Ποσοστιαία σύσταση βιομάζας από κελύφη καρυδιών και φουντουκιών (πηγές: Duan et al., 2017; Gan et al., 2021; Gupta et al., 2019; Jahanban-Esfahlan et al., 2020; Kaya et al., 2020; Noszczyk et al., 2021).....	90
Πίνακας 4.8.1.2: Συνθήκες πυρόλυσης και ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη καρυδιάς (πηγές: Gupta et al., 2019; Reyhanitabar et al., 2020)	91
Πίνακας 4.8.1.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη καρυδιών (πηγές: Gupta et al., 2019; Reyhanitabar et al., 2020)	92
Πίνακας 4.8.2.1: Ποσοστιαία σύσταση παραπροϊόντων από την καλλιέργεια της αμυγδαλιάς (πηγές: Aguado et al., 2021; Chiou et al., 2015; Din et al., 2021; Gomez et al., 2016; Kaur et al., 2020; Nunes et al., 2020; Ortiz et al., 2020; Prgomet et al., 2017)	94

Πίνακας 4.8.2.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα αμυγδάλου (πηγές: Albuquerque et al., 2016; Gomez et al., 2016; Ortiz et al., 2020)	95
Πίνακας 4.8.2.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων αμυγδαλιάς (Albuquerque et al., 2016; Din et al., 2021; Gomez et al., 2016; Ortiz et al., 2020)	96
Πίνακας 4.8.3.1: Σύσταση διαφόρων παραπροϊόντων από υπολείμματα κελυφωτού φιστικιού (πηγές: Elakremi et al., 2020; Komnitsas & Doula, 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Taghizaded-Alisaraei et al., 2017)	98
Πίνακας 4.8.3.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα κελυφωτής φιστικιάς (Jalayeri & Pepe, 2019; Komnitsas & Doula 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Mireles et al., 2019).....	99
Πίνακας 4.8.3.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα κελυφωτής φιστικιάς (Komnitsas & Doula, 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Mireles et al., 2019)	100
Πίνακας 4.9.1: Ποσοστιαία σύσταση διάφορων παραπροϊόντων από τη καλλιέργεια της μπανάνας (πηγές: AlNouss et al., 2021; Chen et al., 2021b; Hashem et al., 2020; Nair et al., 2020; Nazimudheen et al., 2021; Richard et al., 2020)	102
Πίνακας 4.9.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα μπανάνας (πηγές: Liao et al., 2018; Sial et al., 2019)	103
Πίνακας 4.9.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από φλούδες μπανάνας (πηγές: Islam et al., 2019; Zun et al., 2021).....	104
Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας συστατικών βιομάζας από διάφορα φυτικά παραπροϊόντα και ποσοστιαία σύσταση % κατά βάρος ξηρής μάζας (μέσες τιμές από τις μελετημένες στην αρθρογραφία)	106
Πίνακας 5.2: Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών biochars από φυτικά παραπροϊόντα, υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης	108

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1.1: Αξιοποίηση βιομάζας για την παραγωγή biochar (Tan et al., 2015)	14
Εικόνα 2.1: Η μέση αγροτική παραγωγή στην Ελλάδα την περίοδο 2017-2019 (πηγή: ec.europa.eu > documents > agri-statistical-factsheet-el_en)	17
Εικόνα 2.2: Τα απαραίτητα ανόργανα στοιχεία για την ανάπτυξη των φυτών (πηγή: https://hortamericas.com/blog/tech-doctor-steve/essential-plant-elements)	22
Εικόνα 2.3: Μίγμα οργανικού λιπάσματος από διάφορα υλικά (πηγή: https://www.motherearthnews.com)	23
Εικόνα 2.4: Μεικτό ανόργανο λίπασμα που περιέχει 10% N, 26% P και 26% K (πηγή: https://agritech.tnau.ac.in/agriculture)	23
Εικόνα 2.5: Διακύμανση ολικών ποσοτήτων λιπασμάτων στην Ελλάδα από το 1981 ως το 2015 (πηγή: https://www.spel.gr)	26
Εικόνα 2.6: Ποσότητες ανόργανων λιπασμάτων (tn) στην Ελλάδα το διάστημα 1954-1992 (πηγή: https://www.spel.gr)	28
Εικόνα 2.7: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην Ελλάδα από τη γεωργία (σε kt) (πηγή: https://unfccc.int)	31
Εικόνα 3.1: Ο ρόλος του βιοεξανθρακώματος στην κυκλική οικονομία (πηγή: https://media.springernature.com/)	35
Εικόνα 3.2: Επίδραση του βιοεξανθρακώματος στα φυτά και στο έδαφος (πηγή: Jatav et al., 2020)	36
Εικόνα 3.3: Κυριότερες θερμοχημικές μέθοδοι για την επεξεργασία βιομάζας (πηγή: Chen et al., 2021a)	39
Εικόνα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα της γρήγορης πυρολυτικής διεργασίας της βιομάζας (πηγή: Bridgwater, 2018)	43
Εικόνα 3.5: Πιθανές μετατροπές της βιομάζας κατά την πυρόλυση (πηγή: Ge et al., 2021)	44
Εικόνα 3.6: Συμβολή της πυρόλυσης στη βιώσιμη διαχείριση της βιομάζας (πηγή: Schmidt et al., 2019)	45
Εικόνα 4.1.1: Στερεά ελαιοκομικά υπολείμματα από την καλλιέργεια της ελιάς (κλαδιά, φύλλα) (πηγή: Garcia-Martin, 2020).	51
Εικόνα 4.1.2: Ελαιοκομικά απόβλητα από την παραγωγή ελαιολάδου (κατσιγάρος) (πηγή: Garcia-Martin, 2020).	52
Εικόνα 4.2.1: Υπολείμματα αμπελιού (πηγές: A: https://vuthisa.com/2016/04/19/biochar-production-from-vineyard-grape-waste/ , B: https://www.feedipedia.org/node/512 , C: https://materiom.org/ingredient/50)	57
Εικόνα 4.3.1.1: Φλοιός και άχυρα ρυζιού (πηγές: A: https://www.natureloc.com/products/rice-husk-umi , B: http://hanshatradecom.com/wp-content/uploads/2015/10/12-2-rice-husk-2.jpg , Γ: Hoon et al., 2012)	61

Εικόνα 4.3.2.1: Υπολείμματα σιταριού (πηγές: A: http://balespress.com/wp-content/uploads/2013/05/Graphic2-930x375.jpg , B: https://www.indiamart.com)	65
Εικόνα 4.3.3.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια του καλαμποκιού (κοτσάνια, άχυρο) (πηγές: A: https://projects.directory/projects/LfpJvB3O/des , B: Pandecha et al., 2015)	69
Εικόνα 4.4.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια του βαμβακιού (πηγές: A: Al Afif et al., 2019, B: https://www.feedipedia.org/node/744)	73
Εικόνα 4.5.1: Φλούδες πορτοκαλιού (πηγή: https://gardencollage.com)	777
Εικόνα 4.6.1: Υπολείμματα μηλιάς (πηγές: A: https://www.feedipedia.org , B: https://www.worldwildlife.org/initiatives/food-waste)	81
Εικόνα 4.7.1: κουκούτσια από βερίκοκα (πηγές: A: https://en.wikipedia.org/wiki , B: https://www.driedfruit.net/apricot-kernels-shell.html)	85
Εικόνα 4.8.1.1: Κελύφη καρδιάς (πηγές: A: https://www.everypixel.com/image-5187700742674701785 , B: https://black-walnuts.com/view-nutshell-products/industry-applications/)	90
Εικόνα 4.8.2.1: Κελύφη και φλούδια αμύγδαλου (πηγές: A: https://www.bio-powder.com/en/almond-shell-powder , B: https://www.feedipedia.org/)	93
Εικόνα 4.8.3.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια της φιστικιάς (πηγή: Taghizadeh-Alisaraei et al., 2017)	97
Εικόνα 4.9.1: Υπολείμματα και φλούδες μπανάνας (πηγές: A: https://musapacta.vn/fabric-from-bananas/ , B: https://www.eptes.com/eptes-in-eu-projects/)	101
Εικόνα 5.1: Διαμόρφωση των χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων με την μεταβολή της θερμοκρασίας (πηγή: Ghodake et al., 2021)	111

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

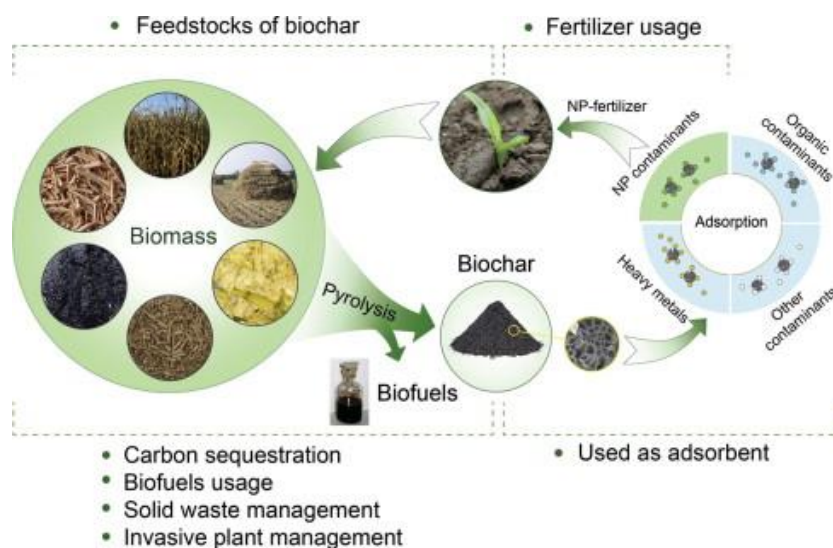
Ένα μεγάλο στοίχημα της επιστήμης, τη σύγχρονη εποχή, αποτελεί η προσπάθεια εύρεσης νέων πόρων και πρώτων υλών, για την αξιοποίησή τους στις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, που αποσκοπούν στην παραγωγή αγαθών και προϊόντων, αναγκαίων για την διαβίωσή του. Η μεγάλη πληθυσμιακή αύξηση, με τη ταυτόχρονη άνοδο του βιοτικού επιπέδου που παρατηρείται στις μέρες μας, οδήγησε σε μια μεγάλη τεχνολογική εξέλιξη και στην Βιομηχανική Επανάσταση του 18^{ου} αιώνα, ώστε να επιτευχθεί η εντατικοποίηση της παραγωγής αγαθών, τόσο του πρωτογενούς τομέα, όσο και του δευτερογενούς. Εκτός όμως από την αύξηση στην παραγωγή αγαθών, είχαμε και την ταυτόχρονη διαπίστωση σημαντικών προβλημάτων που σχετίζονται με αυτήν την παραγωγή και αφορά την δημιουργία διάφορων άλλων παραπροϊόντων, που δεν ήταν άμεσα απαραίτητα προς τον άνθρωπο και εκτός των άλλων μερικά από αυτά χαρακτηρίζονταν από ένα σημαντικό βαθμό επικινδυνότητας προς το περιβάλλον, κατά την άμεση αποδέσμευσή τους σ' αυτό (Kumar and Bhattacharya, 2020).

Ένας τομέας δραστηριοτήτων του ανθρώπου, που σχετίζεται τόσο με την αναγκαιότητα αύξησης της παραγωγής αγαθών, όσο και με την δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού παραπροϊόντων είναι ο πρωτογενής τομέας, μέρος του οποίου αποτελούν οι αγροτικές δραστηριότητες. Ο αγροτικός τομέας, τόσο η γεωργία όσο και η κτηνοτροφία, σχετίζονται με τη δημιουργία αυξημένων ποσοτήτων παραπροϊόντων, που εκτός του ότι είναι αχρείαστα για αυτόν, αποτελούν εν δυνάμει κινδύνους, για τη δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους (Rekleitis et al., 2020). Τα κύρια χαρακτηριστικά που τους προσδίδουν αυτό το χαρακτήρα είναι η εποχική τους διακύμανση και το αυξημένο οργανικό τους φορτίο.

Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την εξέλιξη του οργανικού άνθρακα στο περιβάλλον, επιδρώντας στον κύκλο του άνθρακα. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η ενίσχυση σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων με κυριότερο την αύξηση των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου, που στη συνέχεια συνεισφέρουν με τη σειρά τους στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής που συντελείται στην εποχή μας, με την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη και το λιώσιμο των πάγων (Sanchez-Reinoso et al., 2020). Για τη διαχείριση και την επεξεργασία αυτών των αχρείαστων παραπροϊόντων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι κατά καιρούς, όπως η αναερόβια ζύμωσή τους για την παραγωγή κομπόστ και βιοαερίου

(Masebinu et al., 2019), η καύση τους στο τόπο δημιουργίας τους, η απόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής κ.α..

Μια τεχνική που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι η πυρόλυση διάφορων αγροτικών παραπροϊόντων, οργανικής φύσης (βιομάζας) για τη δημιουργία βιοεξανθρακωμάτων. Τα βιοεξανθρακώματα είναι υλικά που εμφανίζουν ένα σύνολο χαρακτηριστικών, που τα προσδίδουν ένα σημαντικό αριθμό πλεονεκτημάτων για την αξιοποίησή τους στον αγροτικό τομέα (Kyriakou et al., 2019). Ειδικότερα είναι αδρανή υλικά, με αρκετή ανθεκτικότητα, μεγάλο πορώδες και μεγάλη ειδική επιφάνεια που τα επιτρέπει να μπορούν να προσροφούν στο εσωτερικό τους πολλές οργανικές ουσίες και ανόργανες ενώσεις που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα, βελτιώνοντας την προσροφητικότητα των εδαφών και την περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά στοιχεία, ενώ επιπρόσθετα μειώνουν τη κινητικότητα στο εδαφικό διάλυμα στοιχείων και ουσιών, που μπορούν να δημιουργήσουν τοξικά φαινόμενα στα φυτά και τους εδαφικούς οργανισμούς (Tenic et al., 2020).



Εικόνα 1.1: Αξιοποίηση βιομάζας για την παραγωγή biochar (Tan et al., 2015)

Η αγροτική δραστηριότητα παίζει σημαντικό ρόλο στην οικονομία της χώρας μας, λόγω του ότι ευνοείται η καλλιέργεια και η παραγωγή πολλών φυτών και δέντρων, λόγω κλίματος, θέσης και γεωμορφολογίας των εδαφών της χώρας μας. Από το σύνολο των αγροτικών δραστηριοτήτων σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων οργανικής μορφής (φυτικής και ζωικής βιομάζας), εκ των οποίων αρκετές μπορούν να καούν με πυρόλυση για τη δημιουργία βιοεξανθρακωμάτων, όπως για παράδειγμα φυτικά στελέχη και ξύλα από διάφορες καλλιέργειες (ρύζι, καλαμπόκι, σιτηρά),

φλούδες και άλλα φυτικά απόβλητα που προκύπτουν στα διάφορα στάδια της μετασυλλεκτικής και της επεξεργασίας τους στην αγροτική βιομηχανία (συσκευαστήρια φρούτων, εργοστάσια παραγωγής χυμών κ.λ.π.), κουκούτσια και κελύφη από την επεξεργασία φρούτων και ξηρών καρπών (όπως τα κουκούτσια της ελιάς από τα ελαιοτριβεία, τα κουκούτσια φρούτων από εργοστάσια παραγωγής κομπόστων, τα κελύφη από κουκούτσια και άλλους ξηρούς καρπούς κ.α.) (Zabaniotou et al., 2007).

Στην παρούσα εργασία γίνεται μια παρουσίαση των διαφόρων καλλιεργειών της χώρας μας, των ποσοτήτων φυτικών παραπροϊόντων και υπολειμμάτων που παράγονται στις διάφορες καλλιεργητικές εφαρμογές και στις διαδικασίες επεξεργασίας, καθώς και της δυνατότητας παραγωγής βιοεξανθρακωμάτων από αυτά τα παραπροϊόντα. Επιπρόσθετα ένα σημαντικό πρόβλημα στον αγροτικό τομέα είναι η περιβαλλοντική επιβάρυνση από τη χρήση και την εφαρμογή μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων, για τη αύξηση και τη βελτίωση της παραγωγής. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του αγροτικού τομέα είναι το ότι η αποδοτικότητά του και η επιτυχία του εξαρτάται από έναν μεγάλο αριθμό μεταβλητών και αστάθμητων παραγόντων, μεταξύ των οποίων κυρίαρχη θέση κατέχουν η άρδευση των χωραφιών, η λίπανση των εδαφών, τα γενετικά χαρακτηριστικά των καλλιεργειών, οι διάφορες αγροτικές εργασίες, οι κλιματολογικές συνθήκες κ.α. (Manromatis, 2015), ώστε η οποιαδήποτε αλλαγή σε κάποιον από αυτούς τους παράγοντες να συμβάλλει σε αρνητικό βαθμό στο μέγεθος της παραγωγής. Κυριότερες εξ' αυτών των μεταβλητών είναι η τροφοδοσία των καλλιεργειών σε νερό (άρδευση) και σε θρεπτικά συστατικά (λίπανση). Από την συνεχή και εντατική καλλιέργεια των εδαφών σημειώνεται μείωση της γονιμότητας τους, με αποτέλεσμα οι παραγωγοί να προσπαθούν να εξισορροπήσουν και να αυξήσουν την παραγωγή τους με την εφαρμογή λιπασμάτων, οργανικής και ανόργανης προέλευσης (Bakly et al., 2019). Η αύξηση των ποσοτήτων των εφαρμοζόμενων λιπασμάτων πολλές φορές, λόγω συνθηκών (π.χ. βροχές, ξηρασία κ.α.) μπορεί να οδηγήσει στη ρύπανση των εδαφικών οικοσυστημάτων και των υπόγειων υδάτων, ενώ ιδιαίτερο φαινόμενο είναι η απελευθέρωση ποσοτήτων N_2O στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας σημαντικά στην επιβάρυνσή της (Li et al., 2021b). Η χρήση και η αξιοποίηση των βιοεξανθρακωμάτων μπορεί να βοηθήσει στη βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών και κατά συνέπεια στην μείωση του τρόπου απώλειας και έκπλυσης των θρεπτικών στοιχείων από το εδαφικό διάλυμα, ώστε εν τέλει οι

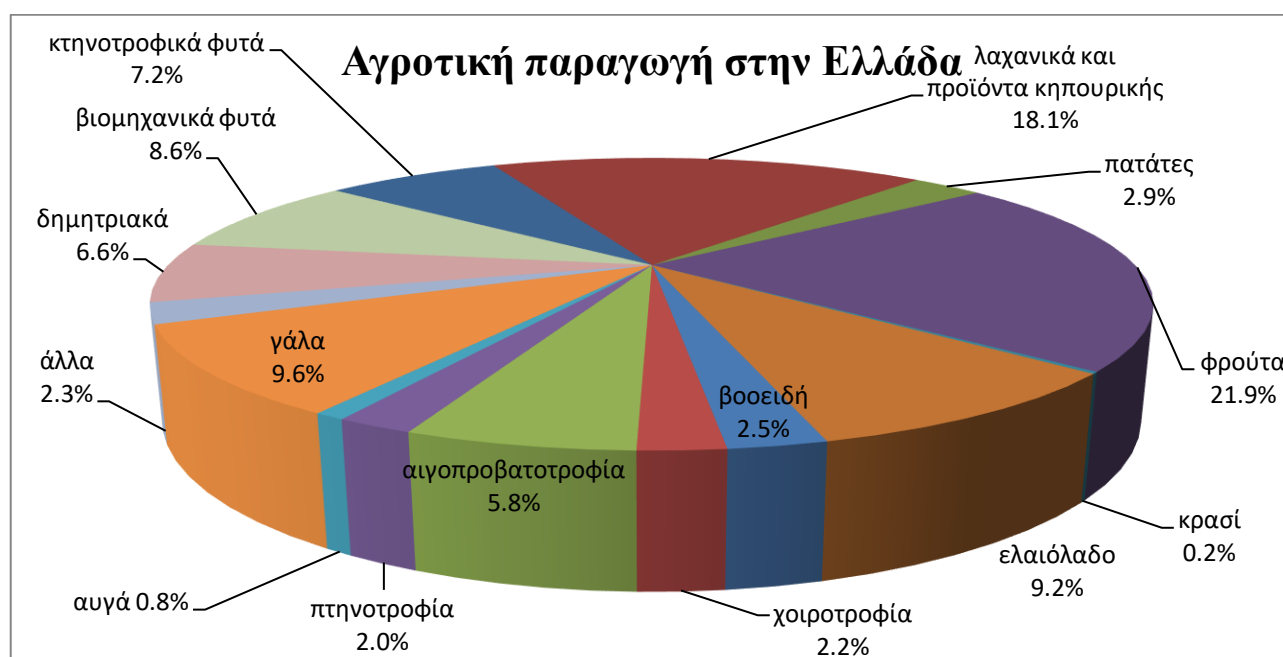
παραγωγοί να μπορούν να μειώσουν τις εφαρμοζόμενες δόσεις λιπασμάτων, έχοντας έτσι και οικονομικό όφελος, τόσο λόγω της αξιοποίησης των φυτικών υπολειμμάτων, όσο και λόγω μείωσης του κόστους αγοράς λιπασμάτων (Novak et al., 2018).

Για τη συγγραφή της παρούσης διπλωματικής αξιοποιήθηκαν άρθρα, έρευνες και μελέτες από βιβλιογραφικές βάσεις κειμένων και επιστημονικών άρθρων του διαδικτύου, μεταξύ των οποίων τα Academia, Research Gate και η κύρια ηλεκτρονική βιβλιοθήκη του Ε.Α.Π. (Heal-link , Science Direct), τα βιβλία του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης καθώς και στοιχεία και πληροφορίες από επίσημες ιστοσελίδες του διαδικτύου, όπως του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, του Υπουργείου Περιβάλλοντος και Ενέργειας, της Ελληνικής Στατιστικής Υπηρεσίας κ.α.. Η αρχική αναζήτηση έγινε με τη χρησιμοποίηση των γενικών ορισμών 'Βιοεξανθράκωμα' και 'Πυρόλυση', για τη συγκέντρωση γενικών πληροφοριών σχετικά με την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από την πυρόλυση της οργανικής βιομάζας, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε πιο εξειδικευμένη αναζήτηση χρησιμοποιώντας τις έννοιες 'υπολείμματα καλλιεργειών', καθώς και 'ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων' όσον αφορά την προέλευση διάφορων τύπων βιοεξανθρακωμάτων, από διάφορες πηγές φυτικών παραπροϊόντων, από κύριες καλλιέργειες που απαντώνται στη χώρα μας και μια συγκριτική αξιολόγηση αυτών των τύπων βιοεξανθρακωμάτων. Κλείνοντας, γίνεται μια αναφορά για τη δυνατότητα αξιοποίησης των παραγόμενων προϊόντων για την παροχή θρεπτικών και για την λίπανση των καλλιεργειών της χώρας μας, ώστε, στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, να επιτυγχάνεται η βιώσιμη διαχείριση των άχρηστων οργανικών υπολειμμάτων των καλλιεργειών και η αποκομιδή περιβαλλοντικών και οικονομικών οφελών.

2. Η ΑΓΡΟΤΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Η Ελλάδα είναι μια χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης που η οικονομία της χαρακτηρίζεται ως αγροτική, στηριζόμενη σε μεγάλο βαθμό στην παραγωγή αγαθών του πρωτογενούς τομέα, στον οποίο συμπεριλαμβάνονται κατά κύριο ρόλο η γεωργία, η κτηνοτροφία και η αλιεία. Επιπρόσθετα, ένα άλλο κομμάτι του οικονομικού τομέα της Ελλάδας, που λόγω της ιδιομορφίας του σχετίζεται με την πρωτογενή παραγωγή, είναι και η βιομηχανική δραστηριότητα της μεταποίησης, μετασυλλεκτικής, επεξεργασίας και παραγωγής τροφίμων, που ενώ ανήκει στην δευτερογενή παραγωγή, συνδέεται εν μέρει με την πρωτογενή.

Από τις διάφορες αγροτικές δραστηριότητες της χώρας μας τα κυριότερα προϊόντα που παράγονται είναι τα ελαιοκομικά, τα αμπελουργικά, φρούτα και λαχανικά, φιστίκια, καπνός, βαμβάκι, κτηνοτροφικά προϊόντα, δημητριακά και ζαχαρότευτλα, μέρος του οποίου καλύπτει τις ανάγκες του εγχώριου πληθυσμού, ενώ ένας μεγάλος αριθμός αυτών εξάγεται προς το εξωτερικό, προς άλλες χώρες. Στην εικόνα 2.1 παρουσιάζονται οι μέσες παραγωγές τριετίας της χώρας μας από τους σπουδαιότερους κλάδους του αγροτικού τομέα κατά το διάστημα 2017-2019.



Εικόνα 2.1: Η μέση αγροτική παραγωγή στην Ελλάδα την περίοδο 2017-2019 (πηγή: ec.europa.eu > documents > agri-statistical-factsheet-el_en)

2.1 Κυριότερα φυτά μεγάλης καλλιέργειας και δενδρώδη που καλλιεργούνται στην Ελλάδα

Σε γενικό πλαίσιο οι καλλιέργειες διακρίνονται, με βάση το χώρο καλλιέργειας, σε υπαίθριες, κατά κύριο ρόλο, και θερμοκηπίου, ανάλογα με το χρόνο διάρκειας της παραγωγής, σε πολυετείς και ετήσιες, ενώ ανάλογα με το είδος της φυτικής μάζας, σε δενδρώδεις και σε ποώδεις.

Δενδρώδεις καλλιέργειες

Είναι κατά κύριο λόγο πολυετείς καλλιέργειες υπαίθρου, λόγω της υψομετρικής ανάπτυξης των δέντρων και της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν στις δυσμενείς καιρικές συνθήκες, ενώ σε πολύ μικρό βαθμό καλλιεργούνται δέντρα σε θερμοκήπια, όπως οι μπανανιές στην περιοχή της Κρήτης (Σφακιωτάκης, 1993). Μεταξύ των κυριότερων και παραγωγικότερων δενδροκομικών ειδών που καλλιεργούνται στη χώρα μας περιλαμβάνονται τα αειθαλή, ελιά (σε παραθαλάσσιες περιοχές και περιοχές με ήπιο χειμώνα), και εσπεριδοειδή (στην Πελοπόννησο, τη Δυτική Ελλάδα, τη Κρήτη και περιοχές με ήπιο χειμώνα), και τα φυλλοβόλα, γιγαρτόκαρπα (μήλα, αχλάδια, κυδώνια κ.α., σε περιοχές που χαρακτηρίζονται με δυσμενέστερες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως στη Βορειοδυτική Μακεδονία), τα πυρηνόκαρπα (ροδάκινα, βερίκοκα, δαμάσκηνα, κεράσια, βύσσινα στη κεντρική Μακεδονία κ.α.), τα ακρόδρυα (αμύγδαλα, φιστίκια Αιγίνης, καρύδια, φουντούκια, κάστανα), άλλα διάφορα οπωροφόρα (συκιά, ροδιά, μουριά, ακτινιδιά), καθώς και ορισμένα που έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και καλλιεργούνται σε περιοχές με ευνοϊκές κλιματολογικές συνθήκες (μπανανιά, αβοκάντο, κ.α.) (Βασιλακάκης και Θεριός, 1994).

Ποώδεις καλλιέργειες (φυτά μεγάλης καλλιέργειας)

Είναι κατά κύριο λόγο ετήσιες καλλιέργειες, που καλλιεργούνται στην ύπαιθρο ή στις προστατευμένες συνθήκες των θερμοκηπίων (Σφήκας, 1992). Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται τα αγρωστώδη (με κυριότερα το σιτάρι, το κριθάρι, η βρώμη, το ρύζι, το καλαμπόκι κ.α.), τα ψυχανθή (όσπρια, φασόλια, ρεβίθια και άλλα χορτοδοτικά όπως τριφύλλι, μηδική κ.α.) (Παπακώστα, 1996), τα λαχανοκομικά (ντομάτα, αγγούρι, μαρούλι, σπανάκι, λάχανο, μπρόκολο, πεπόνι, καρπούζι, πατάτα, μελιτζάνα κ.α.), τα βιομηχανικά (βαμβάκι, λινάρι, ηλίανθος, ελαιοκράμβη, ζαχαρότευτλα,

Πίνακας 2.1: Κυριότερες καλλιεργούμενες εκτάσεις στην Ελλάδα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)

Είδος καλλιέργειας (σε χιλιάδες στρέμματα)		2017	2018	Μεταβολή % 2018/2017
Σιτηρά για καρπό	μαλακό σιτάρι	1.267,7	1.162,5	-8,3
	σκληρό σιτάρι	3.365,4	3.123,1	-7,2
	κριθάρι	1.293,2	1.262,6	-2,4
	αραβόσιτος	1.260,3	1.108,7	-12,0
	λοιπά σιτηρά για καρπό	1.115,3	1.071,9	-3,9
Βρώσιμα όσπρια		339,6	379,1	11,6
Βιομηχανικά	καπνός	174,0	169,7	-2,5
	βαμβάκι	2.601,8	2.805,3	7,8
	λοιπά	985,9	965,5	-2,1
Αρωματικά		53,1	64,1	20,6
Κτηνοτροφικά		4.490,0	4.817,4	7,3
Πεπονοειδή		132,1	128,1	-3,1
Πατάτες		198,8	185,2	-6,9
Κηπευτικά		679,9	665,1	-2,0
Αμπέλια	οινοποιήσιμα	512,7	506,5	-1,2
	επιτραπέζια	97,1	99,1	2,0
	για σταφίδα	293,8	286,9	-2,4
Εσπεριδοειδή	Λεμόνια	43,4	41,0	-5,7
	πορτοκάλια	293,8	293,1	-0,2
	μανταρίνια	79,6	80,7	1,4
	λοιπά	2,8	2,7	-1,2
Οπωροφόρα	αχλάδια	39,2	42,3	8,0
	μήλα	92,9	93,3	0,4
	ακτινίδια	83,9	92,9	10,7
	λοιπά	69,8	70,5	1,0
Πυρηνόκαρπα	ροδάκινα	399,2	395,8	-0,8
	βερίκοκα	79,9	79,9	0,0
	κεράσια	153,1	157,7	3,0
	λοιπά	24,5	25,1	2,7
Ακρόδρυα	αμύγδαλα	131,7	139,8	6,2
	καρύδια	117,9	129,5	9,8
	κάστανα	86,5	86,1	-0,4
	λοιπά	46,9	51,0	8,9
Ελαιώνες		7.926,4	7.921,0	-0,1
Λοιπά δέντρα		251,7	256,0	1,7

καπνός, κ.α.) (Σφήκας, Α., 1995).

Ένα ξεχωριστό φυτικό είδος μεγάλης καλλιέργειας, λόγω του τρόπου καλλιέργειάς του, αποτελεί το σταφύλι που αναπτύσσεται κοντά σε παραθαλάσσιες περιοχές συνήθως. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι καλλιεργούμενες εκτάσεις σε στρέμματα για τις κυριότερες καλλιέργειες της χώρας μας, ενώ στον πίνακα 2.2 οι αντίστοιχες παραγωγές των βασικότερων αγροτικών προϊόντων στη χώρα μας κατά τα έτη 2017 και 2018.

Πίνακας 2.2: Παραγωγή βασικότερων γεωργικών προϊόντων στην Ελλάδα, τα έτη 2017 και 2018 σε χιλιάδες τόνους (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ)

Προϊόντα	2017	2018	Μεταβολή (%) 2018/2017
Σιτάρι μαλακό	366,9	332,1	-9,5
Σιτάρι σκληρό	989,8	928,5	-6,2
Κριθάρι	376,5	364,5	-3,2
Αραβόσιτος	1.461,7	1.287,9	-11,9
Βαμβάκι	808,9	859,6	6,3
Κτηνοτροφικά φυτά (σύνολο)	3.391,0	3.613,9	6,6
Τομάτες (σύνολο)	785,3	784,3	-0,1
Σταφύλια (σύνολο)	827,5	819,9	-0,9
Καρπούζια	376,9	365,9	-2,9
Πατάτες	501,7	463,3	-7,7
Μούστος	297,6	300,0	0,8
Πορτοκάλια	727,5	744,8	2,4
Μήλα	253,1	273,1	7,9
Ροδάκινα – νεκταρίνια	641,0	670,4	4,6
Ελαιόκαρπος (σύνολο)	2.837,8	2.764,6	-2,6
Ελαιόλαδο	311,7	327,7	5,1

2.2 Απαιτήσεις των καλλιεργειών σε θρεπτικά στοιχεία

Η σωστή ανάπτυξη των φυτών και των δέντρων είναι μεγάλης σημασίας για την επίτευξη της δυνατότερης παραγωγής και εξαρτάται και καθορίζεται από πολλές φυσικές παραμέτρους, όπως το κλίμα και οι μετεωρολογικές συνθήκες, το έδαφος και τα χαρακτηριστικά του, το είδος της καλλιέργειας και τα γενετικά της χαρακτηριστικά, οι διάφορες καλλιεργητικές πρακτικές που εφαρμόζονται κ.λπ.. Από το σύνολο των παραμέτρων δύο από τις βασικότερες αποτελούν η σωστή άρδευση των καλλιεργειών και η ικανοποιητική τροφοδοσία των απαραίτητων θρεπτικών στοιχείων, για τη σωστή ανάπτυξη των φυτικών ειδών. Ένα συνηθισμένο φαινόμενο της εποχής μας αποτελεί η αλλοίωση και η υποβάθμιση της ποιότητας των καλλιεργούμενων εδαφών, ως άμεσο αποτέλεσμα της συνεχούς και εντατικής καλλιέργειάς τους (Li et al., 2021b; Myers et al., 2019). Κατά συνέπεια, τα υποβαθμισμένα εδάφη χαρακτηρίζονται από σημαντική έλλειψη των απαραίτητων θρεπτικών συστατικών για την ικανοποιητική ανάπτυξη των φυτικών καλλιεργειών (Manolikaki et al., 2016). Διάφορες καλλιεργητικές πρακτικές και μέθοδοι εφαρμόζονταν και εφαρμόζονται, ώστε τα εδάφη να μπορούν να επανέλθουν στην αρχική τους παραγωγική ικανότητα, μεταξύ των οποίων η αγρανάπαυση των αγροτεμαχίων (αποχή μιας εδαφικής περιοχής από την παραγωγική δραστηριότητα, ώστε να εμπλουτιστεί με φυσικό τρόπο, με θρεπτικά στοιχεία), η αμειψισπορά των καλλιεργειών (εναλλαγή φυτικών ειδών διαφορετικής ταξινομικής ομάδας, με γενετικά χαρακτηριστικά που διαφέρουν ως προς τις απαιτήσεις τους σε θρεπτικά στοιχεία, ώστε το κάθε είδος να εκμεταλλεύεται ορισμένα στοιχεία του εδάφους), εμπλουτισμός των εδαφών με κοπριά και οργανική ύλη για βελτίωση των χαρακτηριστικών του κ.α. (Novara et al., 2021). Η πιο βασική μέθοδος που εφαρμόζεται για την μεγιστοποίηση της παραγωγής των αγροτικών ειδών είναι η κατάλληλη λίπανσή τους με τη χρησιμοποίηση των συνθετικών, χημικών λιπασμάτων (Savci, 2012). Τα θρεπτικά συστατικά που χρειάζονται από τους φυτικούς οργανισμούς για την ανάπτυξη των μορίων τους και το σχηματισμό των φυτικών ιστών είναι 21 (πηγή: <https://hortamericas.com/blog/tech-doctor-steve/essential-plant-elements>), εκ των οποίων τα 7 (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S) απαιτούνται σε μεγάλες ποσότητες και για αυτό το λόγο αποκαλούνται μακροστοιχεία, ενώ τα υπόλοιπα καλούνται ιχνοστοιχεία και απαιτούνται σε μικρότερες ποσότητες (σε αρκετές περιπτώσεις όμως

παραπροϊόντα, και σε ανόργανα ή χημικά, που παράγονται χημικώς από μεταλλεύματα ή με άμεση σύνθεση (Barker, 2019).



Εικόνα 2.3: Μίγμα οργανικού λιπάσματος από διάφορα υλικά (πηγή: <https://www.motherearthnews.com>)

Αναλόγως με την σύστασή τους διακρίνονται σε απλά (όταν περιέχουν ένα από τα τρία απαραίτητα θρεπτικά συστατικά), σύνθετα (περιέχουν δύο με τρία βασικά στοιχεία, εκ των οποίων τα δύο βρίσκονται σε χημικό συνδυασμό) και σε μεικτά (παράγονται από την συστηματική ανάμιξη των απλών και περιέχουν περισσότερα από δύο βασικά θρεπτικά στοιχεία). Ανάλογα με την μορφή τους διακρίνονται σε στερεά (κρυσταλλικά, σε σκόνη, πρισματικά, κοκκώδη, μπρικέτες) και σε υγρά (που εφαρμόζονται με το νερό άρδευσης ή με άμεση εφαρμογή) (Koli et al., 2019).



Εικόνα 2.4: Μεικτό ανόργανο λίπασμα που περιέχει 10% N, 26% P και 26% K (πηγή: <https://agritech.tnau.ac.in/agriculture>)

Ορισμένα χημικά λιπάσματα παρασκευάζονται έτσι ώστε να είναι βραδείας αποδέσμευσης, περιέχουν μικρότερες ποσότητες θρεπτικών, που τις αποδεσμεύουν

προς το περιβάλλον με αργό ρυθμό. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγονται οι απώλειες των θρεπτικών στοιχείων λόγω έκπλυσης, ακινητοποίησης, αεριοποίησης, απονιτροποίησης ή απορρόφησης από άλλα αυτοφυή φυτά (ζιζάνια) (Barker, 2019). Κατασκευάζονται με επικάλυψη υδατοδιαλυτών αλάτων του λιπάσματος, με ένα κάλυμμα πλαστικού ή άλλου στερεού, που το προστατεύει από την επαφή με το νερό και τους μικροοργανισμούς του εδάφους (Θεριός, 1996). Τέλος υπάρχει και ένας αριθμός λιπασμάτων ειδικού σκοπού, όπως τα οξινοποιητικά, για τη διευκόλυνση απορρόφησης μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο έδαφος, ή τα φωσφορικά ειδικού σκοπού, για την ενίσχυση της άνθισης ή της ανάπτυξης των ριζών, οι χηλικές ενώσεις ορισμένων στοιχείων (κυρίως μεταλλικών ιχνοστοιχείων όπως ο Fe και ο Zn) για τη διόρθωση διαφόρων τροφοπενιών και άλλα (Barker, 2019).

Το είδος και η ποσότητα του λιπάσματος που θα εφαρμοστεί εξαρτάται από ένα σύνολο παραγόντων, που σχετίζονται με τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής, τα εδαφολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (πορώδες, σύσταση), τα φυτικά γενετικά χαρακτηριστικά (είδος φυτού, ηλικία φυτού, ειδικές απαιτήσεις του φυτού σε θρεπτικά), καθώς και οι παραγωγικές αποδόσεις που επιθυμούμε (Barker, 2019). Πριν την εφαρμογή του λιπάσματος γίνεται δειγματοληψία από το έδαφος, ώστε να εκτιμηθεί η γονιμότητα του εδάφους και η περιεκτικότητά του στα διάφορα στοιχεία, ενώ σε δενδρώδεις καλλιέργειες μπορεί να εκτιμηθούν οι θρεπτικές τους ανάγκες με δείγματα φύλλων και άλλων φυτικών ιστών, ώστε να καλύπτονται τυχόν ελλείψεις θρεπτικών στοιχείων ή να αποφεύγονται φαινόμενα τοξικότητας από την περίσσεια τους (Jones, 2012).

Τα κυριότερα χημικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται είναι (Θεριός, 1996; Barker, 2019):

Κυριότερα αζωτούχα ανόργανα λιπάσματα:

- Άνυδρη αμμωνία (περιέχει 82% N, η εφαρμογή της μειώνει το pH του εδάφους)
- Ένυδρη αμμωνία NH_4OH (από διάλυση σε νερό, περιέχει 20% N)
- Νιτρική αμμωνία NH_4NO_3 (περιέχει 33,5% N, που είναι μισό νιτρικό και μισό αμμωνιακό, έχει $\text{pH}=6,5$, είναι υδατοδιαλυτή, εφαρμόζεται επιφανειακά και σε επαφή με υλικά που έχουν C είναι εκρηκτική)

- Ασβεστούχος νιτρική αμμωνία (περιέχει 26% N, μισό νιτρικό και μισό αμμωνιακό, έχει $pH=7$, είναι κατάλληλη για όξινα εδάφη, ενώ περιέχει 22% $CaCO_3$ ή 9% Ca και 1,5% νιτρικό μαγνήσιο)
- Θεϊκή αμμωνία $(NH_4)_2SO_4$ (περιέχει 21% N και 23,5% S)
- Χλωριούχο αμμώνιο NH_4Cl (περιέχει 26% N, χρησιμοποιείται στο ρύζι)
- Ουρία $CO(NH_2)_2$ (περιέχει 46% N, υδρολύεται γρήγορα προς ανθρακικό αμμώνιο στο έδαφος και στη συνέχεια αμμωνιοποιείται και νιτροποιείται, είναι στερεό, κοκκώδες λίπασμα)
- 22-11-0 (μεικτό κοκκώδες λίπασμα, με 22% N και 11% P_2O_5)
- 20-10-0 (κοκκώδες, σύνθετο, με 20% N και 10% P_2O_5 , μπαίνει στο έδαφος)
- 16-20-0 (κοκκώδες, βασικό λίπασμα, με 16% N και 20% P_2O_5 , ενσωματώνεται στο έδαφος)
- 11-15-15 (κοκκώδες, βασικό λίπασμα, περιέχει 11% N, 15% P και 15% K, ενσωματώνεται στο έδαφος)
- 12-12-12 (σύνθετο, κοκκώδες, με 12% N, 12% P και 12% K, μπαίνει στο έδαφος)
- Νιτρικό νάτριο (παράγεται με αντίδραση νιτρικού οξέος με NaCl ή Na_2CO_3 (περιέχει 16% N)
- Νιτρικό κάλιο (αλκαλικό λίπασμα)
- Νιτρικό ασβέστιο $Ca(NO_3)_2$ (από νιτρικό οξύ με ανθρακικό ασβέστιο)
- Νίτρο Νορβηγίας (λευκό, κοκκώδες, υδατοδιαλυτό, με 15,5% N και 18% Ca)

Κυριότερα φωσφορικά συνθετικά λιπάσματα:

- Φωσφορικό οξύ H_3PO_4 (περιέχει 55% P_2O_5 ή 24% P, προκύπτει από επίδραση θεϊκού οξέος σε φωσφορικά πετρώματα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή υπερφωσφορικών λιπασμάτων)
- Υπερφωσφορικό οξύ (περιέχει 31% P, από το φωσφορικό με αφαίρεση νερού)
- Ορθοφωσφορικά με Ca
- Φωσφορική αμμωνία
- Φωσφορικό κάλιο

Κυριότερα καλιούχα λιπάσματα:

- Χλωριούχο κάλιο KCl (περιέχει 62% K_2O και 0,3% Ca)
- Θεϊκό κάλιο K_2SO_4 (έχει 53% K και 18% S)
- Θεϊκό κάλιο μαγνήσιο $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ (έχει 30% K_2O , 10% MgO και 18% S)

Κυριότερα μαγνησιούχα λιπάσματα:

- θεικό μαγνήσιο $MgSO_4 \cdot H_2O$
- επταυδρικό θεικό μαγνήσιο $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (για διαφυλλικές λιπάνσεις)

Κυριότερα λιπάσματα με θείο:

- θειάφι
- θεική αμμωνία 21-0-0-23,5S
- νιτρική θεική αμμωνία 30-0-0-6,5S
- φωσφορική θεική αμμωνία 16-9-0-14S
- Γύψος $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (έχει 13-19% S, ενώ προσθέτει και ασβέστιο)
- Θεικό οξύ και ουρία (έχει 30% S)



Εικόνα 2.5: Διακύμανση ολικών ποσοτήτων λιπασμάτων στην Ελλάδα από το 1981 ως το 2015 (πηγή: <https://www.spel.gr>)

Η απόδοση και η παραγωγικότητα της αγροτικής παραγωγής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γονιμότητα των εδαφών, σχετιζόμενη με την περιεκτικότητά τους στα απαραίτητα ανόργανα στοιχεία και ειδικότερα του αζώτου, του φώσφορου και του καλίου. Αυτό έχει ως συνέπεια την ετήσια τροφοδοσία των αγροτεμαχίων με την κατάλληλη λίπανση και στον κατάλληλο χρόνο, ώστε να διατηρείται η γονιμότητά τους στα επιθυμητά επίπεδα (Walling and Vaneckhaute, 2020). Η λίπανση γίνεται σε διάφορα χρονικά διαστήματα, εκ των οποίων ένα είναι στην αρχή της εγκατάστασης του φυτού (βασική λίπανση) και στη συνέχεια ακολουθούν προγραμματισμένες λιπάνσεις σε χρόνους και υπό συνθήκες που σχετίζονται με το είδος του φυτού (κατά την έκπτυξη των οφθαλμών, στην ανθοφορία, στην καρπόδεση κ.λπ.), καθώς και με τις ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν, σε κάθε χρονική περίοδο (αποφυγή περιόδου έντονων βροχοπτώσεων ή κατακρημνισμάτων) (Therios, 2009).

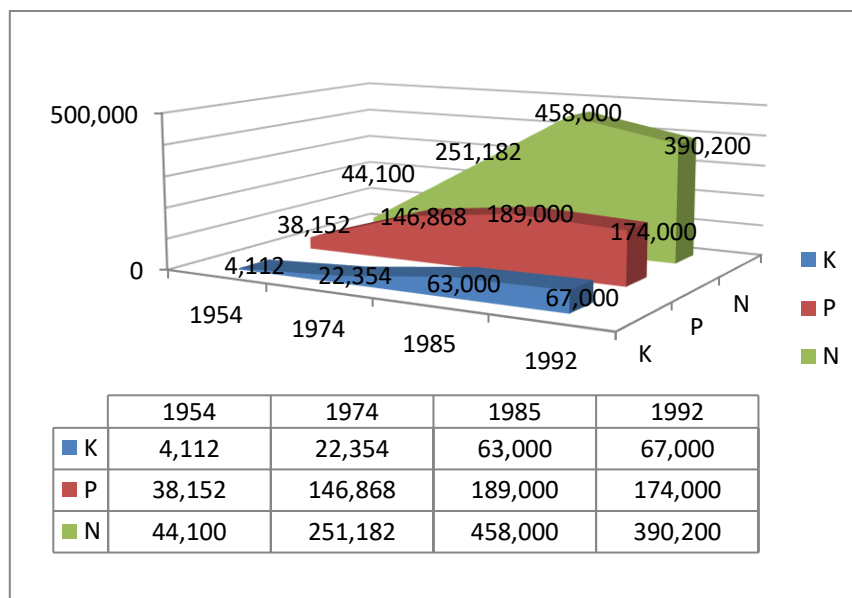
Οι ποσότητες ανόργανων στοιχείων που απαιτούνται για μερικές από τις βασικές καλλιέργειες στη χώρα μας και για δεδομένη επιθυμητή παραγωγή παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Ποσότητες ανόργανων στοιχείων που απαιτούνται σε μερικές καλλιέργειες στη χώρα μας (πηγή: Therios, 2009; Βασιλακάκης και Θεριός, 1994; Βασιλακάκης και Θεριός, 1996; Θεριός, 1996; Παπακώστα, 1996; Σφακιωτάκης, 1993; Σφήκας, 1995; <https://www.hellagrolip.com>)

Φυτικό είδος	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	Mg	CaO	Παραγωγή στο στρέμμα (kg)
Καλαμπόκι (σίλο)	25,3	10,5	31,5	2,3	1,4	-	7500
Καλαμπόκι (σπόρος)	30	13	29	-	-	-	1254
Βαμβάκι	9,9	4,0	4,6	0,7	1,1	-	400
Πατάτες	15,8	8,4	27,8	1,2	1,2	-	750
Πατάτες (υπέργειο τμήμα)	10,7	3,6	9,5	1,2	2,1	-	-
Ρύζι (σπόρος)	8,1	4,8	2,9	0,5	0,8	-	750
Ρύζι (άχυρο)	3,7	1,4	14,7	0,6	0,6	-	750
Καπνός (βλαστοί)	10,0	1,6	12,0	2,2	0,9	-	380
Καπνός (φύλλα)	15,3	1,4	15,8	2,5	1,8	-	420
Ντομάτα (καρπός)	15,2	7,0	30,3	2,9	1,0	-	9300
Ντομάτα	9,3	2,1	18,4	2,7	2,7	-	463
Σιτάρι	16	6	18	-	-	-	538
Κριθάρι	17	6	17	-	-	-	538
Αμπέλι	11	4	11	-	-	-	1300
Τεύτλα (υπόγειο τμήμα)	13,16	1,58	26,3	1,05	2,84	-	7000
Τεύτλα (υπέργειο τμήμα)	13,69	2,63	2,63	3,5	5,58	-	3720
Ηλιάνθος	12-16	4-7	9-14	-	-	-	300
Ελιά (καρπός)/δέντρο	0,9	0,2	1	-	-	-	50 κιλά καρπού
Ελιά (ξύλο)/δέντρο	0,4	0,15	0,2	-	-	-	50 κιλά ξύλου
Ελιά (φύλλα)/δέντρο	0,5	0,12	0,3	-	-	-	50 κιλά φύλλα
Βερικοκιά	14-18	7-12	12-18	-	3-5	17-22	-
Μηλιά	14-20	8-12	18-25	-	3-6	16-22	-
Πορτοκάλι	18-24	8-12	18-24	-	4-6	-	-
Γκρέιπφρουτ	14-18	6-10	16-20	-	0-2	-	-
Μανταρίνι	16-22	6-10	16-22	-	2-6	-	-
Λεμόνι	18-26	8-12	18-26	-	4-8	-	-

Στην Ελλάδα η χημική λίπανση των καλλιεργειών γινόταν αρκετά εντατικά τα παλαιότερα χρόνια, όμως από τα μέσα της δεκαετίας του '90 και κατόπιν της διαπίστωσης των σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούσαν, σε συνδυασμό με την εξέλιξη της τεχνολογίας και της επιστήμης, παρατηρείται αρκετά

σημαντική μείωση στην εφαρμογή τους (<https://www.spel.gr>). Η χρήση τους γίνεται με πιο στοχευμένο τρόπο και ως ένα μέρος της εφαρμογής των ορθών αγροτικών πρακτικών στη γεωργία, που σχεδιάζονται και εφαρμόζονται από αρμόδιους επιστήμονες και εξειδικευμένο προσωπικό.



Εικόνα 2.6: Ποσότητες ανόργανων λιπασμάτων (tn) στην Ελλάδα το διάστημα 1954-1992 (πηγή: <https://www.spel.gr>)

2.4 Η συμβολή του πρωτογενούς τομέα στην περιβαλλοντική επιβάρυνση

Από το σύνολο των αγροτικών δραστηριοτήτων της χώρας μας εκτός των χρήσιμων αγαθών που προκύπτουν παράγεται και ένα σύνολο άλλων παραπροϊόντων, που είναι αχρείαστα ως επί το πλείστο, ενώ χαρακτηρίζονται και από υψηλό οργανικό φορτίο, που τα χρήζει άμεσης διαχείρισης (Manolikaki et al., 2016). Στα αγροτικά παραπροϊόντα, βάσει του άρθρου 7 της οδηγίας 2008/98/EK για τα απόβλητα, περιλαμβάνονται μεταξύ άλλων τα απόβλητα από τη χρήση γης και την κηπευτική (φυτικοί και ζωικοί ιστοί, κοπριές ζώων, ούρα ζώων, υγρά έκπλυσης και καθαρισμού των χώρων, λάσπες των διεργασιών, απόβλητα αγροχημικών), από την επεξεργασία κρέατος, ψαριών και άλλα ζωικής προέλευσης (υγρά έκπλυσης και καθαρισμού, λάσπες των διεργασιών, ακατάλληλες πρώτες ύλες κ.α.), από την επεξεργασία και την μετασυλλεκτική φρούτων, λαχανικών και άλλων προϊόντων (δημητριακών, κακάο, καφέ, τσαγιού, ζύμης, μελάσας, παραγωγής κονσερβών), από την επεξεργασία των

ζαχαρότευτλων (λάσπες πλύσης, υγρά εκροής, ανθρακικό ασβέστιο), από την επεξεργασία του γάλακτος (ακατάλληλα υλικά, υγρά έκπλυσης κ.α.), από την αρτοποιία και τη ζαχαροπλαστική (ακατάλληλα υλικά, υγρά εκροής κ.α.) και από την παραγωγή αλκοολούχων και μη αλκοολούχων ποτών (υγρά καθαρισμού πρώτων υλών, υλικά από χημικές επεξεργασίες, υλικά ακατάλληλα για κατανάλωση κ.α.) (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT>). Αυτά τα παραπροϊόντα παρουσιάζουν υψηλό οργανικό φορτίο, λόγω της μεγάλης τους περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα, άζωτο και φώσφορο, ενώ η παραγωγή τους παρουσιάζει μεγάλη εποχιακή διακύμανση (Tziolas and Bournaris, 2019) .

Πίνακας 2.4: Φυτικά υπολείμματα από καλλιέργειες στην Ελλάδα σε ετήσια βάση (πηγή: Vlyssides et al., 2015)

Καλλιεργούμενο είδος	Παραγωγή (tn)	Υπολείμματα (tn)	Είδος υπολειμμάτων
Σιτάρι	1.585.600	1.675.080	Άχυρο, φλοιός, πίτουρο
Κριθάρι	353.000	262.880	Άχυρο, πίτουρο
Βρώμη	148.000	236.800	Άχυρο, πίτουρο
σίκαλη	33.100	102.610	Άχυρο, πίτουρο
Καλαμπόκι	2.185.000	1.362.300	Σπάδικες, κοτσάνια
Ρύζι	227.000	385.900	Άχυρο, φλοιός
Καπνός	24.000	24.000	Μίσχοι
Βαμβάκι	475.000	997.500	Μίσχος, χνούδι, φλοιός
Βαμβάκι	367.000	770.700	
Ζαχαρότευτλα	335.800	537.280	Φύλλα, μελάσα
Πατάτες	829.400	331.760	Κοτσάνια, φύλλα
ντομάτες	979.600	553.720	Κοτσάνια, φύλλα
μελιτζάνες	73.000		Βλαστοί, φύλλα
Κρεμμύδια, σκόρδα	23.000		Βλαστοί, φύλλα
Λάχανα, μαρούλια	186.400		Βλαστοί, φύλλα
Κουνουπίδι, μπρόκολο	88.900		Βλαστοί, φύλλα
Πράσα	33.400		Βλαστοί. Φύλλα
Σταφύλια	978.200		493.024
Πορτοκάλια	791.600	1.617.963	Κλαδέματα
Λεμόνια, λάιμ	58.600	130.092	Κλαδέματα
Μανταρίνια	105.900	164.145	Κλαδέματα
Μήλα	251.000	79.380	Κλαδέματα, φλούδια, σπόροι
Αχλάδια	77.600	28.812	Κλαδέματα, φλούδια, σπόροι
Ροδάκινα	760.200	259.308	Κλαδέματα, φλούδια, σπόροι
Βερίκοκα	90.200	37.044	Κλαδέματα, φλούδια, σπόροι
Κεράσια	60.300	61.152	Κλαδέματα, κουκούτσια
αμύγδαλα	29.000	55.100	Κλαδέματα, τσόφλια, φύλλα
καρύδια	24.200	45.980	Κλαδέματα, κελύφη, φύλλα
ελιές	2.000.000	5.200.000	Κλαδέματα, κουκούτσια

Ένα μεγάλο μέρος αυτών αποτελεί η φυτική βιομάζα, που προκύπτει από τις δραστηριότητες της φυτικής παραγωγής, όπως φυτικά υπολείμματα από κλαδέματα,

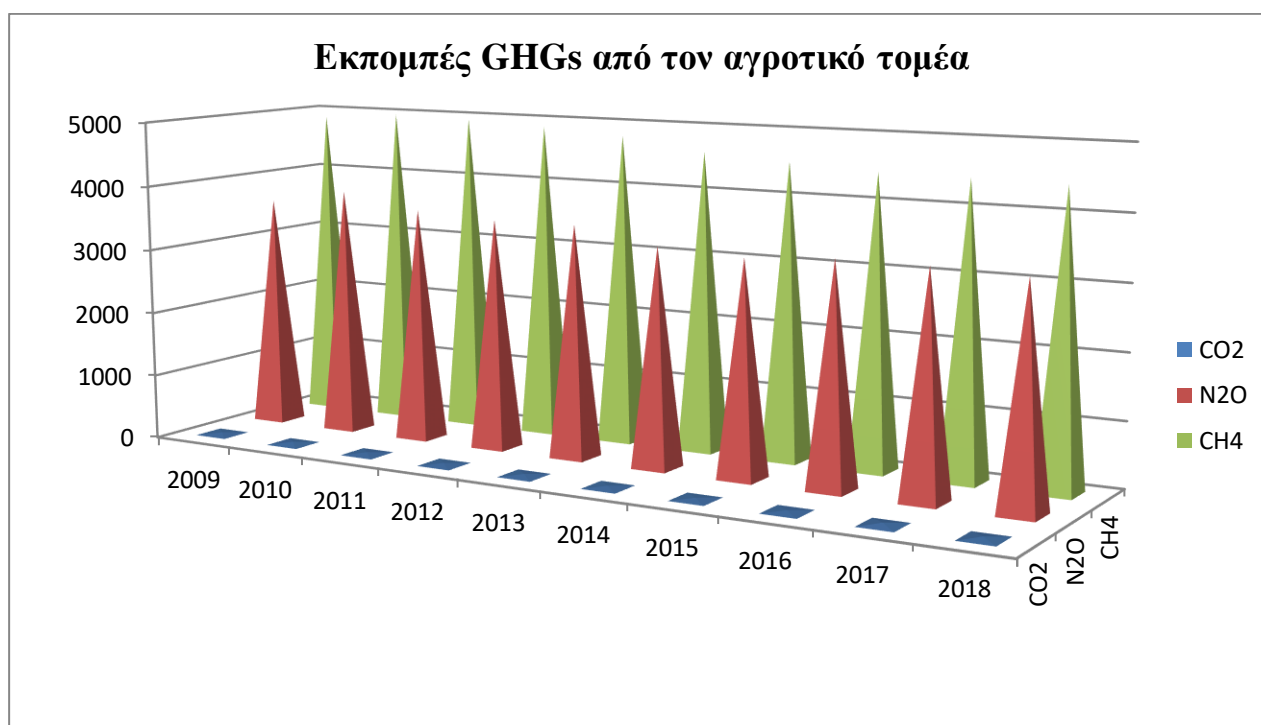
φύλλα, άχυρα, χαλασμένα φρούτα και καρποί, ακατάλληλα υλικά για επεξεργασία, κουκούτσια και άλλα (Maragkaki et al., 2016; Zabaniotou et al., 2007). Η φυτική οργανική μάζα αυτών των υπολειμμάτων, αν αφεθεί αποδεδεσμευμένη, χωρίς διαχείριση, στο περιβάλλον, μέσω των μηχανισμών αποσύνθεσης της φύσης, θα αρχίσει να αποτελεί πηγή θρεπτικών προς τα διάφορα οικοσυστήματα, καθώς και οργανικού άνθρακα, επηρεάζοντας σημαντικά τις ισορροπίες των στοιχειακών κύκλων ζωής (ειδικότερα του άνθρακα, του αζώτου και του φωσφόρου) (Wang et al., 2021b; Gayathri et al., 2021). Κατά συνέπεια μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις και ρύπανση στα οικοσυστήματα, εδαφικά, υδατικά και αέρια, ενώ ένα σημαντικό αρνητικό φαινόμενο στις ισορροπίες αυτές είναι η αύξηση της παραγωγής αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄, N₂O) (Yang et al., 2020a). Η δημιουργία και παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου, σε σχέση με την φυτική βιομάζα διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, στην εκπομπή από τις γεωργικές δραστηριότητες και στην εκπομπή από τη χρήση γης (Sanchez-Monedero et al., 2019; Wang et al., 2021b).

2.4.1 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από αγροτικές δραστηριότητες

Κυριότερες δραστηριότητες αυτής της κατηγορίας είναι από το ζωικό κεφάλαιο, μέσω της εντερικής λειτουργίας των ζώων, από τη διαχείριση της κοπριάς, από την καλλιέργεια ρυζιού, από τα αγροτικά εδάφη και από το κάψιμο των αγροτικών υπολειμμάτων στους αγρούς (<https://unfccc.int/documents/194885>). Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη γεωργία παρουσίασαν μείωση 23,3%, από το 1990 ως το 2018, εξαιτίας της μείωσης των συνθετικών λιπασμάτων, ενώ οι εκπομπές από τα γεωργικά εδάφη και ιδιαίτερα των N₂O, παρουσιάζουν διακυμάνσεις, λόγω των ετήσιων μεταβολών της αγροτικής παραγωγής, καθώς και των ποσοτήτων συνθετικών λιπασμάτων που εφαρμόζονται (<https://unfccc.int>).

Κρίσιμοι παράγοντες για την παραγωγή μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα αποτελούν η διατροφική δραστηριότητα των ζώων, που συνεισφέρει στην παραγωγή του 40% με 48% των εκπομπών (Cardenas et al., 2021; Chen et al., 2020) και οι καλλιέργειες ρυζιού, ενώ για την αποδέσμευση οξειδίων του αζώτου στην ατμόσφαιρα, τα γεωργικά εδάφη, με τις άμεσες και τις έμμεσες εκπομπές (Jayarathne et al., 2021; Machado et al., 2021).

Στις άμεσες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου συμπεριλαμβάνονται οι εκπομπές από τη χρήση των συνθετικών λιπασμάτων, από τη κοπριά των ζώων που χρησιμοποιείται ως οργανικό λίπασμα, από τη χρήση λάσπης λυμάτων στη γεωργία, από τα υπολείμματα των καλλιεργειών που απομένουν στα εδάφη και από την καλλιέργεια βιολογικών εδαφών, ενώ στις έμμεσες συγκαταλέγονται οι εκπομπές που προέρχονται από την αεριοποίηση του αζώτου, καθώς και οι εκπομπές που παράγονται από την έκπλυση και την απορροή του αζώτου (που περιέχεται στα συνθετικά λιπάσματα, στη κοπριά και στις λάσπες των λυμάτων) (<https://unfccc.int/documents/194885>).



Εικόνα 2.7: Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου στην Ελλάδα από τη γεωργία (σε kt) (πηγή: <https://unfccc.int>)

Από τις παραπάνω δραστηριότητες του αγροτικού τομέα, έχουμε αποδέσμευση και απελευθέρωση οργανικών και ανόργανων στοιχείων, προς το έδαφος, τα εδαφικά ύδατα και το αέριο περιβάλλον, που διαταράσσουν τις ισορροπίες των οικοσυστημάτων ως προς τις συγκεντρώσεις τους σε άνθρακα, άζωτο και άλλα θρεπτικά στοιχεία (όπως σε φώσφορο) (Soltangheisi et al., 2021), επιδρώντας στους βιολογικούς κύκλους των οικοσυστημάτων και δημιουργώντας δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες (Ali et al., 2020b; Lin et al., 2020; Zhang et al., 2021a; Zheng et al., 2021).

Πίνακας 2.5: Εκπομπές GHGs στον αγροτικό τομέα κατά το διάστημα 2012-2018
(πηγή: <https://unfccc.int/documents/194885>)

Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη Γεωργία									
			2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Πέψη βοοειδών		CH ₄ (Kt)	160.34	158.22	152.30	149.21	145.72	145.17	144.07
Διαχείριση κοπριάς		CH ₄ (Kt)	27.53	26.84	25.92	25.58	25.17	25.03	24.95
		N ₂ O (Kt)	1.08	1.07	1.05	0.99	0.98	0.97	0.96
Ορυζώνες		CH ₄ (Mt eq. CO ₂)	0.15	0.14	0.14	0.15	0.16	0.16	0.17
Αγροτεμάχια (άμεσες)	Βοσκότοποι, μάντρες	Είσοδος N (Kt)	210.13	206.17	194.48	195.11	190.93	190.74	190.04
		N ₂ O (Kt)	3.48	3.42	3.23	3.22	3.15	3.14	3.13
	Συνθετικά λιπάσματα	Είσοδος N (Kt)	175.45	182.53	165.94	164.33	185.02	192.17	179.44
		N ₂ O (Kt)	2.76	2.87	2.61	2.58	2.91	3.02	2.82
	Κοπριά ως λίπασμα	Είσοδος N (Kt)	55.78	55.23	53.72	51.26	50.84	50.2	49.81
		N ₂ O (Kt)	0.88	0.87	0.84	0.81	0.80	0.79	0.78
	Λάσπη λυμάτων	Είσοδος N (Kg)	224640	541632	545448	543000	341688	179568	507552
		N ₂ O (t)	3.530	8.511	8.571	8.533	5.369	2.822	7.976
	Υπολείμματα καλλιεργειών	Είσοδος N (Kt)	49.3	49.8	44.7	41.1	40.6	41.3	41.8
		N ₂ O (t)	0.78	0.78	0.70	0.65	0.64	0.65	0.66
Αγροτεμάχια (έμμεσες)	Ατμοσφαιρική απόθεση	Αποτιθέμενο N (Kt)	70.78	70.67	66.37	65.84	66.94	67.46	66.04
		N ₂ O (Kt)	1.11	1.11	1.04	1.03	1.05	1.06	1.04
	Έκπλυση και απορροή	Αποτιθέμενο N (Kt)	147.29	148.34	137.85	135.73	140.36	142.39	138.54
		N ₂ O (Kt)	1.74	1.75	1.62	1.60	1.65	1.68	1.63
	Καύση υπολειμμάτων	CH ₄ (Kt)	1.41	1.44	1.25	1.19	1.16	1.17	1.19
		N ₂ O (Kt)	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	Χρήση ουρίας		CO ₂ (Kt)	25	26	26	23	26	34

2.4.2 Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τη χρήση γης

Οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από τον τομέα της χρήσης της γης σχετίζεται με τα είδη των εδαφικών εκτάσεων που κατανέμονται στη συνολική έκταση της χώρας και περιλαμβάνει τα στρέμματα και τις ποσοτικές μεταβολές που προκύπτουν σ' αυτά, στην πάροδο των χρόνων. Ειδικότερα περιλαμβάνονται οι εκπομπές αερίων που παράγονται από τη δασική έκταση (παραγωγή από τα δάση, μεταβολές στις εκτάσεις των δασών λόγω υλοτόμησης, πυρκαγιών κ.λπ.), από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις (μεταβολές στα στρέμματα των αγροτεμαχίων που καλλιεργούνται, αλλαγές στα είδη των καλλιεργειών), από τις λιβαδικές εκτάσεις, από τους υγροτόπους, από τις μεταβολές στις εκτάσεις των οικισμών και από διάφορες άλλες χρήσης της γης (<https://unfccc.int/documents/194885>). Οι αλλαγές στη χρήση της γης αποτελεί μια σημαντική πηγή εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, με την γεωργία, τη δασοκομία και άλλες μορφές γης, να συμβάλλουν στο 23% των παραγόμενων αερίων από τον άνθρωπο, κατά το διάστημα 2007-2016 (Lam et al., 2021). Οι ποσότητες των αερίων που εκπέμπονται από τα εδάφη εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις διάφορες καλλιεργητικές πρακτικές που εφαρμόζονται (Nguyen and Kravchenko, 2021; Zhang and Lu, 2021).

Διάφορες καλλιεργητικές πρακτικές στη γεωργία συμβάλλουν στη μεταβολή των εκπεμπόμενων αερίων του θερμοκηπίου από τη γη, όπως η εναλλαγή των καλλιεργειών από χρόνο σε χρόνο ή και μέσα στο ίδιο έτος (βελτιώνει τα παραγωγικά χαρακτηριστικά των εδαφών, την ικανότητα συγκράτησης υγρασίας, την μείωση της ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών και εντόμων κ.λπ.) (Nguyen and Kravchenko, 2021), η εφαρμογή αγρανάπαυσης και άλλες πρακτικές (Wang et al., 2021c).

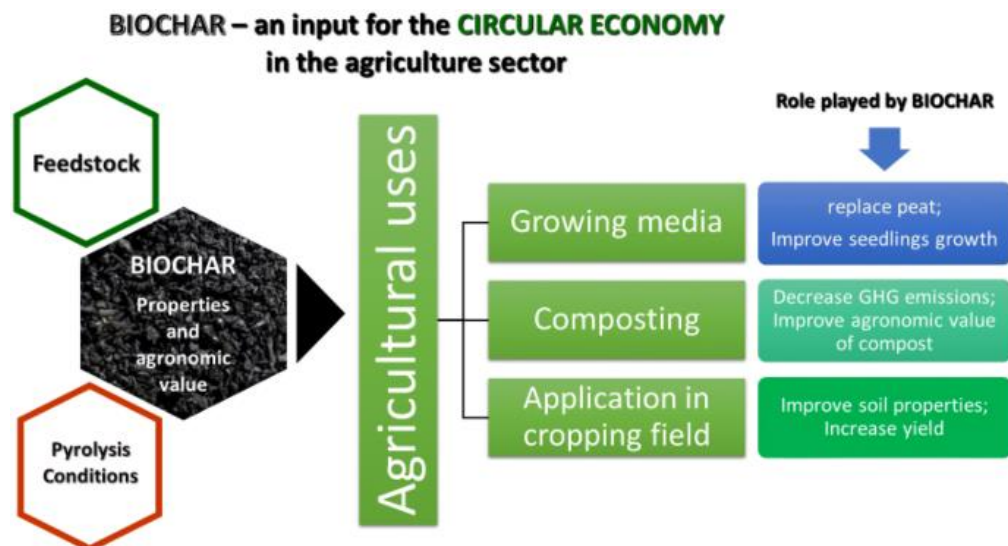
Η εκτίμηση των παραγόμενων αερίων του θερμοκηπίου σε ένα έδαφος, από τις μεταβολές της χρήσης της γης, βασίζεται σε μεθόδους, οι οποίες αξιοποιούν δεδομένα σχετιζόμενα με τα παραγόμενα αγροτικά προϊόντα, ενώ χρησιμοποιούνται πληροφορίες που αφορούν την προηγούμενη χρήση της συγκεκριμένης γης, καθώς και τα αποτυπώματα του άνθρακα του εδάφους, τόσο στην προηγούμενη χρήση, όσο και στην μεταβληθείσα (Lam et al., 2021).

3. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΚΑΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗΣ ΤΟΜΕΑΣ

Την τελευταία δεκαετία, μεγάλο ενδιαφέρον έχει επέλθει στο επίπεδο της κυκλικής οικονομίας, σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας και από πολλούς επιστήμονες (οικονομολόγους, μηχανικούς, περιβαλλοντολόγους και κοινωνιολόγους) (Adami & Schiavon, 2021). Η έννοια της κυκλικής οικονομίας χρονολογείται από το 1966 (Boulding, 1966), ενώ οι προσεγγίσεις της κυκλικότητας στην οικονομία αναλύθηκαν το 1991 (Leontief, 1991). Η πιο πρόσφατη εκδοχή της κυκλικής οικονομίας αναπτύχθηκε το 2013, περιλαμβάνοντας τέσσερα κύρια σημεία, που σχετίζονται με την αντικατάσταση της έννοιας του τέλους ζωής από την έννοια της ανακύκλωσης, με την επιδίωξη χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με την άρνηση χρήσης τοξικών υλικών και με την επίτευξη μείωσης στην παραγωγή αποβλήτων, μέσω της αναδιάταξης της παραγωγής και των προμηθευτικών διαδικασιών (MacArthur, 2013). Η κυκλική οικονομία ενισχύθηκε περαιτέρω με το ψήφισμα της 'Ατζέντας 2030', που εγκρίθηκε από τα Ηνωμένα Έθνη στις 25 Σεπτεμβρίου του 2015 (<https://sdgs.un.org/2030agenda>) και από τον ορισμό των 17 στόχων της αειφόρου ανάπτυξης (Griggs et al., 2013; Kumar & Bhattacharya, 2020; Lopez et al., 2021).

Ένα από τα πλεονεκτήματα της κυκλικής οικονομίας είναι η ικανότητά της να σπάει το χάσμα ανάμεσα στην περιβαλλοντική ευπάθεια και την οικονομική φτώχεια (Cheng et al., 2019). Το 2008 η Ευρωπαϊκή νομοθεσία, με την οδηγία πλαίσιο 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα, συνέδεσε άμεσα τη διαχείριση αποβλήτων με το πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας (<https://eur-lex.europa.eu>). Ένα σημαντικό κομμάτι για την επίτευξη της κυκλικής οικονομίας, αποτελεί η πραγμάτωση της έννοιας της βιο-οικονομίας, κάτι που αποτελεί κομμάτι της στρατηγικής πολλών Ευρωπαϊκών χωρών (Vanhamaki et al., 2019). Στον πρωτογενή, αγροτικό τομέα προκύπτουν στις διάφορες διαδικασίες παραπροϊόντα, οργανικής σύστασης και χαρακτήρα (βιομάζα), που μέχρι πρόσφατα έμεναν αναξιοποίητα, ενώ επιβάρυναν οικονομικά στο σύνολο, λόγω της αναγκαιότητας διαχείρισής τους. Στο πλαίσιο της βιο-οικονομίας, τα τελευταία χρόνια, γίνεται προσπάθεια αξιοποίησης και χρησιμοποίησης αυτών των παραπροϊόντων και ειδικότερα της οργανικής βιομάζας, φυτικής ή ζωικής, με διάφορες τεχνικές (Chen et al., 2021a). Μία μέθοδος που αναπτύχθηκε τη τελευταία δεκαετία και μελετάται με ιδιαίτερη προσοχή στις μέρες μας είναι η πυρόλυση των υπολειμμάτων και της βιομάζας, για την παραγωγή στερεών ανθρακικών υλικών, των βιοεξανθρακωμάτων,

που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στον πρωτογενή τομέα, αποβλέποντας στην αξιοποίηση των θετικών τους χαρακτηριστικών (Kwoczynski & Cmelik, 2021).



Εικόνα 3.1: Ο ρόλος του βιοεξανθρακώματος στην κυκλική οικονομία (πηγή: <https://media.springernature.com/>)

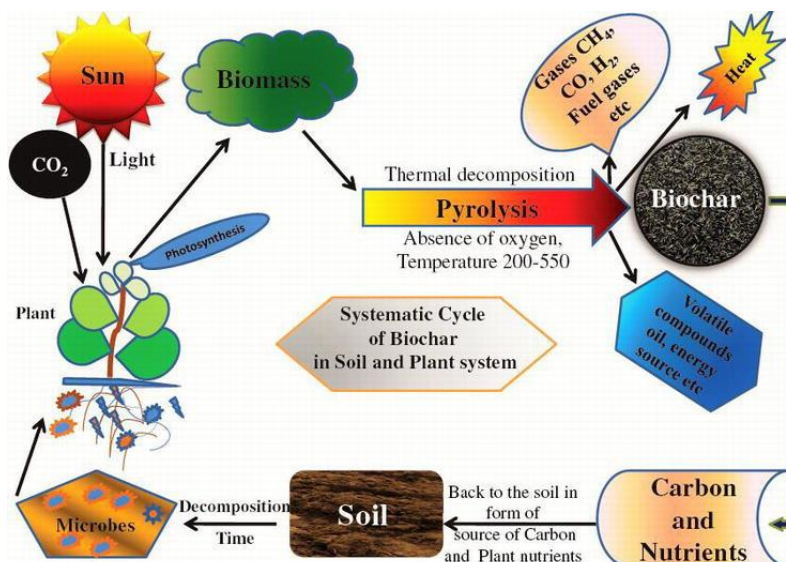
Βιοεξανθράκωμα

Η έννοια του βιοεξανθρακώματος προέρχεται από τη σύνθεση δύο συνθετικών, από την Ελληνική γλώσσα, του βιο- που σχετίζεται με τη ζωή και του ανθρακώματος που αναφέρεται σε ένα στερεό ανθρακώδες υλικό (Nidheesh et al., 2021). Η σύνθετη λέξη σαν ολότητα αναφέρεται στο στερεό υλικό ανθρακώδες παράγωγο, που προκύπτει από οργανική ύλη, ζωικής ή φυτικής προέλευσης, μέσω της θερμοχημικής επεξεργασίας της πυρόλυσης (Chin-Pampillo et al., 2020; Kwon et al., 2020; Rashidi & Yusup, 2020; Silva et al., 2017).

Το παραγόμενο υλικό χαρακτηρίζεται από ένα σύνολο ιδιαίτερων χαρακτηριστικών, στα οποία οφείλει ένα σύνολο ορισμένων ευμενών ιδιοτήτων ως προς το περιβάλλον. Μεταξύ αυτών των χαρακτηριστικών περιλαμβάνονται η σταθερότητά του, το μέγεθός του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια της δομής του, με συνέπεια την εμφάνιση αυξημένου πορώδους, η μεγάλη περιεκτικότητά του σε ενεργές ενώσεις στην εξωτερική του επιφάνεια, η εμφάνιση ενός εύρους σε τιμές pH, συνήθως αλκαλικών (>7), η σύστασή του από ένα σύνολο μακροστοιχείων και ιχνοστοιχείων (όπως, κάλιο, μαγνήσιο, ασβέστιο, ψευδάργυρο κ.α.), και κυρίως η μεγάλη συγκέντρωση του σε ολικό και οργανικό άνθρακα, το οποίο και του προσδίδει το φιλικό του χαρακτήρα απέναντι στο

περιβάλλον (Chi et al., 2021; Hu et al., 2021; Li et al., 2020; Silva et al., 2017; Tomczyk et al., 2020). Τα μόρια του είναι πολύ μικρών διαστάσεων, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες της πυρόλυσης και αποτελούνται κατά κύριο λόγο από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, ενώ έχει τη δυνατότητα να περιέχει ή να ανταλλάσσει βασικά κατιόντα (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), από τα μόρια του και μέσω των ανθρακικών μορίων και των σταχτών που περιέχουν (Chin-Pampillo et al., 2020; Kavitha et al., 2018; Leng et al., 2020).

Η δομή και η μεγάλη ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος συμβάλλει στη βελτίωση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του εδάφους, όπως στην αύξηση του πορώδους του, με συνέπεια τη καλύτερη συγκράτηση του νερού, καθώς και των διάφορων θρεπτικών στοιχείων (Hu et al., 2021; Leng et al., 2020; Tomczyk et al., 2020; Yang et al., 2020b). Τα μόρια του νερού προσροφούνται στο εσωτερικό των μορίων του βιοεξανθρακώματος, ενώ επιπρόσθετα τα θρεπτικά στοιχεία συγκρατούνται στις ενεργές οργανικές ενώσεις της εξωτερικής επιφάνειάς του, λόγω και της αυξημένης κατιονικής εναλλακτικής ικανότητας που παρουσιάζουν, βελτιώνοντας τη γονιμότητα των εδαφών (Jindo et al., 2020b; Li et al., 2020).



Εικόνα 3.2: Επίδραση του βιοεξανθρακώματος στα φυτά και στο έδαφος (πηγή: Jatav et al., 2020)

Το βιοεξανθράκωμα συμβάλλει επίσης στην προσρόφηση ανόργανων και οργανικών ρυπαντών, όπως διάφορα βαρέα μέταλλα (χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος, κ.α.), αντιβιοτικά, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και διάφορες πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις (Flammini et al., 2020; Tomczyk et al., 2020).

Η βασική συνεισφορά των βιοεξανθρακωμάτων προς το περιβάλλον, που τους προσδίδει και τον φιλοπεριβαλλοντικό τους χαρακτήρα είναι η συνολική τους επίδραση στον ανθρακικό κύκλο στη φύση, επιδρώντας σημαντικά στην σταθεροποίηση μιας σημαντικής ποσότητας οργανικής ουσίας, στην μοριακή τους δομή και σύσταση, μειώνοντας σε μεγάλο ποσοστό, την ποσότητα του άνθρακα, που απελευθερώνεται στο έδαφος κατά τις διαδικασίες της αποσύνθεσης της βιομάζας και συντελώντας σε αξιόλογο βαθμό στην μείωση των σχηματιζόμενων και παραγόμενων αερίων του θερμοκηπίου (CO₂, CH₄) (Han et al., 2020; Jindo et al., 2020b; Kavitha et al., 2018; Majumder et al., 2019). Κατά την πυρόλυση της βιομάζας, η οργανική ύλη (όπως λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, νουκλεοτίδια, υδατάνθρακες κ.α.) μετατρέπεται σε μια χημικά και βιολογικά σταθερή δεξαμενή, που περιέχει ένα υψηλό κλάσμα άνθρακα, το βιοεξανθράκωμα. Η σταθερότητα του βιοεξανθρακώματος οφείλεται στην συμπακνωμένη του μορφή και στην ανθεκτικότητά του σε χημικές επιδράσεις (Qadeer et al., 2017). Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να παραμείνει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να αποδομείται, συμβάλλοντας έτσι στη δέσμευση του άνθρακα για μεγάλες χρονικές περιόδους (Kim et al., 2019). Η δομή του αποτελείται από αρωματικές ενώσεις και άλλες συμπακνωμένες αρωματικές κατασκευές, σε διάφορες μορφές όπως άμμορφος άνθρακας, στροβιλοστατικός άνθρακας και γραφιτικός άνθρακας (Tomczyk et al., 2020). Ο οργανικός άνθρακας της βιομάζας εγκλωβίζεται στη σταθερή δομή του βιοεξανθρακώματος, με συνέπεια την μείωση της ολικής ποσότητας άνθρακα, που μπορεί να συμβάλλει στο σχηματισμό αερίων του θερμοκηπίου. Η προσθήκη βιοεξανθρακώματος σε ορυζώνες έδειξε δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό 47-55%, ενώ σε πραγματικές συνθήκες η εφαρμογή του στο έδαφος βελτιώνει την ποιότητα των οικοσυστημάτων κατά 18%, μετριάξει το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής κατά 15% και συμβάλλει στην αξιοποίηση των πόρων κατά 13% (Kavitha et al., 2018).

Εκτός της επίδρασης στην εξέλιξη του ανθρακικού αποτυπώματος στο έδαφος, το βιοεξανθράκωμα σχετίζεται και με την εξέλιξη του αποτυπώματος του αζώτου στο έδαφος, επηρεάζοντας, μέσω της δομής του και της μορφής του, τις διαδικασίες της νιτροποίησης και απονιτροποίησης των αζωτούχων ενώσεων στο εδαφικό διάλυμα, συμβάλλοντας στην μείωση των ποσοτήτων αζώτου που αεριοποιούνται προς την ατμόσφαιρα, μειώνοντας τις ποσότητες που εκπλύνονται προς τα βαθύτερα στρώματα και αυξάνοντας τις ποσότητες ανόργανου αζώτου που συγκρατούνται στις εξωτερικές

οργανικές ενώσεις της επιφάνειάς του (καρβοξυλικές, υδροξυλικές, λακτόνης και λακτόλης) (Nguyen et al., 2017).

Εκτός από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα βελτιώνει και ορισμένα βιοτικά χαρακτηριστικά του εδάφους, προάγοντας ευνοϊκές συνθήκες και κατάλληλο περιβάλλον για την ανάπτυξη διάφορων μικροοργανισμών στο έδαφος, που είναι απαραίτητοι για τη διάσπαση μακρομοριακών ενώσεων, που απαντούν στο εδαφικό διάλυμα και στην πρόσληψη των διασπασμένων μορίων από τα ριζικά τριχίδια των φυτών για την ανάπτυξή τους (Hu et al., 2021; Tomczyk et al., 2020). Το μεγάλο πορώδες του βιοεξανθρακώματος παρέχει σε ένα μεγάλο πλήθος μικροοργανισμών του εδάφους (βακτήρια, μύκητες, λειχήνες, άλγη, ακτινομύκητες) κατάλληλα ενδιαιτήματα, προστατεύοντάς τους από άλλους θηρευτές (Jatav et al., 2020; Yang et al., 2020b).

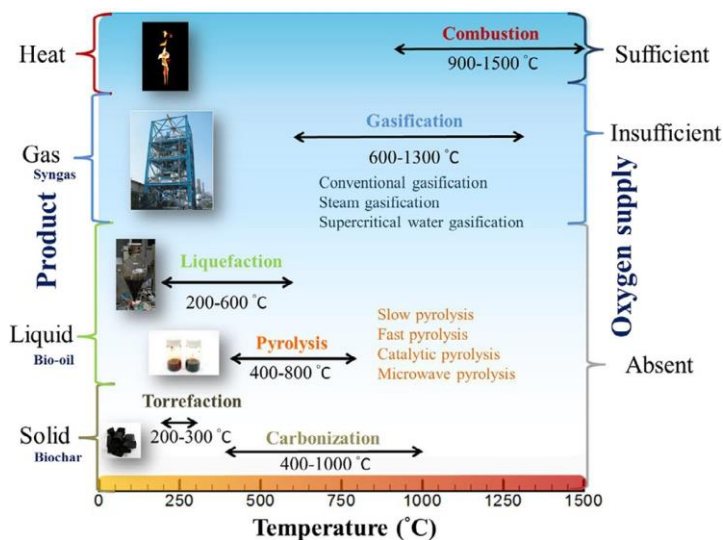
Εκτός των θετικών επιδράσεων του βιοεξανθρακώματος προς τα εδάφη και το περιβάλλον, μπορεί να επιδρά ορισμένες φορές και αρνητικά, κάτι που οφείλεται στην παρουσία τοξικών οργανικών ενώσεων και ανόργανων στοιχείων στη δομή του σε αυξημένες συγκεντρώσεις, όπως φαινόλες, πολυκυκλικές αρωματικές ενώσεις, άλατα και μέταλλα, που μπορεί να παρεμποδίσουν την βλάστηση και την ανάπτυξη, καθώς και να επηρεάσουν τη μικροβιακή δραστηριότητα (Jindo et al., 2020a; Ruzickova et al., 2021).

Οι ποσότητες και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από το είδος της χρησιμοποιούμενης βιομάζας (σύνθεση, μέγεθος και ορυκτή σύσταση τέφρας), καθώς και από τις συνθήκες της πυρολυτικής διεργασίας (μέγιστη θερμοκρασία, ρυθμός θέρμανσης, πίεση και χρόνος παραμονής) (Kwon et al., 2020; Leng et al., 2020; Masebinu et al., 2019; Nidheesh et al., 2021; Rashidi & Yusup, 2020).

Πυρόλυση

Μια μεγάλη κατηγορία αποβλήτων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (αγροτικές, βιομηχανικές, αστικά απόβλητα κ.α.) αποτελούν τα διάφορα παραπροϊόντα και υπολείμματα οργανικής σύστασης, που χαρακτηρίζονται με τον όρο βιομάζα (Fahmy et al., 2020; Ippolito et al., 2020; Kumar & Bhattacharya, 2020; Roy & Dias, 2017; Siedt et al., 2021). Για τη διαχείριση της βιομάζας έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, μεταξύ των οποίων κυρίαρχη θέση καταλαμβάνουν οι θερμοχημικές, με κυριότερες την

καύση, την πυρόλυση, την αεριοποίηση, την υγροποίηση και την ανθρακοποίηση (Ahmad et al., 2020; Chen et al., 2021a; Das et al., 2021; Ge et al., 2021; Kwoczynski & Cmelik, 2021; Sahoo et al., 2021).



Εικόνα 3.3: Κυριότερες θερμοχημικές μέθοδοι για την επεξεργασία βιομάζας (πηγή: Chen et al., 2021a)

Με αυτές τις μεθόδους, η βιομάζα υφίσταται θέρμανση, υπό κατάλληλες συνθήκες και μετατρέπεται σε ένα σύνολο καινούριων ενώσεων και υλικών, που μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, όπως για την παραγωγή θερμότητας, αερίου, ηλεκτρικής ενέργειας, υγρού βιοαερίου και βιοεξανθρακώματος (Ahmad et al., 2020; Gupta et al., 2021; Sahoo et al., 2021). Η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος προκύπτει κυρίως από τη διεργασία της πυρόλυσης και σε μικρότερο βαθμό, μέσω της αεριοποίησης (Ahmad et al., 2020).

Ο όρος πυρόλυση συντίθεται από τις Ελληνικές λέξεις πυρ και λύση, αναφερόμενος στο φαινόμενο της διάσπασης και της σχάσης των δεσμών, των οργανικών ενώσεων της βιομάζας, μέσω την επίδραση θερμότητας (Fahmy et al., 2020). Το χαρακτηριστικό της διεργασίας της πυρόλυσης είναι ότι η αποδόμηση και η διάσπαση των ενώσεων γίνεται θερμικά, με περιοδική αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα εύρος τιμών 300-700°C, σε αδρανείς και ανοξικές συνθήκες (Ahmad et al., 2020; Kwon et al., 2020; Nidheesh et al., 2021; Patel et al., 2020; Wang et al., 2021c).

Τα προϊόντα που προκύπτουν κατά την πυρόλυση είναι τρία, το υγρό βιο-έλαιο, το στερεό βιοεξανθράκωμα και διάφορα μη συμπυκνώσιμα αέρια (που καλούνται συν-αέρια) (Cai et al., 2020; Das et al., 2021; Gupta et al., 2021; Hu & Gholizadeh, 2019; Patel et al., 2020; Qureshi et al., 2018). Η ποιότητα και οι ιδιότητες των παραγόμενων

προϊόντων εξαρτώνται από το είδος και τις ιδιότητες της βιομάζας που χρησιμοποιείται, καθώς και από τις συνθήκες της πυρόλυτικής διαδικασίας, στις οποίες περιλαμβάνονται ο ρυθμός θέρμανσης της βιομάζας, οι υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας, ο χρόνος παραμονής της βιομάζας, ο χρόνος παραμονής των πτητικών ενώσεων, όπως καθορίζεται από τον ρυθμό ροής του αερίου στον αντιδραστήρα, η κατεύθυνση ροής και η πίεση των αερίων, η επαφή με τυχόν υπάρχον οξυγόνο και για το βιοεξανθράκωμα οι διαδικασίες ενεργοποίησης (Greco et al., 2020; Hu & Gholizadeh, 2019; Leng et al., 2020; Li et al., 2020; Magalhaes et al., 2021; Muigai et al., 2021 ; Qureshi et al., 2018; Schmidt et al., 2019).

Η πυρόλυση κατηγοριοποιείται σε τρεις κύριους τύπους, με βάση τη χρονική διάρκεια της διαδικασίας και των θερμοκρασιών, την αργή, την ενδιάμεση και τη γρήγορη ή αστραπιαία (Fahmy et al., 2020; Hu & Gholizadeh, 2019; Rashidi & Yusup, 2020; Roy & Dias, 2017). Τα κύρια χαρακτηριστικά των τριών ειδών πυρόλυσης, με βάση το ρυθμό θέρμανσης και το χρόνο παραμονής του υλικού τροφοδοσίας, καθώς και οι ποσότητες των παραγόμενων προϊόντων στην αργή και τη γρήγορη πυρόλυση παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1 (Roy & Dias, 2017). Το έλαιο που παράγεται κατά τη γρήγορη πυρόλυση έχει αυξημένο ιξώδες και χαμηλότερη θερμοαντική αξία, περιέχοντας περισσότερες οξυγονωμένες ενώσεις και νερό, κάτι που αντιμετωπίζεται με την χρήση καταλυτών, οι οποίοι μπορούν να διασπάσουν τις μακρομοριακές ενώσεις σε πιο απλές και τότε η πυρόλυση χαρακτηρίζεται καταλυτική (Das et al., 2021).

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των κύριων τύπων πυρόλυσης και ποσότητες παραγόμενων προϊόντων (πηγή: Roy & Dias, 2017)

Είδος πυρόλυσης	Εύρος θερμοκρασίας, °C	Ρυθμός θέρμανσης	Χρόνος παραμονής	Μέγεθος βιομάζας	Προϊόντα (%)		
					Βιοέλαιο	biochar	αέρια
Αργή	300-550	<50°C/min (0.1-0.8°C/s)	5-30min	Μπρικέτες	20-50	25-35	20-50
Ενδιάμεση	300-450	200-300°C/min (3-5°C/s)	-10min	λεπτό, αλεσμένο	35-50	25-40	20-30
Γρήγορη ακαριαία	300-1000	10-1000°C/s	<2s	αλεσμένο	60-75	10-25	10-30

Για τον περιορισμό των αρνητικών χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, καθώς και για την βελτίωση ορισμένων (όπως η αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ή ανάπτυξη οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων κ.α.), έχουν αναπτυχθεί καινούριες

τεχνικές πυρόλυσης, καθώς και νέες μέθοδοι τροποποίησης (Wang et al., 2020).

Μεταξύ των νέων τεχνικών πυρόλυσης περιλαμβάνονται:

α) η πυρόλυση με τη χρήση μικροκυμάτων, όπου γίνεται διηλεκτρική θέρμανση και μεταφορά ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην βιομάζα, χωρίς άμεση επαφή της πηγής με το θερμαινόμενο υλικό, σε συγκεκριμένα μήκη κύματος (συνήθως στα 2.45GHz) (Fodah et al., 2021; Wang et al., 2020). Με αυτή τη μέθοδο αναπτύσσεται ιοντική αγωγιμότητα, διπολικός αποπολυμερισμός και διεπιφανειακός πολυμερισμός (Fahmy et al., 2018).

β) η πυρόλυση με χρήση ατμού, όπου τα σχηματιζόμενα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν αυξημένη ειδική επιφάνεια, πορώδες και προσροφητικότητα, σε διάφορα υδατικά μέσα (Hu et al., 2019; Wang et al., 2020).

γ) η υγρή πυρόλυση, που γίνεται σε ένα υγρό σύστημα, δεν απαιτείται απαραίτητα η έλλειψη οξυγόνου, είναι ενεργειακή και οικονομική και συντελεί στην ανάπτυξη στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων αυξημένων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου (υδροξυλίου ή καρβοξυλίου) (Hu et al., 2019; Kwon et al., 2020).

δ) η πυρόλυση σε περιβάλλον αμμωνίας, όπου η αμμωνία μπορεί να αντιδράσει με οξυγονούχες ενώσεις, όπως εστέρες, φουράνια, αλδεΐδες ή κενόνες, σχηματίζοντας ετεροκυκλικά συστατικά που περιέχουν άζωτο, όπως πυριδίνες, πιπεριδίνες, ινδόλες κ.α.. Τα βιοεξανθρακώματα αυτά χρησιμοποιούνται για απορρόφηση μετάλλων (Hu & Golizadeh, 2019; Wang et al., 2020).

ε) η συνεργιστική πυρόλυση διαφορετικών ειδών βιομάζας, ώστε να δημιουργηθεί ένα πιο σύνθετο τελικό προϊόν. Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να αξιοποιηθεί βιομάζα πλούσια σε μεταλλικά στοιχεία, σε συνδυασμό με κάποια που είναι φτωχότερη σε μέταλλα, ώστε να μειωθούν τα αρνητικά στοιχεία των υψηλών συγκεντρώσεων τοξικών μετάλλων, που εγκλωβίζονται στο σύμπλοκο του σύνθετου βιοεξανθρακώματος (Kwon et al., 2020).

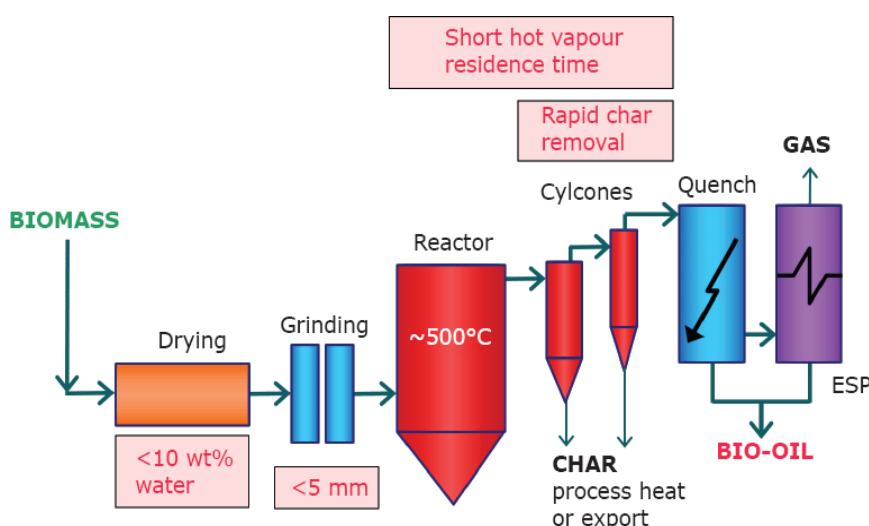
Μερικές από τις τεχνικές τροποποίησης των βιοεξανθρακωμάτων είναι:

- 1) Μαγνητική τροποποίηση (χρησιμοποιούνται για τη ρόφηση και τον καθαρισμό υγρών λυμάτων, για την καταλυτική αποδόμηση ρυπαντών και την αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών) (Kwon et al., 2020).
- 2) Ορυκτή τροποποίηση (χρησιμοποιούνται ορυκτά για να αυξηθεί η απόδοσή τους, όπως ο βερμικουλίτης, ο μοντμοριλλονίτης κ.α.).

- 3) Όξινη και αλκαλική ενεργοποίηση (η όξινη στοχεύει στον καθαρισμό των πόρων του υλικού και στη δημιουργία όξινων περιοχών, όπως καρβονυλικών, φαινολικών κ.α., για την απορρόφηση ρυπαντών. Μετά από οξίνιση του βιοεξανθρακώματος με κάποιο οξύ, π.χ. οξικό, κιτρικό, υδροχλωρικό, υπήρχε αύξηση του πορώδους, της ειδικής επιφάνειας, των υδροφοβικών ομάδων, μεγαλύτερη κατακράτηση άνθρακα, ενώ παρατηρήθηκε αύξηση των θρεπτικών του εδάφους και της φυτικής ανάπτυξης, λόγω της μείωσης του pH του βιοεξανθρακώματος. Η αλκαλοποίηση, κυρίως με KOH ή NaOH, στοχεύει στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του αριθμού των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων, για τη βελτίωση της απορρόφησης ρυπαντών (Hu & Golizadeh, 2019; Wang et al., 2020).
- 4) Οξειδωτική τροποποίηση, με κατάλληλο οξειδωτικό για την αύξηση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων και της ικανότητας απορρόφησης ρυπαντών και μετάλλων.
- 5) Φωτοκαταλυτική τροποποίηση, όπου προστίθενται οξειδία μετάλλων υδροθερμικά (όπως TiO₂, Cu₂O, CuO και ZnO), που δρουν ως ημιαγωγοί για την μεταφορά ηλεκτρονίων και τον διαχωρισμό δεσμών ηλεκτρονίων (Kwon et al., 2020).
- 6) Ηλεκτροχημική τροποποίηση, με την προσθήκη ειδικών ομάδων και χημικών στην επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων (όπως MgO και Fe₃O₄) (Fahmy et al., 2018).
- 7) Τροποποίηση με ανθρακώδη νανοσωματίδια, που στοχεύει στην αύξηση των αρωματικών δακτυλίων της επιφανειακής δομής των βιοεξανθρακωμάτων, προσθέτοντας γραφιτικά οξειδία, ώστε να αυξηθεί η προσρόφηση οργανικών ρυπαντών (Fahmy et al., 2018).
- 8) Τροποποίηση με μεθανόλη υπό όξινες συνθήκες, όπου έχουμε εστεροποίηση της μεθανόλης με τις καρβονυλικές ομάδες του βιοεξανθρακώματος (Wang et al., 2019).

Η μεγαλύτερη ποσότητα βιοεξανθρακώματος παράγεται κατά την αργή πυρόλυση, σε μέσες θερμοκρασίες, με μικρούς ρυθμούς θέρμανσης και μεγάλους χρόνους παραμονής, ενώ κατά τη γρήγορη πυρόλυση, σχηματίζεται κυρίως βιο-έλαιο, σε μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης και μικρούς χρόνους παραμονής (Das et al., 2021; Hu &

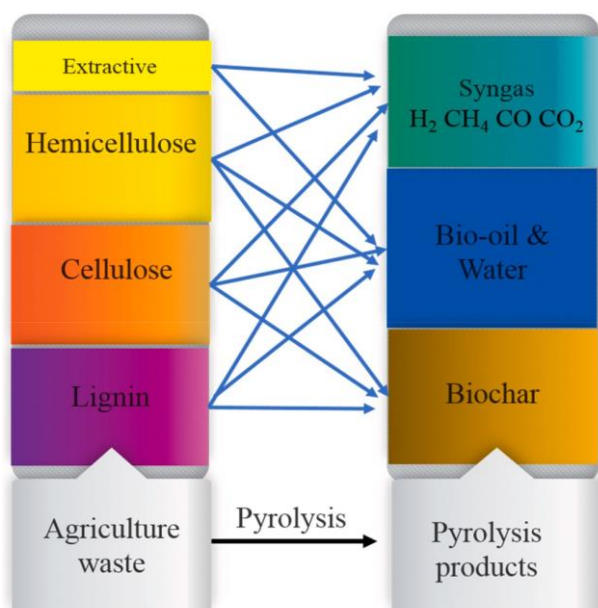
Gholizadeh, 2019). Η εγκατάσταση πυρόλυσης τυπικά περιλαμβάνει τον αντιδραστήρα, τους κυκλώνες και τους συμπυκνωτές (Hu & Gholizadeh, 2019; Roy & Dias, 2017). Το βασικό μέρος των πυρολυτικών εγκαταστάσεων αποτελούν οι αντιδραστήρες οι οποίοι διακρίνονται σε οριζόντιους ή κατακόρυφους, με βάση την ανάπτυξή τους στο χώρο (οι οριζόντιοι είναι πιο εύχρηστοι στη λειτουργία και στη τροφοδοσία, ενώ στους κατακόρυφους χρησιμοποιούνται βαρυτικές δυνάμεις για την τροφοδοσία της βιομάζας και το διαχωρισμό του βιοεξανθρακώματος) (Li et al., 2020). Με βάση τον τρόπο λειτουργίας και τροφοδοσίας διακρίνονται σε αντιδραστήρες παρτίδας, ημιπαρτίδας και συνεχούς λειτουργίας (Li et al, 2020; Qureshi et al., 2018, Roy & Dias, 2017).



Εικόνα 3.4: Σχηματικό διάγραμμα της γρήγορης πυρολυτικής διεργασίας της βιομάζας (πηγή: Bridgwater, 2018)

Η βιομάζα, προτού εισέλθει στον αντιδραστήρα, υφίσταται κατάλληλη προεπεξεργασία, ώστε να αποκτήσει κατάλληλη μορφή, για να είναι δυνατή η καλύτερη περαιτέρω επεξεργασία της στην πυρόλυση. Η προεπεξεργασία συνίσταται στη ξήρανσή της, ώστε το περιεχόμενό της σε υγρασία να είναι λιγότερο από 10% κατά βάρος, και στην άλεσή της, σε περίπτωση που η δομή της είναι μεγάλου μεγέθους, για να γίνουν τα μέρη της μικρότερα από 5mm (Hu & Gholizadeh, 2019; Qureshi et al., 2018). Ακολουθώντας το υλικό εισέρχεται στον αντιδραστήρα, όπου υφίσταται θέρμανση και πυρόλυση. Η τροφοδοσία και η μεταφορά της βιομάζας στον αντιδραστήρα γίνεται με τη χρήση κάποιου κατάλληλου αδρανούς αερίου, ενώ συνηθέστερα χρησιμοποιείται το αέριο άζωτο (Kim et al., 2019). Η βιομάζα από τα αγροτικά παραπροϊόντα αποτελείται κατά κύριο λόγο από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, ενώ περιέχει σε

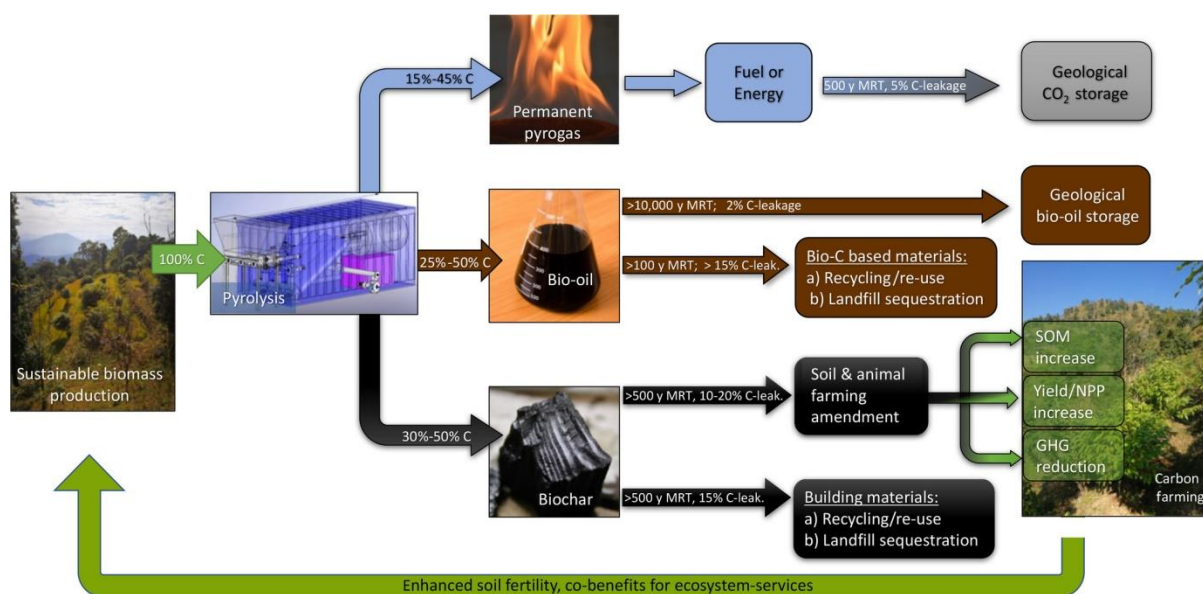
μικρότερο ποσοστό μερικές ρητίνες και μέταλλα (Hu & Gholizadeh, 2019; Masebinu et al., 2019; Sahoo et al., 2021). Συνήθως η βιομάζα αποτελείται από κυτταρίνη σε ποσοστό 40-60%, από ημι-κυτταρίνη 20-40% και από λιγνίνη 10-25% (Masebinu et al., 2019). Κατά την πυρόλυση, έχουμε μετατροπή της βιομάζας από μακρομοριακές οργανικές αλυσίδες, προς απλούστερες οργανικές ενώσεις και αέρια, μέσα από ένα σύνολο αντιδράσεων. Από αυτές έχουμε τρεις κύριες αντιδράσεις, την απομάκρυνση της ελεύθερης υγρασίας και το σχηματισμό του ανθρακώματος, τον αρχικό κατακερματισμό των μακρομοριακών αλυσίδων και τη διάσπαση του βιοελαίου και τον αναπολυμερισμό (Chi et al., 2021; Sahoo et al., 2021). Η λιγνίνη συμβάλλει κυρίως στο σχηματισμό του ανθρακώματος και φαινολών, ανυδροσακχαρίτες και φουράνια σχηματίζονται από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών, ενώ κατά τις δευτερογενείς αντιδράσεις σχηματίζονται μικρομόρια και αέρια που συνιστούν το βιοέλαιο και το συναέριο (που αποτελείται κυρίως από CO_2 , CO , H_2 και CH_4) (Ge et al., 2021).



Εικόνα 3.5: Πιθανές μετατροπές της βιομάζας κατά την πυρόλυση (πηγή: Ge et al., 2021)

Αρχικά σχηματίζονται δεσμοί βενζολίου και μια πολυκυκλική κατασκευή, μαζί με την παραγωγή νερού και μη συμπυκνώσιμων αερίων. Στη συνέχεια γίνεται από-πολυμερισμός των μοριακών αλυσίδων, παράγοντας ένα πτητικό σύμπλοκο, που είναι συμπυκνώσιμο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και βρίσκεται στο βιο-έλαιο. Στο τρίτο στάδιο γίνεται η διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών, ενώ σχηματίζονται μη-συμπυκνώσιμα αέρια και μικρομοριακές αλυσίδες. Η υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη

τείνει να αυξήσει την μάζα του βιοεξανθρακώματος, γιατί οι λειτουργικές ομάδες, όπως του οξυγόνου, του μεθυλίου και άλλων αλειφατικών υποκαταστατών πολύ-μερίζονται σε δακτυλίους, σε ανερχόμενες θερμοκρασίες (Kwon et al., 2020). Επιπρόσθετα η λιγνίνη συμβάλλει στην αύξηση του πορώδους, λόγω της θερμικής της σταθερότητας (Kim et al., 2019). Τα μικρομόρια του στερεού βιοεξανθρακώματος και τα παραγόμενα αέρια περνάνε στους κυκλώνες, από όπου συλλέγεται το βιοεξανθράκωμα, ενώ τα αέρια κατευθύνονται στους συμπυκνωτές, όπου σχηματίζεται το βιο-έλαιο και το συναέριο. Όλα τα παραγόμενα προϊόντα είναι εύφλεκτα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν απ' ευθείας ως βιοκάυσιμα, ενώ το βιο-έλαιο και τα παραγόμενα αέρια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροφοδοτικό υλικό σε βιο-δυλιστήρια για την παραγωγή διάφορων χημικών ενώσεων (Kim et al., 2019). Με βάση την πυρόλυση, ο άνθρακας που περιέχεται στα μόνιμα αέρια αποτελεί το 15-45% του συνολικού άνθρακα της αρχικής βιομάζας (Schmidt et al., 2019).



Εικόνα 3.6: Συμβολή της πυρόλυσης στη βιώσιμη διαχείριση της βιομάζας (πηγή: Schmidt et al., 2019)

Για την εξάλειψη των αρνητικών χαρακτηριστικών του biochar, η διαδικασία της παραγωγής του βασίζεται σε κάποια πρότυπα και σε ορισμένους κανόνες, που σχετίζονται με τα είδη και τα χαρακτηριστικά της αξιοποιούμενης βιομάζας, με τις συνθήκες λειτουργίας των εγκαταστάσεων πυρόλυσης, όσον αφορά τις θερμοκρασίες και τους χρόνους πυρόλυσης, καθώς και τις απαιτήσεις και τις ιδιαίτερες ανάγκες εφαρμογής του, για συγκεκριμένους λόγους (Hu et al., 2021; Meyer et al., 2017). Τρία

από τα βασικότερα πρότυπα για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων είναι η διεθνής πρωτοβουλία για το βιοεξανθράκωμα στην Αμερική (IBI), το Ευρωπαϊκό πιστοποιητικό βιοεξανθρακώματος στην Ευρώπη (EBC) και η εντολή ποιότητας βιοεξανθρακώματος (BQM) του Βρετανικού Ιδρύματος Βιοεξανθρακώματος, τα οποία είναι βιομηχανικά πρότυπα (Rashidi & Yusup, 2020). Επειδή η αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος αρχίζει και βρίσκει εφαρμογή σε διάφορους τομείς, τα προαναφερθέντα πρότυπα δεν μπορούν να καλύψουν τις ιδιαίτερες απαιτήσεις των πιο εξειδικευμένων βιομηχανικών δραστηριοτήτων, με συνέπεια πολλές χώρες να αναπτύσσουν δικούς τους κανονισμούς, που είναι ευθυγραμμισμένοι με τα βασικά αυτά πρότυπα (Hu et al., 2021). Το είδος του βιοεξανθρακώματος, ανάλογα με τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, το βασικό και το άριστο. Ορισμένα βασικά σημεία που αναφέρονται στο Ευρωπαϊκό πρότυπο για τα υλικά τροφοδοσίας, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 (Schmidt et al., 2016):

Πίνακας 3.2: Βασικά απαραίτητα στοιχεία που αφορούν τα υλικά τροφοδοσίας για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (πηγή: Schmidt et al., 2016)

Υλικό τροφοδοσίας
<ul style="list-style-type: none"> - Μόνο οργανικά υλικά που αναφέρονται στη λίστα μπορούν να χρησιμοποιηθούν - Μη οργανικά υλικά (πλαστικό, λάστιχο, σκραπ) να έχουν απομακρυνθεί - Να μην υπάρχουν χρώματα, διαλύτες ή άλλοι ρυπαντές (οργανικοί – ανόργανοι) - Ξυλεία που χρησιμοποιείται θα πρέπει να προκύπτει από διαδικασίες βιώσιμης διαχείρισης - Τα υλικά δεν πρέπει να μεταφέρονται σε αποστάσεις μεγαλύτερες των 80 km (εκτός ορισμένων εξαιρέσεων) - Θα πρέπει να τηρούνται πλήρη αρχεία των πρώτων υλών
Γενικές απαιτήσεις για τα αρχεία παραγωγής βιοεξανθρακώματος
<p>(Κάθε σειρά παραγωγής πρέπει να έχει σαφή σήμανση και έναν μοναδικό αριθμό αναγνώρισης, που να αναφέρονται στις συνθήκες παραγωγής και στην ποιότητα της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Η θερμοκρασία πυρόλυσης δεν πρέπει να κυμαίνεται περισσότερο από 20% - Η σύσταση της πυρολούμενης βιομάζας δεν πρέπει να κυμαίνεται περισσότερο από 15% - Ο χρόνος παραγωγής δεν πρέπει να ξεπερνά το ένα έτος (συμπεριλαμβανομένου και οποιαδήποτε διακοπή της παραγωγής) - Πλήρη αρχεία πρέπει να τηρούνται, όπου να αναφέρονται λεπτομερή στοιχεία για περιπτώσεις προβλημάτων ή διακοπών στην παραγωγή <p>(αν κάποιο από τα τέσσερα κριτήρια δεν τηρείται, αυτόματα το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα εμπίπτει σε καινούρια σειρά παραγωγής, για την οποία πρέπει να τηρούνται νέα αρχεία)</p>

Κάθε παρτίδα βιοεξανθρακώματος θα πρέπει να έχει σαφή σήμανση και έναν μοναδικό αριθμό αναγνώρισης (που να αναφέρεται στις συνθήκες παραγωγής και στην

ποιότητα της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης) (www.biochar-international.org). Για κάθε παρτίδα θα πρέπει να λαμβάνεται αντιπροσωπευτικό δείγμα που να αναλύεται εργαστηριακά. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται ορισμένες από τις ιδιότητες που πρέπει να έχει το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα (Meyer et al., 2017; Rashidi & Yusup, 2020; Schmidt et al., 2016; <https://www.european-biochar.org>):

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα (πηγή: Rashidi & Yusup, 2020; Schmidt et al., 2016)

Ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος							
-	Το ανθρακικό περιεχόμενο θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το 50% της ξηρής μάζας, αλλιώς χαρακτηρίζεται ως πυρογενικό ανθρακώδες υλικό (PCM)						
-	Η μοριακή αναλογία υδρογόνου προς οργανικό άνθρακα πρέπει να είναι λιγότερο από 0.7						
-	Η μοριακή αναλογία οξυγόνου προς οργανικό άνθρακα πρέπει να είναι λιγότερο από 0.4						
-	Θα πρέπει να είναι διαθέσιμη η περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs)						
-	Η περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία (N, P, K, Mg, Ca) θα πρέπει να είναι διαθέσιμη και καταγεγραμμένη						
-	Θα πρέπει να αναφέρονται το pH, το πορώδες, το περιεχόμενο σε νερό και τέφρα και η ειδική του επιφάνεια						
-	Το περιεχόμενό του σε PAH (άθροισμα των 16 βασικών ρυπαντών κατά EPA) να είναι κάτω από 12 mg/kg ξηρής μάζας για τον βασικό τύπο και κάτω από 4mg/kg για τον άριστο τύπο						
-	Η περιεκτικότητα σε πολυχλωριωμένα διφαινύλια να είναι κάτω από 0.2mg/kg ξηρής μάζας, ενώ τα επίπεδα των διοξίνων και των φουρανίων κάτω από 20 ng/kg ξηρής μάζας						
Όρια σε περιεκτικότητα σε μέταλλα (g/t ξηράς ουσίας)							
	Pb	Cd	Cu	Ni	Hg	Zn	Cr
Βασικό	<150	<1,5	<100	<50	<1	<400	<90
άριστο	<120	<1	<100	<30	<1	<400	<80

Η πυρόλυση θα πρέπει να γίνεται σε ένα ενεργειακά αυτόνομο σύστημα, ενώ η εξωτερική ενέργεια για την λειτουργία του αντιδραστήρα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 8% ή το 4% (για το βασικό και το άριστης ποιότητας βιοεξανθράκωμα αντίστοιχα) της θερμογόνου αξίας της βιομάζας. Τα προκύπτοντα αέρια θα πρέπει να συλλέγονται ή να καταστρέφονται, αλλά να μην απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, ενώ η καύση τους θα πρέπει να τηρεί τα διεθνή κριτήρια. Η θερμότητα που παράγεται από τον αντιδραστήρα θα πρέπει να ανακυκλώνεται, ενώ το 70% θα πρέπει να χρησιμοποιείται για την ξήρανση της βιομάζας, τη θέρμανση, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και παρόμοιους σκοπούς (Schmidt et al., 2016). Σε όλη την παραγωγική διαδικασία θα πρέπει να λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα προστασίας από σκόνες και πυρκαγιές. Κατά την μεταφορά, τα βιοεξανθρακώματα θα πρέπει να διατηρούνται ελαφρώς υγρά

για την αποφυγή απελευθέρωσης σκόνης ή την δημιουργία εκρήξεων. Το προσωπικό παραγωγής θα πρέπει να είναι εκπαιδευμένο κατάλληλα, ενώ θα πρέπει να είναι εφοδιασμένο με κατάλληλο ρουχισμό και αναπνευστικό εξοπλισμό. Τέλος, στον τομέα της διακίνησης και εφαρμογής των βιοεξανθρακωμάτων, θα πρέπει τα προϊόντα να έχουν ορατές οδηγίες χρήσης και ειδοποιήσεις ασφαλείας, θα πρέπει να εφαρμόζονται ελαφρώς υγρά, για την αποφυγή δημιουργίας σκόνης και να υπάρχει πιστοποίηση και διασφάλιση ποιότητας, τόσο για την παραγωγική διαδικασία, όσο και για το τελικώς παραγόμενο προϊόν (www.biochar-international.org; <https://www.european-biochar.org>).

4. ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΤΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος γίνεται με την αργή πυρόλυση βιομάζας, που προέρχεται από διάφορα αγροτικά παραπροϊόντα, φυτικής ή ζωικής προέλευσης (Choudhary et al., 2019; Jeguirim et al., 2019). Η βιομάζα μπορεί να προέρχεται από πέντε βασικές πηγές, οι οποίες είναι η γεωργία (φυτικά υπολείμματα και ειδικές καλλιέργειες, όπως τα ενεργειακά φυτά), η δασοκομία, τα οικιακά απόβλητα (στερεά και υγρά απόβλητα τροφών), ο βιομηχανικός τομέας (υπολείμματα διαδικασιών επεξεργασίας) και τα υδρόβια φυτικά είδη (άλγη και φύκια) (Chaturvedi et al., 2020; Waqas et al., 2020). Ειδικότερα, με βάση τη σύστασή της η βιομάζα αποτελείται από τρεις κύριες ομάδες ενώσεων, τους υδρογονάνθρακες και τη λιγνίνη, τα τριγλυκερίδια και τα μεικτά οργανικά υπολείμματα, με τις πρωτεΐνες (Chaturvedi et al., 2020).

Υδρογονάνθρακες και λιγνίνη

Οι υδρογονάνθρακες και η λιγνίνη αποτελούν τα πιο κοινά συστατικά των φυτικών κυττάρων, όπου οι υδρογονάνθρακες αποτελούνται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο (όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και τα σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, η γαλακτόζη, η ξυλόζη κ.α.), ενώ η λιγνίνη αποτελεί το τρίτο οργανικό πολυμερικό συστατικό της λιγνοκυτταρίνης και προέρχεται από το ξυλώδες τμήμα των φυτών, αποτελώντας στοιχειώδες μέρος των δευτερευόντων κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών (Ibrahim et al., 2021; Rangabhashiyam & Balasubramanian, 2019; Waqas et al., 2020). Η λιγνίνη σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς (φαινυλογλυκοσιδίων) με τα κλάσματα των υδρογονανθράκων, φτιάχνοντας το σύμπλοκο λιγνίνης-υδρογονανθράκων, καθιστώντας την ανθεκτική σε χημικές και ενζυματικές διεργασίες (Rangabhashiyam & Balasubramanian, 2019). Η βιομάζα λιγνοκυτταρινικής μορφής αποτελείται κατά κύριο λόγο από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε ποσοστά 40-50%, 20-30% και 10-25% αντίστοιχα, ενώ σε μικρότερο βαθμό περιέχει εκχυλίσματα, λιπίδια, πρωτεΐνες και τέφρα (Ibrahim et al., 2021).

Τριγλυκερίδια

Στα τριγλυκερίδια περιλαμβάνονται έλαια και λίπη, που αποτελούνται από γλυκερόλη, κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα. Οι ανθρακικές οργανικές αλυσίδες αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν από 8 ως 20 άτομα άνθρακα, ενώ συνήθως έχουν

16, 18 ή 20 άτομα. Αυτά τα έλαια και τα λίπη προέρχονται κυρίως από τα λαχανικά και τα ζώα (Chaturvedi et al., 2020; Jeguirim et al., 2019).

Μεικτά οργανικά υπολείμματα και πρωτεΐνες

Καλούνται και ως οργανικό κλάσμα των οικιακών στερεών αποβλήτων και περιλαμβάνουν υπολείμματα από αγροβιομηχανίες επεξεργασίας φρέσκων φρούτων και λαχανικών, κοπριά και πρωτεΐνες, ενώ χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλη ανομοιομορφία, λόγω της μεγάλης ετερογενούς χημικής σύνθεσης. Πολλά από αυτά, όπως η κοπριά από την βοοτροφία, η λυματολάσπη και τα υπολείμματα από την παραγωγή τροφίμων έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, καθιστώντας τα λιγότερο ελκυστικά για επεξεργασία με υψηλές θερμοκρασίες, ενώ είναι πιο κατάλληλα για την αναερόβια χώνευση για παραγωγή βιοαερίου (Chaturvedi et al., 2020). Οι πρωτεΐνες αποτελούνται από αλυσίδες πολυπεπτιδίων και διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, τις ινώδεις, που είναι επιμήκεις και αδιάλυτες, και τις σφαιρικές, που είναι διαλυτές και συμπαγείς. Στις πιο πολύπλοκες πρωτεΐνες, σφαιρικές μονάδες μπορούν να ενωθούν και να σχηματίσουν μεγαλύτερες και πιο καθορισμένες δομές. Προέρχονται κυρίως από τα ζώα, από ορισμένα φυτά (όπως δημητριακά και όσπρια), καθώς και από άλγη και φύκια (Jeguirim et al., 2019).

Πιο σημαντική κατηγορία βιομάζας για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων αποτελούν τα φυτικά λιγνινοκυτταρινικά υπολείμματα των καλλιεργειών, λόγω της ιδιαιτερότητάς τους και της μορφής τους, που καθιστά την επεξεργασία τους με κάποιον άλλο τρόπο από την θερμοχημική επεξεργασία, λιγότερο αποτελεσματική και αποδοτική, ενώ η πυρολυτική διεργασία φαντάζει ως η ιδανικότερη μέθοδος επεξεργασίας αυτού του είδους της βιομάζας.

Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε διάφορους τύπους φυτικής βιομάζας και βιοεξανθρακωμάτων, που προκύπτουν από την πυρόλυση αυτής, από παραπροϊόντα μερικών από των κυριότερων καλλιεργειών της χώρας μας, μεταξύ των οποίων της ελιάς, των εσπεριδοειδών, των δημητριακών, της φιστικιάς, της καρυδιάς, του ρυζιού κ.α., θα παρουσιάσουμε τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των παραγόμενων προϊόντων και θα συγκρίνουμε τις ιδιότητές τους, καθώς και τη δυνατότητα αξιοποίησής τους, ως προς την λίπανση των καλλιεργειών.

4.1 Βιοεξανθράκωμα από ελαιοκομικά υπολείμματα

Η παραγωγή λαδιού αποτελεί ένα σημαντικό τομέα της αγροτικής οικονομίας στις χώρες της Μεσογείου και στη χώρα μας (El-Bassi et al., 2021; Marra et al., 2018; Pardo et al., 2017; Souilem et al., 2017). Η καλλιέργεια της ελιάς είναι συνυφασμένη με την ιστορική ανάπτυξη και εξέλιξη της Ελλάδας, λόγω και των ευνοϊκών συνθηκών που επικρατούν και ευνοούν ιδιαίτερα την καλλιέργειά της (Therios, 2009). Το 2013, περίπου 10.31 εκατομμύρια εκτάρια ελαιόδεντρων καλλιεργούνταν παγκοσμίως, εκ των οποίων το 9% αντιστοιχούσε στην Ελλάδα (Negro et al., 2017).

Η ελαιοκαλλιέργεια παίζει σημαντικό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή, με την άμεση παραγωγή του ελαιόκαρπου, καθώς και με την έμμεση παραγωγή του ελαιόλαδου, η οποία γίνεται στα ελαιοτριβεία, με τις διαδικασίες σύνθλιψης και παρασκευής του (Negro et al., 2017), που διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, στην παραδοσιακή μέθοδο της μηχανικής σύνθλιψης και στις φυγοκεντρικές μεθόδους, τη διφασική και την τριφασική (Pardo et al., 2017; Souilem et al., 2017). Από την καλλιέργεια της ελιάς και την διαδικασία παραγωγής ελαιόλαδου προκύπτει ένα αριθμός παραπροϊόντων, με κυριότερα τα υπολείμματα από τα κλαδέματα των δέντρων, πεσμένα φύλλα και καρποί (Abenavoli et al., 2020; Bartoli et al., 2020; Garcia-Martin et al., 2020; Lama-Munoz et al., 2020; Marchali et al., 2020) και υπολείμματα που προκύπτουν από την εξαγωγή του ελαιόλαδου, που διακρίνονται σε ένα στερεό, πολτώδες υπόλειμμα (από τα φύλλα, τα κουκούτσια και άλλα στερεά υπολείμματα σύνθλιψης, η ελαιοζύμη) (Gomez-Martin et al., 2018) και στα υγρά απόβλητα της διαδικασίας (νερά των διαδικασιών αναμειγμένα με χυμούς από τη βιομάζα, ο κατσίγαρος) (Delgado-Moreno et al., 2021; Negro et al., 2017).



Εικόνα 4.1.1: Στερεά ελαιοκομικά υπολείμματα από την καλλιέργεια της ελιάς (κλαδιά, φύλλα) (πηγή: Garcia-Martin, 2020).

Τα στέρεα παραπροϊόντα από τις καλλιεργητικές πρακτικές της ελιάς είναι οργανική βιομάζα πλούσια σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη (Abenavoli et al., 2020; Bartoli et al., 2020; Garcia-Martin et al., 2020), ενώ στα φύλλα περιέχεται και ένας μεγάλος αριθμός διάφορων οργανικών ενώσεων, όπως φωτοχημικά (από ψεκασμούς) και άλλες αρωματικές ενώσεις (πολυφαινόλες) (Lama-Munoz et al., 2020; Markhali et al., 2020). Τα υπολείμματα από την παραγωγή του ελαιόλαδου έχουν αυξημένο οργανικό φορτίο, επειδή περιέχουν σχεδόν το 98% της ποσότητας των φαινολών των αρχικών πρώτων υλών και κατά συνέπεια παρουσιάζουν αυξημένη περιβαλλοντική τοξικότητα (Campos et al., 2020; Dinc & Yel, 2020; Haddad et al., 2021; Miklavcic-Visnjavec et al., 2021; Pardo et al., 2017; Souilem et al., 2017). Η σύσταση των ελαιοκομικών υπολειμμάτων ποικίλλει και εξαρτάται από την ποικιλία και την ηλικία των δέντρων, από τις καλλιεργητικές και κλιματικές συνθήκες ανάπτυξης των δέντρων, από το σύστημα αποθήκευσης και από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή του ελαιόλαδου (Dinc & Yel, 2020; El-Bassi et al., 2020; 2020; Pardo et al., 2017). Από την παραγωγική διαδικασία προκύπτουν, για κάθε τόνο επεξεργασμένων ελαιοκάρπων, 350 κιλά ελαιοζύμης και 900 λίτρα κατσίγαρου, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιβαλλοντική σπουδαιότητα, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης σε διάφορα οργανικά και ανόργανα συστατικά (λιπίδια, πολυφαινόλες, αλκοόλες, οργανικά οξέα, αζωτούχες ενώσεις, φώσφορο κ.α.) και χρήζουν άμεσης επεξεργασίας (Mechnou et al., 2021).



Εικόνα 4.1.2: Ελαιοκομικά απόβλητα από την παραγωγή ελαιόλαδου (κατσίγαρος) (πηγή: Garcia-Martin, 2020).

Το στερεό πολτώδες υπόλειμμα παράγεται και στις τρεις παραγωγικές διαδικασίες, ενώ τα υγρά ελαιουργικά απόβλητα κυρίως από τις μεθόδους της μηχανικής σύνθλιψης των ελαιοκαρπών και από το σύστημα τριπλής φυγοκέντρισης, γιατί στο σύστημα διπλής φυγοκέντρισης δεν χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες νερού (Miklavcic-Visnjavec et al, 2021; Negro et al., 2017).

Πίνακας 4.1.1: Χαρακτηριστικά της σύστασης διαφόρων ελαιουργικών υπολειμμάτων (πηγή: Bartoli et al., 2020; Garcia-Martin et al., 2020; Lama-Munoz et al., 2020; Sagani et al., 2019; Zabaniotou et al., 2015)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
κλαδέματα	40.2		28.1	1.0	43.1	5.9	49.8	1.2	0.0	(Bartoli et al., 2020)
	36.6	19.7	20.8		44.6	6.7	47.9	0.8	0.0	(Garcia-Martin et al., 2020)
	30.3	17.9	24.1							
	39.1	25.7	14.3							
	36.4	21.5	17.1							
	36.5	20.8	21.3							
					46.1	6.4	47.2	0.4	0.0	
				3.95	43.03	6.70	45.74	0.42	0.16	(Sagani et al., 2019)
			2.23	48.77	5.98	44.55	0.59	-	(Zabaniotou et al., 2015)	
Πυρήνας ελιάς	29.9	28.1	27.7							(Garcia-Martin et al., 2020)
	36.4	26.8	26.0							
	27.1	32.2	40.4							
				1.33	50.1	5.9	42.0	0.6	0.02	
				0.78	51.2	6.0	41.9	0.15	0.02	
				1.90	48.6	5.7	44.1	1.6	0.05	
			2.30	49.89	6.32	43.79	0.92	0.07	(Zabaniotou et al., 2015)	
φύλλα	8.52	7.44	15.34	4.75						(Lama Munoz et al., 2021)
	8.42	7.63	16.06	5.47						
	6.98	5.69	16.08	5.07						
ελαιοζύμη				3.49	49.83	6.18	39.9	0.50	0.10	(Sagani et al., 2019)
κατσιγάρος				3.70	44.82	5.08	49.18	0.92	-	(Zabaniotou et al., 2015)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Από τα στοιχεία του πίνακα 4.1.1 βλέπουμε ότι από τα ελαιοκομικά παραπροϊόντα, μεγάλες ποσότητες λιγνίνης και κυτταρίνης έχουμε τόσο στο κουκούτσι της ελιάς, όσο και στα υπολείμματα από τα κλαδέματα, που παρουσιάζουν αντίστοιχα αυξημένη

περιεκτικότητα σε άνθρακα (κυμαινόμενη από 43 έως 52%), καθώς και σε O (μεταξύ 40 με 50 %), ενώ η τέφρα κυμαίνεται από 1 ως 5 % περίπου. Στους πίνακες 4.1.2 και 4.1.3 παρουσιάζονται στοιχεία για βιοεξανθρακώματα από ελαιοκομικά παραπροϊόντα υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η ποσότητα βιοεξανθρακώματος και η περιεκτικότητα σε πτητικές ενώσεις, ενώ αυξάνεται η ικανότητα κατακράτησης υγρασίας, ο ολικός τροποποιημένος C και η σχηματιζόμενη τέφρα. Το pH γενικώς είναι αλκαλικό και αυξάνεται, παρουσιάζοντας μια αρχική άνοδο και μετέπειτα μια μείωση, στην πυρόλυση ελαιοπυρήνα, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 30°C/min και χρόνο παραμονής μία ώρα, ενώ με τις ίδιες συνθήκες πυρόλυσης σε υπολείμματα κλαδέματος ελιάς, παρατηρείται μια πτώση της τιμής του pH από τους 400 στους 500°C, ενώ μετά πάλι αυξάνεται. Στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος από κλαδιά ελιάς, σε παρόμοιες θερμοκρασίες, αλλά με μικρότερο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας (10°C/min) και με μικρότερο χρόνο παραμονής (30 λεπτά), τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν μείωση της παραγωγής με την άνοδο της θερμοκρασίας, συνεχή αυξητική τάση στη τιμή του pH, αύξηση του τροποποιημένου άνθρακα και της σχηματιζόμενης τέφρας. Στη στοιχειομετρική ανάλυση έχουμε συνεχόμενη αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ έχουμε μείωση της περιεκτικότητας σε H και N. Η περιεκτικότητα σε O παρουσιάζει αρχικά μια μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας (με συνθήκες ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας 30°C/min και χρόνο παραμονής 1 ώρα) και στη συνέχεια μια αύξηση, όταν χρησιμοποιείται για παραγωγή biochar ελαιοζύμη, ενώ στις ίδιες συνθήκες με βιομάζα κλαδέματα έχουμε συνεχή αύξηση της ποσότητας οξυγόνου. Σε διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης, με βιομάζα υπολείμματα κλαδιών και σε θερμοκρασίες 450, 550 και 650°C/min (με μεταβολή 10°C/min και για μισή ώρα παραμονής στην τελική θερμοκρασία) έχουμε συνεχή αύξηση της ποσότητας άνθρακα και συνεχή μείωση στις ποσότητες του H, του N και του O. Τα βιοεξανθρακώματα περιέχουν στα μόριά τους και ποσότητες άλλων ιχνοστοιχείων και μετάλλων Mg, P, K και Ca, των οποίων οι τιμές αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις είναι αρκετά σημαντικές, όπως στα biochar που σχηματίζονται από πυρηνόξυλο σε θερμοκρασίες 450, 550 και 650°C (με ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας 10°C/min και μισή ώρα παραμονής), όπου έχουμε ποσότητες όπως 47,5g/kg για το K και 42,5g/kg για το Ca (στους 550°C).

Πίνακας 4.1.2: Παραγωγή biochar από διάφορα ελαιοκομικά παραπροϊόντα και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πηγές: Campos et al., 2020; Delgado-Moreno et al., 2021; El-Bassi et al., 2021; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες							αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (%)	EC (ds/m)	
ελαιοζύμη	400	N ₂	30°C/min	1	35.0	7.2	28	51.9	1.4	46.7	93.8		(Campos et al., 2020)
	500				31.0	8.5	30	50.4	0.8	48.8	94.1		
	600				29.7	8.3	70	47.1	0.9	52.0			
κλαδέματα	400				44.8	10.7	28	64.4	10.2	25.4	79.8		
	500				32.2	10.3	147	48.0	17.8	34.2	71.3		
	600				29.5	12.0	184	46.1	15.6	38.2			
κλαδέματα	450	N ₂	10°C/min	1/2	34.7	7.9			10.5	48.9			Sfakiotakis and Vamvuka, 2018)
	550				30.2	8.1			11.0	57.2			
	650				27.3	9.4			12.9	62.5			
Σπόρος ελιάς	450				38.6	10.2			24.6	43.8			
	550				34.4	10.3			26.2	50.5			
	650				31.1	10.3			26.8	58.1			
Πυρήνας	300	N ₂	3°C/min	1	34.8	7.3				81.3	48.4	0.3	(Delgado-Moreno et al., 2021)
	500				23.8	7.6				89.6	67.3	0.2	
κλαδέματα	300				34.0	9.6				73.9	67.3	0.6	
	500				26.0	10.4				78.3	67.8	1.5	
OMSW	500	N ₂	10°C/min	2	40.5	9.5			45.0	65.0			(El-Bassi et al., 2021)
IOMSW	500				36.0	8.8			48.0	63.0			

(OMSW: στερεά απόβλητα ελαιοκομείου, IOMSW: αναμειγμένα στερεά με υγρά απόβλητα ελαιοκομείου) (Ig: inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Πίνακας 4.1.3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από διάφορα ελαιοκομικά υπολείμματα (πηγή: Campos et al., 2020; Delgado-Moreno et al., 2021; El-Bassi et al., 2021; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)

Βιομάζα	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (g/kg)									Αναλογία ατόμων			αναφορά	
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N		
Ελαιοζύμη	400	30°C/min	1	775	42.2	0.7	165.8						0.7	0.16	237	(Campos et al., 2020)	
	500			838	35.1	0.0	114.9							0.5	1.10		233
	600			818	29.4	1.0	139.8							0.4	0.13		264
κλαδέματα	400			670	51.5	0.9	163.3							0.9	0.18		52
	500			605	25.6	1.0	175.8							0.5	0.22		38
	600			627	19.3	1.3	182.9							0.4	0.22		45
				Στοιχειακή ανάλυση (%)					Στοιχειακή ανάλυση (g/kg)								
κλαδέματα	450	10°C/min	1/2	70.6	3.0	0.9	15.1		2.4	3.7	17.4	17.1	0.25	0.160		(Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)	
	550			75.3	2.5	0.8	10.5		1.8	4.1	17.6	22.7	0.20	0.105			
	650			77.7	1.4	0.6	8.4		2.2	6.0	15.0	25.0	0.11	0.081			
πυρήνας	450			62.0	3.2	2.1	7.8		5.5	5.7	63.6	37.7	0.31	0.094			
	550			62.2	2.3	1.9	7.1		10.5	12.1	47.5	42.9	0.22	0.086			
	650			62.5	1.4	1.4	7.6		9.5	11.7	34.6	54.1	0.13	0.091			
κουκούτσι	300	3°C/min	1						0.23	0.13	2.61	2.09			(Delgado-Moreno et al., 2021)		
	500								0.28	0.14	3.19	2.43					
κλαδέματα	300			1.68	1.05	5.24	37.40										
	500			1.97	1.22	6.32	43.41										
OMSW	500	10°C/min	2	63.83	2.54	0.98	8.06	0.07							(El-Bassi et al., 2021)		
IOMSW	500			71.08	2.44	0.71	4.91	0.04									

(OMSW: στερεά απόβλητα ελαιοκομείου, IOMSW: αναμειγμένα στερεά με υγρά απόβλητα ελαιοκομείου) (Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

4.2 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα αμπελιού

Μία από τις βασικές καλλιέργειες της χώρας μας που είναι συνυφασμένη με τον αγροτικό μας τομέα είναι η αμπελοκαλλιέργεια λόγω του κλίματος και της γεωμορφολογίας. Σε αρκετές περιοχές της Ελλάδας, παραθαλάσσιες και ημιορεινές καλλιεργούνται διάφορες ποικιλίες σταφυλιών επιτραπέζιες, οινοποιήσιμες, καθώς και για την παραγωγή σταφίδας. Από την εκμετάλλευση των αμπελιών προκύπτει ένας αριθμός παραπροϊόντων, μεταξύ των οποίων στερεά υπολείμματα από τα κλαδέματα, καθώς και διάφορα υλικά που προκύπτουν ως προϊόν της οινοπαραγωγής (κουκούτσια, στέμφυλα και πολτός) (Sfakiotakis & Vamvuka, 2018). Κατά την οινοποίηση από ένα κιλό σταφυλιών παράγεται 70% κρασί και 30% αποβλήτων, που χαρακτηρίζονται ως κατακάθια (Chowdhary et al., 2021; Zabaniotou et al., 2018). Τα κατακάθια είναι υγρής φύσης (με περιεχόμενο υγρασίας 60%) και περιλαμβάνουν ένα πολτώδες μείγμα από τα στέμφυλα (3%), τους σπόρους (4.5%) και φλοιούς από τις ράγες (19.5%) (Khiari & Jeguirim, 2018), ενώ περιέχουν ένα σημαντικό αριθμό από οργανικές ουσίες, όπως πολυφαινόλες, ανθοκυανίνες, διάφορα βιοπολυμερή (φλαβονοειδή και πολυσακχαρίτες), οξέα, ταννίνες κ.α. (Chowdhary et al., 2021; Dwyer et al., 2014; El-Bassi et al., 2020; Jin et al., 2020; Khiari & Jeguirim, 2018; Sirohi et al., 2020; Zabaniotou et al., 2018). Τα είδη και οι ποσότητες των συστατικών των υπολειμμάτων στον πολτό εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως τα γενετικά και φυσικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας του αμπελιού, την ηλικία των πρέμων και τις καλλιεργητικές φροντίδες που υφίστανται (Chowdhary et al., 2021; Khiari & Jeguirim, 2018; Sirohi et al., 2020, Sfakiotakis & Vamvuka, 2018).



Εικόνα 4.2.1: Υπολείμματα αμπελιού (πηγές: A: <https://vuthisa.com/2016/04/19/biochar-production-from-vineyard-grape-waste/>, B: <https://www.feedipedia.org/node/512>, C: <https://materiom.org/ingredient/50>)

Η περιεκτικότητά τους σε αυτές τις ουσίες τα χαρακτηρίζει από αυξημένης περιβαλλοντικής σπουδαιότητας, για αυτό καθίσταται αναγκαία η επεξεργασία τους (Khiari & Jeguirim, 2018). Στον πίνακα 4.2.1 παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία για την σύσταση διάφορων παραπροϊόντων, όπως και τα ποσοστιαία χαρακτηριστικά του παραγόμενου ιζήματος, που προκύπτει από την διαδικασία παραγωγής κρασιού.

Πίνακας 4.2.1: Ποσοτική σύσταση υπολειμμάτων από την καλλιέργεια αμπελιού (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Dwyer et al., 2014; Khiari & Jeguirim, 2018; Mendes et al., 2020; Sirohi et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)

Είδος βιομάζας	Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)								Αναφορά
	C	H	N	S	O	Cl	FC	τέφρα	
Βλαστοί	46.4	6.2	0.9	0.06	43.5	0.01	16.5	2.6	(Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)
Φλοιοί	49.2	6.6	2.5	0.45	26.5	0.01	27.0	3.6	
Σπόροι	53.6	1.7	6.8						(Acena-Heras et al., 2019)
Στέμφυλα	42.2	3.5	3.0	0.3	37.7		31.1	13.3	(Khiari & Jeguirim, 2018)
Κομμάτια ξύλου	41.6	4.9	1.2	0.2	43.5		21.2	8.7	(Mendes et al., 2020)
Χημική σύσταση του ιζήματος από την οινοποίηση (στέμφυλα, φλούδια, σπόροι)							Ποσοστό (%)		Αναφορά
Περιεκτικότητα σε υγρασία (g/100g)							3.33 – 7.55		(Sirohi et al., 2020)
Τέφρα (g/100g)							3.25 – 5.07		
Ολικά λιπίδια (g/100g)							8.16 – 11.09		
Πρωτεΐνη (g/100g)							8.49 – 10.32		
Πηκτίνη (g/100g)							3.68 – 29.20		
Ολικά σάκχαρα (g/100g)							15 -33		
Κατεχίνες (mg/100g)							150.16		
Ολικές φαινόλες (mg GAE/100g)							0.68 -0.75		
Ανθοκυανίνες (mg/100g)							84.4 – 131		
Ολικές διατροφικές ίνες (g/100g)							19 – 38		

Οι σπόροι του σταφυλιού χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα και άζωτο, ενώ τα στέμφυλα έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε C και O, αλλά έχουν μεγάλη σε τέφρα. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι το κατακάθι της οινοποιητικής παραγωγής επεξεργάζεται αρχικώς για την παραλαβή και αξιοποίηση ορισμένων πολύτιμων συστατικών που περιέχουν, όπως οι ανθοκυανίνες, οι κατεχίνες κ.α., για την παραγωγή διάφορων προϊόντων και μετέπειτα αξιοποιούνται για την παρασκευή biochar με πυρόλυση, αφού πρώτα μειωθεί η περιεχόμενη υγρασία του.

Στους πίνακες 4.2.2 και 4.2.3 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά biochar παραγόμενων από διάφορα υπολείμματα αμπέλου.

Πίνακας 4.2.2: Παραγωγή biochar από διάφορα υπολείμματα αμπελιού και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Jin et al., 2020; Mendes et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018; Vamvuka et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (%)	BET surface area (m ² /g)	EC (ds/m)	
Βλαστοί	450	N ₂	10°C/min	1/2	30.8	9.4		28.2	9.7	62.0		2.0		(Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)
	550				29.3	9.5		24.6	11.0	64.3		6.7		
	650				26.7	9.5		17.2	11.4	71.3		13.9		
Φλοιοί	450				42.3	9.6		33.8	30.0	36.2		0.4		
	550				40.5	9.7		30.9	30.4	38.6		0.9		
	650				35.4	9.8		20.9	31.6	47.4		1.4		
σπόροι	400	N ₂	10°C/min	1		7.0						40.0	(Acena-Heras et al., 2019)	
Grape pomace	300	N ₂	10°C/min	2	55.1	9.33			11.0			1.03		(Jin et al., 2020)
	500				33.2	9.57			25.7		3.35			
	700				31.8	10.0			26.5		4.10			
Κομμάτια ξύλου	500			2		7.4	4.0	19.3	16.8	64.0			(Mendes et al., 2020)	
Φλοιοί	500	N ₂	10°C/min	1/2		9.7	1.1	30.9	30.4	38.7	56.2	0.9	15.3	(Vamvuka et al., 2020)

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Τα βιοεξανθρακώματα αμπελιού παρουσιάζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά που χαρακτηρίζει τα biochar, δηλαδή μείωση της παραγωγής και των πτητικών ενώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλες τις συνθήκες πυρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα έχουμε αύξηση του pH, της τέφρας, του τροποποιημένου άνθρακα και της ειδικής επιφάνειας. Ειδικότερα τα βιοεξανθρακώματα από φλοιούς έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα (γύρω στο 30%), ενώ έχουν και πολύ μεγάλο pH (κοντά στο 10), ενώ η μεγαλύτερη παραγωγή σε biochar (55.1%) παρατηρείται σε βιομάζα ιζήματος σταφυλιών (grape pomace), σε συνθήκες αργής πυρόλυσης, στους 300°C, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας

10°C/min και χρόνο παραμονής του υλικού στην τελική θερμοκρασία τις 2 ώρες. Την πιο χαμηλή τιμή pH έχει το biochar από σπόρους σταφυλιού (με τιμή 7) στους 400°C (με ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας 10°C/min και χρόνο παραμονής τη μία ώρα).

Πίνακας 4.2.3: Στοιχειακή ανάλυση βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα αμπέλου, σε διάφορες συνθήκες πυρόλυσης (πηγές: Acena-Heras et al., 2019; Mendes et al., 2020; Sfakiotakis & Vamvuka, 2018; Vamvuka et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση								Αναλογία ατόμων			Αναφορά	
				(%)					(g/kg)							
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}		C/N
Βλαστοί	450	10°C/min	1/2	69.5	3.2	1.7	15.8		3.7	3.1	15.4	14.6	0.28	0.171		(Sfakiotakis & Vamvuka, 2018)
	550			72.4	2.4	1.4	12.7		5.9	3.7	18.0	17.2	0.20	0.132		
	650			75.3	1.5	1.4	10.3		5.0	4.6	18.2	18.9	0.12	0.103		
φλοιοί	450			53.9	2.5	3.3	10.0		5.6	7.2	82.3	37.1	0.28	0.139		
	550			56.2	1.8	3.1	8.1		5.8	12.7	85.1	36.6	0.19	0.108		
	650			57.3	1.2	2.9	6.6		7.4	13.0	76.8	46.6	0.13	0.086		
σπόροι	400	10°C/min	1	66	3.81	3.16			0.257		0.78	1.27	0.69		21	(Acena-Heras et al., 2019)
Κομμάτια ξύλου	550		2	70.4	2.3	0.9	9.6	0.0					0.40	0.10	88	(Mendes et al., 2020)
Φλοιοί	500	10°C/min	½	56.2	1.8	3.1	8.1	0.4					0.38	0.11	21.1	(Vamvuka et al., 2020)

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Σε όλες τις συνθήκες έχουμε αύξηση της περιεκτικότητας σε C και μείωση των ποσοτήτων H, N, και O. Η μεγαλύτερη ποσότητα C παρατηρείται σε βλαστούς σταφυλιού (75.3%), σε τελική θερμοκρασία πυρόλυσης τους 650°C, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min και χρόνο παραμονής τα 30 λεπτά, καθώς και σε κομμάτια ξύλου στους 550°C και χρόνο παραμονής τις 2 ώρες. Τα παραγόμενα biochar περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε στοιχεία (Mg, P, K και Ca), εκ των οποίων σημαντικές είναι οι ποσότητες στο biochar από φλοιούς σταφυλιού στους 650°C (ρυθμός αύξησης: 10°C/min, χρόνος παραμονής: 30min) που περιέχουν 7,4g/kg Mg, 13,0g/kg P, 76,8g/kg K και 46,6g/kg Ca.

4.3 Βιοεξανθράκωμα από διάφορα Αγρωστώδη

Στη χώρα μας καλλιεργούνται διάφορα είδη Αγρωστωδών ποικιλιών, μεταξύ των οποίων σημαντικό ρόλο στην αγροτική οικονομία της χώρας μας κατέχουν το ρύζι, το σιτάρι, το κριθάρι, η βρώμη, η σίκαλη και το καλαμπόκι. Στη συνέχεια παρουσιάζονται βιοεξανθρακώματα από παραπροϊόντα των κυριότερων αγρωστωδών, τόσο από ποσοτικής άποψης, όσο και από ερευνητικής άποψης, λόγω της πληθώρας των ερευνών που έχουν γίνει με αυτά και τα οποία είναι τα παραπροϊόντα του ρυζιού, του σιταριού και του καλαμποκιού.

4.3.1 Βιοεξανθράκωμα από παραπροϊόντα ρυζιού (*Oryza sativa* L.)

Το ρύζι παίζει έναν από τους σημαντικότερους ρόλους στις διατροφικές συνήθειες του ανθρώπου παγκοσμίως, με μια παραγωγή που φτάνει στους 750.000.000 τόννους παγκοσμίως, ενώ στη χώρα μας εκτιμάται στους 240.000 τόννους τον χρόνο (Vaskalis et al., 2019). Η καλλιέργειά του, λόγω του υδροχαρούς χαρακτήρα του, γίνεται κατά κύριο λόγο σε περιοχές γειτνιάζουσες σε ποτάμια, όπως στη Βόρεια Ελλάδα και στο δέλτα του Αζιού (Vaskalis et al., 2019), ενώ είναι ιδιαίτερα απαιτητικό σε αυξημένες ποσότητες αζώτου, κάτι που συνδράμει στην αυξημένη χρήση χημικών λιπασμάτων (Ullah et al., 2021). Σε αρκετές περιπτώσεις η υπερλίπανση των ορυζώνων με χημικά λιπάσματα έχει ως συνέπεια την έκπλυση νιτρικών στα βαθύτερα στρώματα, ρυπαίνοντας έτσι τα υπόγεια ύδατα, καθώς και στην αεριοποίηση της αμμωνίας και στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, συμβάλλοντας αρνητικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Ullah et al., 2021).



Εικόνα 4.3.1.1: Φλοιός και άχυρα ρυζιού (πηγές: A: <https://www.natureloc.com/products/rice-husk-umi>, B: <http://hanshatradecom.com/wp-content/uploads/2015/10/12-2-rice-husk-2.jpg>, Γ: Hoon et al., 2012)

Τα παραπροϊόντα από τη καλλιέργεια ρυζιού συνίστανται στα υπολείμματα και στα ξερά στελέχη που απομένουν στο χωράφι μετά τη συγκομιδή (Van Hung et al., 2020), ενώ από την περαιτέρω βιομηχανική επεξεργασία του σπόρου προκύπτουν ο φλοιός

και το πίτουρο του ρυζιού (Kadoglidou et al., 2019; Pode, 2016). Η διαχείριση αυτών των παραπροϊόντων γίνεται κατά κύριο λόγο είτε με την άμεση καύση των καλαμιών στο χωράφι, είτε με την χρησιμοποίησή τους, τόσο των στελεχών, όσο και του φλοιού, ως ζωοτροφή (Kadoglidou et al., 2019), καθώς και στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του ρυζιού για την παραγωγή ενέργειας (Pode, 2016; Vaskalis et al., 2019). Είναι υλικά πλούσια σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, ενώ περιέχουν και μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων του πυριτίου (Kadoglidou et al., 2019; Pode, 2016; Vaskalis et al., 2019). Στον πίνακα 4.3.1.1 βλέπουμε τη ποσοτική και ποιοτική σύσταση διάφορων παραπροϊόντων ρυζιού.

Πίνακας 4.3.1.1: Ποσοστιαία ανάλυση βιομάζας από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Feng et al., 2021; Gan et al., 2021; Haque et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Pode, 2016; Sahoo et al., 2021; Van Hung et al., 2021; Yang et al., 2021; Zhang et al., 2021c)

υλικό	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Φλοιός				13.0	38.4	5.27	43.08	0.31		(Campos et al., 2020)
Φλοιός				4.73	37.00			0.43		(Manolikaki et al., 2016)
Φλοιός	35-40	15-20	20-25							(Pode, 2016)
Άχυρο				11.6	40.30	5.53	53.10	1.07	-	(Sahoo et al., 2021)
				14.11	47.50	6.55	44.88	1.07	-	
Άχυρο	28.03	9.31	20.24	26.12						(Feng et al., 2021)
Άχυρο	38.0	25.0	12.0	13.26-22.70	33.70-44.40	3.91-7.40	36.26-47.07	0.71-1.71	0.03-0.58	(Van Hung et al., 2021)
Άχυρο					37,79	5.13		1.09	0.11	(Yang et al., 2021)
Φλοιός	34.0	28.0	18.0							(Zhang et al., 2021c)
Άχυρο	32.0	22.0	22.0							
Άχυρο	29.0-35.0	12.0-29.0	17.0-19.0							(Haque et al., 2020)
Άχυρο	62.1	20.5	14.7	7.2	40.7	6.2	51.1	2.0		(Gan et al., 2021)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=Ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As= τέφρα)

Ο φλοιός ρυζιού περιέχει κατά μέσο όρο 35.75, 22.75 και 20.25 % σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη αντίστοιχα, ενώ το άχυρο ρυζιού έχει 37.35, 26.5 και 17.49 %, αντίστοιχα. Τα παραπροϊόντα ρυζιού έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε O και τέφρα, με μέσο όρο 43.08 και 8.86 για τον φλοιό και 47.68 και 15.4 για το άχυρο, αντίστοιχα.

Πίνακας 4.3.1.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Wu et al., 2012; Yang et al., 2021)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά	
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (g/kg)	Total pore volume (cm ³ /g)	BET surface area (m ² /g)		
Φλοιός ρυζιού	350	N ₂	30°C/min	½	94.4	5.1	90	83.4	14.5	2.1				(Campos et al., 2020)	
	400			4	41.8	9.6	449	45.8	31.8	22.4					
	500			4	37.7	10.3	450	52.2	35.7	12.1					
	600			4	38.0	11.4	468	40.6	38.5	20.9					
Φλοιός ρυζιού	300	N ₂	6°C/min	1		7.50			63.54					(Manolikaki et al., 2016)	
	500					7.60		91.25							
Άχυρο ρυζιού	250		10°C/min	2	65.44	7.64					417.79	0.012	1.135	(Yang et al., 2021)	
	450				34.57	10.63					518.93	0.038	7.658		
	650				8.76	11.15					394.15	0.100	14.326		
Άχυρο ρυζιού	300	N ₂	5°C/min	2	50.1	9.31		38.4	25.4	36.2				(Wu et al., 2012)	
	400					42.3	9.58		25.8	27.6	46.6				
	600					35.1	10.91		13.2	28.4	58.3				

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Στον πίνακα 4.3.1.2 παρουσιάζονται φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από φλοιό και άχυρο ρυζιού, ενώ στον πίνακα 4.3.1.3 η συστατική ανάλυση διαφόρων biochar σε διάφορες συνθήκες πυρόλυσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενώ το pH γίνεται αλκαλικό. Χαρακτηριστικά σε πυρόλυση φλοιού ρυζιού στους 350°C και με χρόνο παραμονής στη τελική θερμοκρασία τη μισή ώρα, η απόδοση φτάνει στο 94.4 %, ενώ εμφανίζει pH 5,6. Σε αντίθετη περίπτωση, σε πυρόλυση στους 600°C, με ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας τους 30°C/min και παραμονή για 4 ώρες, η τελική απόδοση είναι 38%, ενώ το biochar έχει H 11,4. Με την αύξηση

της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχουμε αύξηση τους πορώδους και της συνολικής επιφανειακής περιοχής, όπως στην περίπτωση του biochar από άχυρο ρυζιού, που στους 650°C πυρόλυσης, με αύξηση 10°C/min και παραμονή για 2 ώρες η περιοχή ειδική επιφάνεια είναι 14,326m²/g.

Πίνακας 4.3.1.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση επί ξηρής μάζας βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα ρυζιού (πηγές: Campos et al., 2020; Manolikaki et al., 2016; Wu et al., 2012; Yang et al., 2021)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (g/kg)								Ανάλυση ατόμων			Αναφορά		
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}		C/N	
Φλοιός	350	30°C/min	½	397	51.2	2.6	403.7						1.5	0.76	153	(Campos et al., 2020)	
	400		4	511	26.3	5.1	139.7						0.6	0.21	100		
	500		4	522	12.8	5.7	103.1						0.3	0.15	91		
	600		4	527	6.2	4.6	77.5						0.1	0.11	114		
				(%)				(g/kg)									
Άχυρο	250	10°C/min	2	45.07	4.62	0.86		0.28		1.16	18.78		1.23	0.32		(Yang et al., 2021)	
	450			50.44	2.75	0.83		0.27		2.01	38.75		0.65	0.28			
	650			39.75	1.73	0.71		0.36		3.94	54.16		0.52	0.37			
Φλοιός	300	6°C/min	1	44.00		2.00			0.65	1.80	14.51	0.04				(Manolikaki et al., 2016)	
	500			35.70		0.88			1.09	3.48	20.54	0.07					
Άχυρο	300	5°C/min	2	72.5	5.13	1.76	20.7						0.85	0.21		(Wu et al., 2012)	
	400			77.0	3.99	1.80	17.2							0.62	0.17		
	600			83.6	2.46	1.40	12.5							0.35	0.11		

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Η ποσότητα του C αυξάνεται με την θερμοκρασία, με μεγάλες τιμές για το άχυρο ρυζιού στους 300, 400 και 600°C (ρυθμός αύξησης: 5°C/min, χρόνος παραμονής: 2 ώρες) που είναι 72.5, 77.0 και 83.6 αντίστοιχα. Τα biochar ρυζιού έχουν ποσότητες σε Mg, P, K και Ca, που αυξάνονται με την θερμοκρασία, όπως τα biochar από άχυρο στους 250, 450 και 650°C που έχουν K αντίστοιχα 18.78, 38.75 και 54.16g/kg.

4.3.2 Βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από υπολείμματα σιταριού (*Triticum spp.*)

Το σιτάρι, μαζί με το ρύζι, αποτελούν δύο από τις σημαντικότερες καλλιέργειες στο κόσμο, καθώς συνιστούν στο 50% της παγκόσμιας παραγωγής δημητριακών (Arvanitoyannis & Tserkezou, 2008). Στη χώρα μας η καλλιέργεια των δημητριακών την περίοδο 2012-2013 αναλογούσε σε 4.532.100 τόννους, ενώ η παραγωγή για το σιτάρι ανερχόταν σε 1.585.600 τόννους (Vlyssides et al., 2015). Κατά την παραγωγή του σιταριού, όπως και των υπολοίπων δημητριακών, τα κυριότερα αγροτικά παραπροϊόντα που προκύπτουν είναι τα στερεά υπολείμματα (στελέχη, άχυρο) που απομένουν στους αγρούς, μετά το πέρας της συγκομιδής, καθώς και υπολείμματα που προκύπτουν κατά τη βιομηχανική επεξεργασία τους, στα οποία περιλαμβάνονται στερεά (φλοιός, άχυρο) και υγρά απόβλητα των διαδικασιών (Arvanitoyannis & Tserkezou, 2008). Κυριότερα παραπροϊόντα, που χρήζουν άμεσης διαχείρισης, είναι τα στερεά απομεινάρια στους αγρούς, που συνήθως είτε καίγονται, δημιουργώντας προβλήματα στην ατμόσφαιρα, είτε αφήνονται να αποσυντεθούν στον αγρό, με αργό ρυθμό ή χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ζώων (Abbas et al., 2021; Maragkaki et al., 2016; Sahoo et al., 2021; Vlyssides et al., 2015).



Εικόνα 4.3.2.1: Υπολείμματα σιταριού (πηγές: A: <http://balespress.com/wp-content/uploads/2013/05/Graphic2-930x375.jpg> , B: <https://www.indiamart.com>)

Στην χώρα μας τα υπολείμματα από την παραγωγή του σιταριού για την περίοδο 2012-2013 ανερχόταν σε 1.675.080 τόννους (Vlyssides et al., 2015). Η αξιοποίηση των στερεών υπολειμμάτων της καλλιέργειας του σιταριού για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος είναι μια πρακτική που εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω και των χαρακτηριστικών της σύστασής τους, που παρουσιάζεται στον πίνακα 4.3.2.1.

Πίνακας 4.3.2.1: Χημική σύσταση και ποσοτική ανάλυση της βιομάζας υπολειμμάτων σιταριού (πηγές: Duan et al., 2020; Haque et al., 2020; Sahoo et al., 2021; Wang et al., 2021a; Yang et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Άχυρο σιταριού				6.8	46.0	6.3		1.0	0.2	(Duan et al., 2020)
Άχυρο σιταριού	28.0-39.0	23.0-24.0	16.0-25.0							(Haque et al., 2020)
Άχυρο σιταριού				7.53	42.16	5.57	51.12	1.15		(Sahoo et al., 2021)
Άχυρο σιταριού	37.0-41.0	20.0-29.0	15.0-32.0	0.9	40.8	6.4	39.5	1.3	2.1	(Wang et al., 2021a)
Πίτουρο	16.40	33.39	5.25							(Yang et al., 2019)
Άχυρο	37.72	26.80	8.11							

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα παραπροϊόντα του σιταριού χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ενώ η βιομάζα τους αρκετό ποσοστό σε τέφρα, γύρω στο 7% και H, περίπου στο 6%. Στους πίνακες 4.3.2.2 και 4.3.3.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά για βιοεξανθρακώματα παραγόμενων από υπολείμματα σιταριού. Σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε μεγαλύτερη παραγωγή biochar, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξάνεται η ποσότητα της τέφρας, αυξάνεται το pH του biochar που πλησιάζει στο 10 (με εξαίρεση στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα το βιοεξανθράκωμα που παράγεται στους 200°C από άχυρο σιταριού, που εμφανίζει τιμή pH 5,4). Οι πτητικές ουσίες μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο φιξαρισμένος άνθρακας αυξάνει, καθώς και η ολική επιφανειακή περιοχή και η κατιονική εναλλακτική ικανότητα, που σε παραγόμενο biochar από άχυρο σιταριού στους 500°C έφτασε στα 146 cmol/kg, ενώ σε biochar στους 200°C είχε τιμή 32.1 cmol/kg.

Πίνακας 4.3.2.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα σιταριού (πηγές: Abbas et al., 2021; Duan et al., 2020; Lee et al., 2019; Palansooriya et al., 2019; Yang et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (%)	BET-N ₂ surface area (m ² /g)	CEC (cmol/kg)	
Άχυρο σιταριού	200				99.3	5.4		70.2	7.2	22.5	38.7	2.5	32.1	(Lee et al., 2019)
	300				52.5	8.7		31.3	14.7	53.2	59.8	3.5	87.2	
	400				29.8	10.2		17.6	18.0	63.7	62.9	33.2	95.5	
	500				26.8	10.2		11.1	16.2	72.1	68.9	182.0	146.0	
Άχυρο σιταριού	500					8.8	31.0		12.0		45.5		93.0	(Abbas et al., 2021)
Άχυρο σιταριού	450				30.0	9.93	44.0		13.8				390.0	(Duan et al., 2020)
Άχυρο σιταριού	350-550					10.40								(Palansooriya et al., 2019)
	350-550					10.35					46.72		21.70	
	450					10.40					46.80			
Πίτουρο σιταριού	600	N ₂		1 1/2	31.25	7.89						37.32		(Yang et al., 2019)
Άχυρο σιταριού	600	N ₂		1 1/2	34.21	8.58						72.22		

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Πίνακας 4.3.2.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα σιταριού (Duan et al., 2020; Palansooriya et al., 2019; Singh et al., 2018; Yang et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση									Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
				(%)					(g/kg)							
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
Άχυρο				43.2	5.0	0.61	39.4								70.82	(Singh et al., 2018)
Άχυρο	450			69.0	2.8	0.3	15.4	0.2	0.133		0.26	2.6			230.0	(Duan et al., 2020)
Άχυρο	350-550			46.70		0.59									79.15	(Palansooriya et al., 2019)
	350-550					0.59										
	450					0.59				0.08						
Πίτουρο	600	N ₂	1	71.69	2.47	4.59							0.034		15.62	(Yang et al., 2019)
Άχυρο	600		1/2	62.50	1.90	3.12							0.030		52.63	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Το βιοεξανθράκωμα από άχυρο σιταριού εμφανίζει μεγαλύτερη ποσότητα C με αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, ενώ η περιεκτικότητά τους σε διάφορα στοιχεία είναι αρκετά χαμηλή, όπως π.χ. το K που σε biochar από άχυρο σιταριού στους 450°C βρίσκεται σε ποσότητα 0,26g/kg.

4.3.3 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα καλαμποκιού (*Zea mays*)

Μια εξίσου σημαντική καλλιέργεια, από την οικογένεια των Αγρωστωδών, που καλλιεργείται στη χώρα μας και έχει σημαντικό οικονομικό και διατροφικό αποτύπωμα είναι το καλαμπόκι, το οποίο καλλιεργείται για την παραγωγή του σπόρου, καθώς και για την βιομηχανική επεξεργασία του για την παραγωγή καλαμποκέλαιου (Skoufogianni et al., 2019). Από το σύνολο των διαδικασιών προκύπτει ένας σημαντικός αριθμός ποσοτήτων παραπροϊόντων στερεής μορφής κυρίως, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται τα εναπομείναντα στερεά υπολείμματα στα χωράφια έπειτα από τη συγκομιδή (καλάμια, βλαστοί, φύλλα, κοτσάνια, άχυρα), καθώς και τα στερεά παράγωγα από την επεξεργασία των σπάδικων για την αφαίρεση των σπόρων (φύλλα, κοτσάνια, φλοιοί, γυμνοί σπάδικες) (Deshwal et al., 2021; Maragkaki et al., 2016; Miranda et al., 2021; Skoufogianni et al., 2019). Η κυριότερη πρακτική για τη διαχείριση αυτών των παραπροϊόντων είναι η ενσίρωσή τους και η μετατροπή τους σε μπάλες, με απώτερο σκοπό την διατροφή των ζώων (Hanajima, 2020; Konca & Tunc, 2020; Miranda et al., 2021; Vallejo et al., 2021). Σε αρκετές άλλες περιπτώσεις εφαρμόζεται το κάψιμο των υπολειμμάτων, ώστε να επιτευχθεί ο κατάλληλος χρόνος για την εκ νέου προετοιμασία του αγρού για την εγκατάσταση νέας καλλιέργειας (Deshwal et al., 2021; Fodah et al., 2020), έχοντας όμως σε σημαντικό βαθμό αρνητικά αποτελέσματα από τη δημιουργία ρυπογόνων αερίων, καθώς και η χρησιμοποίησή τους ως καύσιμη ύλη για την παραγωγή ενέργειας.



Εικόνα 4.3.3.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια του καλαμποκιού (κοτσάνια, άχυρο) (πηγές: A: <https://projects.directory/projects/LfpJvB3O/des>, B: Pandecha et al., 2015)

Στη χώρα μας οι ποσότητες υπολειμμάτων καλαμποκιού για την περίοδο 2012-2013 ανέρχονταν σε 1.362.300 τόννους (σπάδικες και άχυρο) (Vlyssides et al., 2015). Τα

υπολείμματα από τη καλλιέργεια του καλαμποκιού περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης και για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται εκτενώς για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης (Miranda et al., 2021; Vallejo et al., 2021). Στον πίνακα 4.3.3.1 παρουσιάζονται η χημική σύσταση και η ποσοστιαία ανάλυση αυτών των παραπροϊόντων, ενώ στους πίνακες 4.3.3.2 και 4.3.3.3 ορισμένα στοιχεία από την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από αυτά τα υλικά.

Πίνακας 4.3.3.1: Σύσταση και ποσοστιαία ανάλυση παραπροϊόντων από την καλλιέργεια του καλαμποκιού (πηγές: Amer et al., 2021; Fodah et al., 2020; Saffari et al., 2021; Miranda et al., 2021)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Φύλλα	32.1	18.1	11.9							(Amer et al., 2021)
κοτσάνι				6.16	44.47	6.19	47.88	0.97	0.48	(Fodah et al., 2020)
Ακατέργαστο καλαμπόκι					42.5	6.0		1.8		(Saffari et al., 2021)
Μίσχοι	36.43	26.45	27.33							(Miranda et al., 2021)
κοτσάνια	45	35	15							
Κοτσάνια (χωρίς φύλλα)				1.92	41.57	6.48	51.56	0.35	0.04	
Κοτσάνια (με φύλλα)				1.98	42.20	6.35	51.07	0.34	0.04	
Μίσχοι (με φύλλα)				4.41	41.44	6.37	51.58	0.54	0.07	
Υπολείμματα (κοτσάνια, μίσχοι, φύλλα)				9.68	39.98	5.87	53.57	0.50	0.08	

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα υπολείμματα καλαμποκιού έχουν μεγάλη ποσότητα σε κυτταρίνη, ενώ στην ποσοστιαία τους σύσταση περιλαμβάνουν αρκετή τέφρα, μεγάλη ποσότητα σε H (τιμές από 5.87 ως 6.48%), σε O (τιμές από 47.88 ως 53.57%), ενώ παρουσιάζουν και αρκετό θείο (τιμές από 0.04 ως 0.48). Στους πίνακες 4.3.3.2 και 4.3.3.3 αναφέρονται στοιχεία για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και την ποσοστιαία σύσταση biochars παρασκευαζόμενων από παραπροϊόντα καλαμποκιού.

Πίνακας 4.3.3.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα καλαμποκιού (πηγές: Jena et al., 2021; Mireles et al., 2019; Saffari et al., 2021; Wang et al., 2015)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (%)	BET surface area (m ² /g)	EC (ds/m)	
κοτσάνι	800	N ₂	20°C/min	2	38.78						85	463		(Jena et al., 2021)
Κοτσάνι (με Mg)					41.33					56	614			
Κοτσάνι καλαμποκιού	300	N ₂		1	37.0	8.16						1.4	0.284	(Mireles et al., 2019)
	450				25.0	8.38				1.1	0.327			
	600				21.0	8.72				3.6	0.457			
Ωμό καλαμπόκι	350		3°C/min	2	39.3	7.4					59.5		4.2	(Saffari et al., 2021)
	650				28.3	10.6				65.6		5.9		
Καλαμπόκι	300	N ₂	5°C/min	1	43.63	9.84			16.34			1	3.4	(Wang et al., 2015)
	450				32.61	10.47			22.28		4	5.37		
	600				29.54	11.37			27.16		70	5.09		

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Η απόδοση στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το pH παίρνει αλκαλικές τιμές, ενώ κατά την αργή πυρόλυση ωμού καλαμποκιού στους 350°C, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 3°C/min και παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 2 ώρες, το biochar είχε pH 7,4. Αναλόγως με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης τέφρας και της ολικής επιφανειακής περιοχής, όπως για παράδειγμα σε παραγόμενα biochars από καλαμπόκι στους 300, 450 και 600°C (ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: 5°C/min, χρόνος παραμονής: 1ώρα), η τέφρα έχει τιμές 16.34, 22.28 και 27.16%, ενώ η περιοχή επιφανείας έχει τιμές 1, 4 και 70m²/g.

Πίνακας 4.3.3.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα καλαμποκιού (πηγές: Jena et al., 2021; Mireles et al., 2019; Saffari et al., 2021; Wang et al., 2015; Zhuang et al., 2021)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (%)									Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
κοτσάνι	800	20°C/min	2	79.44	2.35	0.76										(Jena et al., 2021)
Κοτσάνι (με Mg)				61.94	1.25	2.29										
Κοτσάνι καλαμποκιού	300		1	79.97			20.03							0.18		(Mireles et al., 2019)
	450			84.43			14.73						0.13			
	600			87.33			11.14						0.09			
Ακατέργαστο καλαμπόκι	350			59.5	4.2	2.7							0.07		22.0	(Saffari et al., 2021)
	650			65.6	1.4	1.9							0.02		34.5	
Άχυρο καλαμποκιού	300		3	50.7	4.46	2.17	36.17							0.71		(Zhuang et al., 2021)
	500			54.49	2.73	2.22	31.96							0.59		
	700			60.21	1.66	1.56	27.87							0.46		
Καλαμπόκι	300	5°C/min	1	48.9	3.54	1.25	23.85						0.07	0.49	39.12	(Wang et al., 2015)
	450			53.81	3.11	1.22	18.58						0.06	0.35	44.11	
	600			62.9	1.98	1.28	16.17						0.03	0.26	49.14	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Τα βιοεξανθρακώματα καλαμποκιού παρουσιάζουν αύξηση σε C, ενώ οι ποσότητες H, N, και O μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (ρυθμός μεταβολής θερμοκρασίας και χρόνος παραμονής: σταθερά). Η ποσότητα C είναι μεγαλύτερη σε κοτσάνια από ότι σε άχυρο, το οποίο περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα H και O, που σταδιακά μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (στα χρησιμοποιηθέντα άρθρα δεν υπήρχε κάποια αναφορά για την περιεκτικότητα των βιοεξανθρακωμάτων σε άλλα στοιχεία, για αυτό εμφανίζονται χωρίς τιμές στον πίνακα).

4.4 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα βαμβακιού (*Gossypium hirsutum*)

Η καλλιέργεια του βαμβακιού στη χώρα μας παίζει σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του αγροτικού δυναμικού της, καταλαμβάνοντας ένα σημαντικό τμήμα της συνολικής καλλιεργούμενης έκτασης της χώρας μας, η οποία για το 2018 ανερχόταν στα 2.805,3 χιλιάδες στρέμματα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ). Η σημασία του βαμβακιού είναι πολύ μεγάλη από τα πανάρχαια χρόνια, γιατί σχετίζεται άμεσα με τη βασική ανάγκη του ανθρώπου για την ένδυσή του και την ασφαλή διαβίωσή του. Οι δραστηριότητες που σχετίζονται με την εκμετάλλευση της βαμβακοκαλλιέργειας διακρίνονται σε αυτές του αγρού και σε αυτές της βιομηχανικής επεξεργασίας του, για την παραγωγή των κλωστικών ινών και των υφαντών (Pellera & Gidarakos, 2018). Από αυτές τις δραστηριότητες προκύπτουν αρκετές σημαντικές ποσότητες παραπροϊόντων, χωρίς μεγάλη αξία, που όμως χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, λόγω της σύστασής τους (Al Afif et al., 2019). Κυριότερα παραπροϊόντα είναι τα στερεής φύσης υπολείμματα, τόσο στον αγρό, όσο και στις βιομηχανίες, στα οποία περιλαμβάνονται τα κοτσάνια, τα φύλλα, οι μίσχοι, κατάλοιπα από ίνες, υπολείμματα από τους καρπούς και τους σπόρους, καθώς και υγρά απόβλητα που παράγονται στη βιομηχανική επεξεργασία (Al Afif et al., 2019; Hamawand et al., 2016; Haque et al., 2021; Maragkaki et al., 2016). Η σύστασή τους και η ποιότητά τους καθορίζεται από ένα σύνολο παραμέτρων όπως η προέλευση και το είδος της ποικιλίας του βαμβακιού, οι καλλιεργητικές φροντίδες που εφαρμόστηκαν στη καλλιέργεια, οι μέθοδοι συγκομιδής και οι τεχνικές κλωστοποίησης (Haque et al., 2021).



Εικόνα 4.4.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια του βαμβακιού (πηγές: A: Al Afif et al., 2019, B: <https://www.feedipedia.org/node/744>)

Για την επεξεργασία τους χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές όπως η άφεςή τους και αποδόμησή τους επιτόπου στον αγρό, το παράχωμά τους με όργωμα στο χωράφι, καθώς και η επιτόπια καύση τους, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την παραγωγή ενέργειας, με την καύση τους (Al Afif et al., 2019; Haque et al., 2021; Maragkaki et al., 2016). Λόγω της σύστασης τους, αποφεύγεται η χρήση τους για τη σίτιση των ζώων, επειδή είναι δυσκολοχώνευτα στο εντερικό τους σύστημα (Haque et al., 2021). Στον πίνακα 4.4.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά της σύστασής τους από διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές.

Πίνακας 4.4.1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιομάζας από διάφορα υπολείμματα βαμβακιού (πηγές: Al Afif et al., 2019; Hamawand et al., 2016; Haque et al., 2020; Kumari & Singh, 2018; Nguyen et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Μίσχοι	58.5	14.4	21.4							(Al Afif et al., 2019)
κοτσάνια				5.51	47.05	5.35	40.77	0.65	0.21	
Υπολείμματα βαμβακιού	40.0	30.0	25.0							(Hamawand et al., 2016)
μίσχος				17.3	39.47	5.07	39.1	1.2	0.02	
Υπολείμματα από παραγωγή τζιν (φλοιός, ίνες, φύλλα, μίσχοι)	24.0-37.0	14.0-18.0	18.0-23.0							(Haque et al., 2020)
	25.0	10.0	26.0							
	25.0-33.0	7.0-16.0	20.0-25.0							
	40.0	15.0	20.0							
				16.68	39.59	5.26	36.38	2.09		
			23.5	38.8	4.7	n.s.	1.44			
Ίνες καρπού	80.0-95.0	5.0-20.0	0.0							(Kumari & Singh, 2018)
Στελέχη (μίσχοι)	45.5	30.1	18.2	2.52						(Nguyen et al., 2020)
	47.8	29.7	21.2	1.3						
	42.5	28.96	20.5	5.54						

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα παραπροϊόντα βαμβακιού έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε λιγνινοκυτταρίνη και ειδικότερα οι μίσχοι έχουν κατά μέσο όρο 48.6, 25.8 και 20.3% κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, ενώ τα υπολείμματα cotton gin 32.9, 16.5 και 22.8% αντίστοιχα. Επίσης οι ίνες του καρπού περιέχουν κυτταρίνη σε ποσοστά 80-95% και ημικυτταρίνη σε ποσοστό 5-20%. Τα παραπροϊόντα χαρακτηρίζονται από μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα, ενώ περιέχουν σημαντικά ποσοστά σε H (από 4.7 ως 5.35).

Πίνακας 4.4.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα βαμβακιού (πηγή: Al Wabel et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	TOC (%)	Total pore volume (cm ³ /g)	EC (ds/m)	
Μίσχοι	550					10.3			19.1					(Al Wabel et al., 2017)
Άχυρο	600								29.0			0.02		

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Τα παραπροϊόντα βαμβακιού δεν έχουν μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, ενώ ορισμένα στοιχεία για την πυρόλυση υπολειμμάτων βαμβακιού παρουσιάζονται στους πίνακες 4.4.2 και 4.4.3. Κατά την πυρόλυση μίσχων βαμβακιού στους 500°C, το παραγόμενο biochar έχει περιεχόμενο σε C 64.3%, ενώ κατά την παραγωγή biochar από άχυρο βαμβακιού, η περιεκτικότητα σε C είναι 74.8%.

Πίνακας 4.4.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα βαμβακιού (πηγές: Al Wabel et al., 2017; Speratti et al., 2018; Tan et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (%)									Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
Φλοιοί	400			54.8		3.1										(Speratti et al., 2018)
Μίσχοι				47.46	3.18	0.86	39.97	0.4								(Tan et al., 2017)
άχυρο				54.86	4.47	1.39	39.28									
Μίσχοι	550			64.3	3.4	1.5	11.0	0.7								(Al Wabel et al., 2017)
Άχυρο	600			74.8		0.69	17.6		0	0	4.08	1.17				

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

4.5 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα εσπεριδοειδών (*Citrus spp.*)

Μια επίσης σημαντική δενδρώδης καλλιέργεια με μεγάλη σημασία στην οικονομία της χώρας μας αποτελούν τα εσπεριδοειδή, που καλλιεργούνται σε περιοχές με ήπιο χειμώνα και περιλαμβάνουν κυρίως τα πορτοκάλια, τα λεμόνια και τα μανταρίνια. Κυριότερες περιοχές της χώρας μας για την καλλιέργεια των εσπεριδοειδών αποτελούν η Πελοπόννησος, η Κρήτη και η Ήπειρος, ενώ από τη συνολική παραγωγή ένα ποσοστό της τάξης του 20 με 30% χρησιμοποιείται σε βιομηχανικές επεξεργασίες για παραγωγή χυμών και άλλων προϊόντων (μαρμελάδες, σιρόπια, αποξηραμένα φρούτα κ.α.) (Ordoudi et al., 2018). Από την οικονομική εκμετάλλευση των εσπεριδοειδών προκύπτουν διάφορα παραπροϊόντα, στερεά και υγρά, που χαρακτηρίζονται από αυξημένο οργανικό φορτίο, λόγω της σύστασής τους και των χαρακτηριστικών τους, ενώ τα φλούδια των εσπεριδοειδών αποτελούν ένα ποσοστό της τάξης του 50% (Boukroufa et al., 2017; Jeong et al., 2021; Kundu et al., 2021; Sharma et al., 2017; Yek et al., 2020). Τα κυριότερα παραπροϊόντα στον αγρό είναι στερεής μορφής και σε αυτά περιλαμβάνονται κλαδιά, ξύλα και φύλλα από τις καλλιεργητικές φροντίδες, καθώς και πεσμένα φρούτα και υλικά που απομένουν στο έδαφος (Espinach et al., 2018). Ένα μεγάλο μέρος των φρούτων οδηγείται σε βιομηχανίες επεξεργασίας και παραγωγής χυμών, όπου κατά τις διαδικασίες προκύπτουν μεγάλες ποσότητες υγρών και στερεών υπολειμμάτων (Choi et al., 2015; Kundu et al., 2021; Sharma et al., 2017). Στα υγρά απόβλητα περιλαμβάνονται υγρά πλυσίματος των φρούτων, υγρά από τον καθαρισμό των χώρων και των μηχανημάτων, καθώς και κατάλοιπα των φυτικών χυμών, με τα αιθέρια έλαιά τους, ενώ στα στερεά παραπροϊόντα περιλαμβάνεται ένα πολτώδες υπόλειμμα που προκύπτει από τη σύνθλιψη των καρπών και αποτελείται από τα φλούδια, τους σπόρους και τμήματα μεμβρανών (Boukroufa et al., 2017; Choi et al., 2015; Ordoudi et al., 2018; Sharma et al., 2017). Το είδος και η σύσταση των υπολειμμάτων και των παραπροϊόντων εξαρτάται από την ποικιλία και την ηλικία του δέντρου, τις καλλιεργητικές φροντίδες, καθώς και από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες της περιοχής της καλλιέργειας (Sharma et al., 2017). Αυτά τα παραπροϊόντα περιέχουν ένα σύνολο ενώσεων όπως υδατάνθρακες, σάκχαρα, φαινόλες, οξέα, καρτονοειδή, λιπίδια, φλαβονοειδή, πηκτίνες, αιθέρια έλαια, βιταμίνες και ιχνοστοιχεία (Boukroufa et al., 2017; Jeong et al., 2021; Kundu et al., 2021; Sharma et al., 2017).

Η διαχείριση των παραπροϊόντων των εσπεριδοειδών συνίσταται στην καύση των στερεών κλαδιών και ξύλων στον αγρό, στην καύση τους για την παραγωγή ενέργειας (Espinach et al., 2018; Sagani et al., 2019), στην αξιοποίησή τους ως τροφή ζώων και στη κατάλληλη επεξεργασία των υλικών που προκύπτουν στη χυμοποίηση για την ανάκτηση διάφορων χρήσιμων υλικών (αιθέρια έλαια, φλαβονοειδή, καροτενοειδή κ.α.) (Jeong et al., 2021; Kundu et al., 2021; Sharma et al., 2017). Λόγω της περιεκτικότητάς των υπολειμμάτων των εσπεριδοειδών σε κυτταρίνες και λιγνίνες, έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά και για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων. Στον πίνακα 4.5.1 παρουσιάζεται η σύσταση διάφορων υλικών εσπεριδοειδών, ενώ στους πίνακες 4.5.2 και 4.5.3, φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά διάφορων βιοεξανθρακωμάτων τους.



Εικόνα 4.5.1: Φλούδες πορτοκαλιού (πηγή: <https://gardencollage.com>)

Τα παραπροϊόντα των εσπεριδοειδών, εκτός από την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη περιέχουν κι ένα σύνολο άλλων συστατικών, όπως αιθέρια έλαια και πηκτίνη, που οι ποσότητές τους εξαρτώνται από το είδος του φυτού, την ποικιλία του, την ηλικία του και τις καλλιεργητικές φροντίδες.

Πίνακας 4.5.1: Ποσοστιαία ανάλυση διαφόρων υπολειμμάτων εσπεριδοειδών (πηγές: AlNouss et al., 2021; Espinach et al., 2020; Hu et al., 2020; Jeong et al., 2021; Kosakowski et al., 2020; Kundu et al., 2021; Sagani et al., 2019; Yek et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)						Αναφορά
	Ct	Hc	Pc	L	As	C	H	O	N	S	
Φλούδες πορτοκαλιού	33.26	30.63		12.04	3.0	41.13	5.63	49.66	0.58	0.0	(AlNouss et al., 2021)
κλαδέματα	75.95			20.8	1.95						(Espinach et al., 2020)
Φλούδες πορτοκαλιού					3.18	47.11	8.10	43.59	1.20		(Hu et al., 2020)
Υπολείμματα Satsuma	22.55	6.01	16.01	8.59							(Jeong et al., 2021)
Φλούδες λεμονιού	23.06	8.09	13.0	7.56							
Φλούδες γλυκού πορτοκαλιού	37.08	11.04	23.02	7.52							
Πολτός λεμονιού	36.22	11.05	22.53	7.55							
Φλούδες πορτοκαλιού	9.21	10.5	42.5	2.16							
Υπολείμματα πορτοκαλιού	22.0	11.09	25.0	0.76							
Υπολείμματα λάιμ, γκρέιπφρουτ και λεμονιού					3.85	41.94	5.83	37.24	1.32	0.42	(Kosakowski et al., 2020)
Φλούδες λεμονιού	28.60	18.56	2.97	2.13	0.72	52.49	9.35	35.75	2.21	0.2	(Kundu et al., 2021)
Κλαδέματα πορτοκαλιάς					4.38	46.45	5.29	42.76	1.03	0.09	(Sagani et al., 2019)
Φλούδες πορτοκαλιού					17.0±3	43.0±9.0	5.5±0.8	50.5±1.0.4	1.0±0.6	0.0	(Yek et al., 2020)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, Pc=πηκτίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Οι φλούδες του πορτοκαλιού περιέχουν κατά μέσο όρο 21.23% κυτταρίνη, 20.56% ημικυτταρίνη και 7.1% λιγνίνη, ενώ οι φλούδες λεμονιού 25.83%, 13.32% και 4.84% αντίστοιχα. Οι φλούδες από πορτοκάλια έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε O (γύρω στο 50%) και τέφρα γύρω στο 3%, ενώ οι φλούδες λεμονιού έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε C (περίπου 52%), H (περίπου 9.5%) και N (2.21%).

Πίνακας 4.5.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα εσπεριδοειδών (πηγές: Hu et al., 2020; Mireles et al., 2019; Yek et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες						Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	Total pore volume (cm ³ /g)	
Φλούδες πορτοκαλιού	300		5°C/min	2	47.77	9.6			6.37		0.0017	(Hu et al., 2020)
	300			4	44.67	8.82			6.49		0.0020	
	400			2	35.20	10.05			8.34		0.0021	
	400			4	34.09	10.31			8.52		0.0022	
	500			2	30.66	10.53			10.03		0.0025	
	500			4	29.33	10.24			10.51		0.0027	
	600			2	25.33	10.58			10.69		0.0032	
	600			4		10.68			10.80		0.0032	
Φλούδες πορτοκαλιού	300	N ₂		1	43.0	8.99			4.0			(Mireles et al., 2019)
	450				29.0	9.34			5.0			
	600				26.0	9.37			5.2			
Φλούδες πορτοκαλιού	700	CO ₂	50°C/min	1/4	48.0		4.0±3.0	22.3±5.0	17.0±3.0	56.7±11.0	0.05	(Yek et al., 2020)
	700			1/4	44.0		3.0±2.0	19.3±6.0	16.5±1.0	61.2±9.0	0.05	
	700			steam	1/4	31.0		5.5±2.0	19.5±4.0	16.4±1.0	58.6±7.0	

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν μείωση της παραγόμενης ποσότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας (όταν είναι σταθερά ο ρυθμός αύξησης και η παραμονή στη τελική θερμοκρασία), ενώ το ίδιο παρατηρείται κι όταν είναι σταθερή η θερμοκρασία και ο ρυθμός μεταβολής της, αλλά αλλάζει ο χρόνος παραμονής. Για παράδειγμα αναφέρεται ότι βιοεξανθράκωμα από φλούδες πορτοκαλιού έχει παραγωγή 35,20 και 30,66 στους 400 και 500°C (με ρυθμό μεταβολής 5°C/min και για χρονικό διάστημα 2 ωρών), ενώ η ίδια βιομάζα και με σταθερή θερμοκρασία π.χ. στους 400°C και με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 5°C/min είχε απόδοση στην παραγωγή 35,20 και 34,09 αντίστοιχα. Το pH

τους άλλοτε μειώνεται και άλλοτε αυξάνεται, ενώ τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και η αύξηση του χρόνου παραμονής της βιομάζας στην τελική θερμοκρασία, οδηγούν στην αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα, καθώς και σε αύξηση του ολικού πορώδους. Στη σύσταση παρατηρείται αύξηση της ποσότητας του C, με την αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και με την αύξηση του χρόνου παραμονής στη τελική θερμοκρασία (έχοντας τις άλλες δύο αντίστοιχες συνιστώσες σταθερές), ενώ αντίστοιχα έχουμε μείωση της συγκέντρωσης H και O, με τον ίδιο τρόπο. Για το N δεν υπάρχει μια σταθερή τάση, αλλά υπάρχουν αυξομειώσεις, τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και κατά την αύξηση του χρόνου παραμονής στην τελική θερμοκρασία.

Πίνακας 4.5.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία ανάλυση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων εσπεριδοειδών (πηγές: Hu et al., 2020; Mireles et al., 2019; Yek et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (%)					Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
Φλούδες πορτοκαλιού	300	5°C/min	2	66.50	6.05	2.09	19.01		0.09	0.29	37.12	(Hu et al., 2020)
	300		4	67.78	5.25	2.05	18.43		0.08	0.27	38.57	
	400		2	71.86	5.01	2.06	12.73		0.07	0.18	40.69	
	400		4	72.79	4.65	2.13	11.91		0.06	0.16	39.86	
	500		2	76.57	3.08	2.07	8.26		0.04	0.11	43.15	
	500		4	76.73	2.92	2.08	7.76		0.04	0.10	43.03	
	600		2	78.0	2.27	2.0	7.04		0.03	0.09	45.5	
	600		4	78.51	2.03	2.15	6.51		0.03	0.08	42.6	
Φλούδες πορτοκαλιού	300		1	77.11			22.89			0.22		(Mireles et al., 2019)
	450			83.99			16.01			0.14		
	600			91.98			8.02			0.06		
Φλούδες πορτοκαλιού	700	50°C/min	1/4	63.0±8.0	4.5±0.8	0.8±0.6	31.7±9.4	0.0	0.9±0.3	0.4±0.2		(Yek et al., 2020)
	700		1/4	73.4±6.0	2.0±0.5	0.6±0.4	24.0±6.9	0.0	0.3±0.1	0.2±0.1		
	700		1/4	78.4±7.0	2.1±0.6	0.5±0.3	19.0±7.9	0.0	0.3±0.1	0.2±0.1		

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

4.6 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα γιγαρτόκαρπων (*Malus sp.*, *Pyrus sp.*)

Η καλλιέργεια των γιγαρτόκαρπων στην Ελλάδα είναι μεγάλης οικονομικής σημασίας και ειδικότερα των μήλων, που η παραγωγή τους καταλαμβάνει την τέταρτη θέση στις δενδρώδεις καλλιέργειες, μετά από τις ελιές, τα εσπεριδοειδή και τα ροδάκινα (Mattas et al., 2019). Τα γιγαρτόκαρπα είναι ανθεκτικά στο ψύχος και η καλλιέργειά τους ευνοείται σε βορειότερες, καθώς και σε ημιορεινές περιοχές της χώρας. Τα μήλα και τα αχλάδια είναι σημαντικά για τη διατροφή του ανθρώπου, καθώς είναι πλούσια σε σάκχαρα, υδατάνθρακες, βιταμίνες, ιχνοστοιχεία, πολυφαινόλες και άλλα θρεπτικά συστατικά και καταναλώνονται κυρίως φρέσκα, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να επεξεργαστούν σε κατάλληλες μονάδες για την παρασκευή διάφορων άλλων πολύτιμων προϊόντων όπως χυμό, κρασί, αποξηραμένα φρούτα κ.α. (Awasthi et al., 2021; Guine et al., 2021). Από τις διαδικασίες της παραγωγής στην καλλιέργεια της μηλιάς παράγεται ένας αριθμός παραπροϊόντων αυξημένης περιβαλλοντικής δυναμικής, λόγω των χαρακτηριστικών και των συστατικών τους, με κυριότερα τα στερεά υπολείμματα από τα κλαδέματα των δέντρων στον αγρό, πεσμένα φύλλα και κλαδιά στο έδαφος, καθώς και σάπια φρούτα, ενώ από τις βιομηχανικές δραστηριότητες προκύπτουν υγρά απόβλητα (λάσπη) σε ποσοστό 10% και κυρίως στερεός πολτός (apple pomace) σε ποσοστό 25-30% (Awasthi et al., 2021; Calvette-Torre et al., 2021; Duan et al., 2021; Pathania et al., 2017).



Εικόνα 4.6.1: Υπολείμματα μηλιάς (πηγές: A: <https://www.feedipedia.org>, B: <https://www.worldwildlife.org/initiatives/food-waste>)

Τα υπολείμματα από τα κλαδέματα είναι πλούσια σε λιγνινοκυτταρινικά συστατικά και πολυφαινόλες (Duan et al., 2021), ενώ ο στερεός πολτός είναι πλούσιος σε αδιάλυτους υδρογονάνθρακες, έχει υψηλό περιεχόμενο σε ίνες, έχει χαμηλές

συγκεντρώσεις σε πρωτεΐνες (Leonel et al., 2020) και αποτελείται από φλούδια (95%), σπόρους (2-4%) και στελέχη (1%) (Awasthi et al., 2021; Guine et al., 2021; Melikoglu et al., 2019). Η διαχείριση αυτών των παραπροϊόντων συνίσταται στην καύση ή την αποδόμηση των κλαδιών στον αγρό, στη χρήση των κλαδεμάτων για την παραγωγή ενέργειας, στη σίτιση των ζώων με τον στερεό πολτό, καθώς και με την επεξεργασία του πολτού για την ανάκτηση πολύτιμων προϊόντων, όπως ενζύμων, πηκτίνης, αντιοξειδωτικών ουσιών, οργανικών οξέων, βρώσιμων διαιτητικών ινών κ.α. (Duan et al., 2021; Melikoglu et al., 2019; Leonel et al., 2019). Τα τελευταία χρόνια έχει βρει πρόσφορο έδαφος η αξιοποίηση των παραπροϊόντων από την μηλοπαραγωγή για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων. Στον πίνακα 4.6.1 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά των παραπροϊόντων, ενώ στους πίνακες 4.6.2 και 4.6.3 στοιχεία για βιοεξανθρακώματα παραγόμενα διάφορα υπολείμματα μηλιάς και αχλαδιάς.

Πίνακας 4.6.1: Ποιοτική σύσταση και στοιχειακή ανάλυση υπολειμμάτων μηλιάς (πηγές: Chiou et al., 2015; Leonel et al., 2020; Garcia et al., 2017; Pathania et al., 2017; Melikoglu et al., 2019; Kosalowski et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Τεθλιμμένα μήλα	40.6	40.1	19.3	0.64						(Chiou et al., 2015)
Τεθλιμμένα μήλα	32.62	23.60	25.38	0.14						(Leonel et al., 2020)
Κλαδέματα μηλιάς	30.6± 2.4	32.24± 0.6	17.0± 3.41							(Garcia et al., 2017)
Τεθλιμμένα μήλα	36.6	11.0	19.0							(Pathania et al., 2017)
Τεθλιμμένα μήλα	32.48 ±0.33	29.06± 0.17	22.56 ±0.24	1.34 ±0.2						(Melikoglu et al., 2019)
Τεθλιμμένα μήλα				1.05 ±0.01	51.39	6.85	36.64	1.44	0.30	(Kosakowski et al., 2020)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα παραπροϊόντα από μήλα έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, ενώ η ποσοστιαία σύστασή τους χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιεκτικότητα σε C και H, και χαμηλή περιεκτικότητά σε τέφρα, που κυμαίνεται από 0.14 ως 1.36 %.

Πίνακας 4.6.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα μηλιάς (πηγές: Park et al., 2015; Zhang et al., 2019; Zhao et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες						Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	SA (m ² /g)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	Total pore volume (cm ³ /g)	
Στερεός πολτός	600	N ₂	10°C/min	1			7.42				0.04	(Zhang et al., 2019)
Κλαδιά μηλιάς	300	N ₂	10°C/min	2	47.94±1.27		2.39±0.12	60.77±0.86	6.72±0.02	32.5±0.86	2.56±0.25	(Zhao et al. 2017)
	400				35.49±1.39		7.00±0.25	29.85±0.9	7.85±0.04	62.3±0.93	6.52±0.64	
	500				31.73±1.02		37.24±0.8	23.19±0.34	10.06±0.15	66.75±0.28	12.41±0.32	
	600				28.48±0.72		108.59±4.11	14.86±0.63	9.40±0.21	75.73±0.76	58.54±3.44	
Κλαδέματα μηλιάς	300	N ₂	10°C/min	4	36.5	8.51	2.2					(Park et al., 2015)
	400				26.7	9.58	3.1					
	500				23.6	9.82	13.6					
	600				22.5	10.27	99.4					
Κλαδέματα αχλαδιάς	300	N ₂	10°C/min	4	34.5	8.94	1.5					(Park et al., 2015)
	400				26.4	9.29	3.6					
	500				22.7	9.32	22.7					
	600				20.3	10.08	134.2					

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα έχουν μείωση της παραγωγής με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και με την αύξηση του χρόνου παραμονής στην τελική θερμοκρασία, μείωση των πτητικών ουσιών κατά ανάλογο τρόπο, ενώ έχουν αύξηση της τέφρας, του ολικού πορώδους και της περιοχής ειδικής επιφανείας. Τα pH αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και είναι αλκαλικά, με τιμές γύρω στο 9-10, σε θερμοκρασίες πυρόλυσης 300, 400, 500 και 600°C.

Πίνακας 4.6.3: Συνθήκες πυρόλυσης και σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από υπολείμματα μηλιάς (πηγές: Park et al., 2015; Zhao et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση								Ανάλυση ατόμων		Αναφορά	
				(%)					(g/kg)						
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	K	P	Mg	Ca	H/C _{at}		O/C _{at}
Κλαδιά μηλιάς	300	10°C/min	2	62.2±0.85	5.18±0.19	1.69±0.08	24.21±0.62		0.57±0.01	0.21±0.01	3.01±0.06	12.9±0.46			(Zhao et al., 2017)
	400			71.13±2.39	4.03±0.21	1.94±0.06	15.05±2.35		0.89±0.03	0.28±0.01	4.04±0.13	16.81±0.34			
	500			74.88±2.11	2.88±0.08	1.77±0.08	10.41±2.05		1.10±0.02	0.34±0.01	4.69±0.1	20.19±0.22			
	600			80.01±4.58	2.72±0.14	1.28±0.06	6.59±1.38		1.14±0.04	0.34±0.01	5.64±0.17	20.89±0.48			
Κλαδέματα μηλιάς	300	10°C/min	4	67.34	5.70	2.98	23.71	0.27					1.02	0.26	(Park et al., 2015)
	400			70.05	5.09	3.18	21.51	0.17					0.87	0.23	
	500			77.16	4.02	2.71	15.98	0.13					0.63	0.16	
	600			79.26	3.14	2.59	14.89	0.12					0.48	0.14	
Κλαδέματα αχλαδιάς	300	10°C/min	4	66.68	5.65	2.91	24.62	0.14					1.02	0.28	(Park et al., 2015)
	400			69.58	4.73	3.21	22.63	0.11					0.82	0.24	
	500			73.45	3.73	2.98	19.74	0.10					0.61	0.20	
	600			75.09	3.52	2.95	18.34	0.10					0.56	0.18	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα biochar παρουσιάζουν αύξηση της ποσότητας C, με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς και με την αύξηση του χρόνου παραμονής, ενώ αντίστοιχα παρουσιάζουν μείωση στην ποσότητά τους σε H, O και S. Για το N σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουμε αρχικά αύξηση και στη συνέχεια, σε μεγαλύτερες, παρατηρείται μείωση. Τα βιοεξανθρακώματα από τα μήλα περιέχουν αρκετά στοιχεία των οποίων οι συγκεντρώσεις αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (π.χ. 5.64g/kg Mg και 20.89g/kg Ca σε biochar στους 600°C).

4.7 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα πυρηνόκαρπων (*Prunus spp.*)

Τα πυρηνόκαρπα παίζουν σημαντικό ρόλο στο αγροτικό εισόδημα των Ελλήνων παραγωγών, με κυριότερα το ροδάκινο, το βερίκοκο, τα κεράσια και σε μικρότερο βαθμό τα δαμάσκηνα. Παραπροϊόντα από την εκμετάλλευσή τους προκύπτουν είτε από τις καλλιεργητικές φροντίδες στον αγρό, όπου έχουμε κυρίως στερεά υπολείμματα από τα κλαδέματα, από πεσμένα φύλλα, σάπια φρούτα κ.α. (Ordoudi et al., 2018) και από υπολείμματα της βιομηχανικής επεξεργασίας τους για την παραγωγή διάφορων προϊόντων (χυμοί, μαρμελάδες, κομπόστες κ.α.), από όπου προκύπτουν υγρά απόβλητα των διαδικασιών και στερεές πολτώδεις μάζες, που εμπεριέχουν φλούδες, κουκούτσια, σπόρους κ.λπ. (Ordoudi et al., 2018; Sostaric et al., 2015). Η συνηθέστερη μέθοδος διαχείρισης αυτών των παραπροϊόντων είναι η απόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής, καθώς και η αξιοποίησή τους ως καύσιμο υλικό, για την παραγωγή ενέργειας (Ordoudi et al., 2018). Τα κουκούτσια των βερίκοκων και των κερασιών αποτελούν το 30% του βάρους τους, ενώ στα ροδάκινα αποτελούν το 7% του βάρους και περιέχουν μεγάλες ποσότητες κυτταρινών και λιγνίνης, κάτι που τους προσδίδει τη μεγάλη σκληρότητα και ανθεκτικότητα (Ordoudi et al., 2018; Sekulic et al., 2018).. Η μεγάλη τους περιεκτικότητα σε αυτά τα πολυμερή, τους προσδίδει τη δυνατότητα πυρόλυσής τους για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων (Sekulic et al., 2018).



Εικόνα 4.7.1: κουκούτσια από βερίκοκα (πηγές: A: <https://en.wikipedia.org/wiki/>, B: <https://www.driedfruit.net/apricot-kernels-shell.html>)

Στον πίνακα 4.7.1 παρουσιάζονται στοιχεία για την ποσοστιαία σύστασή τους, ενώ στους πίνακες 4.7.2 και 4.7.3 διάφοροι τύποι βιοεξανθρακωμάτων υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης.

Πίνακας 4.7.1: Σύσταση υπολειμμάτων πυρηνόκαρπων (πηγές: Allouch et al., 2019; AlNouss et al., 2021; Ferreira et al., 2015; Liu et al., 2020; Sostaric et al., 2015; Trakal et al., 2014; Kocaman, 2020)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Κελύφη βερίκοκου	26.5±0.83	23.7±0.29	35.0±1	2.0						(Allouch et al., 2019)
Κελύφη βερίκοκου	29.57	17.01	47.97	1.04	46.84	6.3	45.45	0.37	0.0	(AlNouss et al., 2021)
Κελύφη ροδάκινου				1.1	48.9	5.7	43.0	1.3	0.0	(Ferreira et al., 2015)
Πυρήνες ροδάκινου				21.6	54.6	3.6		2.9		(Liu et al., 2020)
Πυρήνες βερίκοκου	38.81	17.83	23.04							(Sostaric et al., 2015)
Πυρήνες δαμάσκηνου	43.743		43.02	5.80	48.2	6.0	38.6	1.36	0.0	(Trakal et al., 2014)
Κελύφη βερίκοκου	37.8	19.5	33.5							(Kocaman, 2020)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα σκληρά κουκούτσια των πυρηνόκαρπων (ροδάκινα, βερίκοκα, δαμάσκηνα, κεράσια) έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και λιγνίνη και παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά στη σύστασή τους σε C, H, N και τέφρα.

Πίνακας 4.7.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα πυρηνόκαρπων (πηγές: Ali et al., 2020a; Ferreira et al., 2015; Pap et al., 2018; Trakal et al., 2014)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες							Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	Bulk density (g/cm ³)	Τέφρα (%)	BET (m ² /g)	CEC (Cmol/kg)	EC (ds/m)	
Κουκούτσι βερίκοκου	500					9.2						1.4	(Ali et al., 2020a)
Κελύφη ροδάκινου	500	N ₂	10°C/min	2			2.5		4.2				(Ferreira et al., 2015)
Πυρήνας δαμάσκηνου	500		10°C/min	1	34.8	5.02	1.02		0.81				(Pap et al., 2018)
Πυρήνας βερίκοκου	500				32.5	4.56	1.57		1.12				
Πυρήνας δαμάσκηνου	600	N ₂		½	24.7	7.36		0.22±0.002	5.33±0.15	443	7.28		(Trakal et al., 2014)

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Η θερμική πυρόλυση παραπροϊόντων πυρηνόκαρπων στους 500°, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min και χρόνο παραμονής τη 1 ώρα, έχουν απόδοση σε biochar γύρω στο 30-35%, ενώ τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν χαμηλό pH, κοντά στην ουδέτερη τιμή 7. Στην ποσοστιαία σύσταση έχουν αυξημένη ποσότητα σε C και χαμηλή σε O, ενώ περιέχουν S σε ποσοστά 1,87 με 3,24%.

Πίνακας 4.7.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα πυρηνοκάρπων (πηγές: Ali et al., 2020a, Ferreira et al., 2015; Pap et al., 2018; Trakal et al., 2014)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (%)					Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
				C	H	N	O	S	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)									
Κουκούτσια βερίκοκου	500			73.1	3.2		24.2		0.016	0.248		(Ali et al., 2020a)
Κελύφη ροδάκινου	500	10°C/min	2	78.2±0.6	3.3±0.2	2.09±0.01	12.2±0.6	0.0				(Ferreira et al., 2015)
Πυρήνας δαμάσκηνου	500		1	70.56	2.8	0.39	24.38	1.87				(Pap et al., 2018)
Πυρήνας βερίκοκου	500			72.36	2.73	0.34	21.34	3.24				
Πυρήνας δαμάσκηνου	600		½	81.8±0.76	2.01±0.03	0.82±0.05	10.6±0.04	0.0				(Trakal et al., 2014)

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

4.8 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα ακρόδρυων (καρυδιά, φουντουκιά, αμυγδαλιά, *Pistacia vera*)

Μια κατηγορία δενδρωδών καλλιεργειών στη χώρα μας, που έχουν μικρότερη οικονομική σημασία στο αγροτικό της κεφάλαιο, αλλά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την πλευρά δημιουργίας διάφορων παραπροϊόντων, είναι τα ακρόδρυα, με κυριότερα την καρυδιά, την αμυγδαλιά, τη φουντουκιά και τη κελυφωτή φιστικιά. Από την καλλιέργειά τους προκύπτει ένα σημαντικό μέγεθος καρπών, που από την επεξεργασία τους προκύπτουν νωποί ξηροί καρποί, μεγάλης διατροφικής αξίας για τον άνθρωπο. Από το σύνολο των καλλιεργητικών πρακτικών που εφαρμόζονται σε αυτές τις καλλιέργειες προκύπτει ένα σύνολο παρόμοιων στερεών παραπροϊόντων, στα οποία συγκαταλέγονται τα υπολείμματα από τα κλαδέματα στον αγρό (κλαδιά, φύλλα, στελέχη, πεσμένοι καρποί), ενώ κατά την βιομηχανική επεξεργασία τους προκύπτουν κυρίως τα εξωτερικά πράσινα περιβλήματα των καρπών (φλούδια) και τα σκληρά, ξυλώδη κελύφη του ενδοκαρπίου, που προστατεύει το βρώσιμο μέρος των σπόρων των ακρόδρυων (Queiros et al., 2020). Τα κελύφη, λόγω της χαρακτηριστικής τους ξυλώδους σύστασης παρουσιάζουν υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και χρησιμοποιούνται συνήθως ως καύσιμη ύλη, καθώς και ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών (Gurpta et al., 2019). Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει πολλές μελέτες και έρευνες για την παραγωγή, από τα κελύφη των ακρόδρυων, διάφορων βιοεξανθρακωμάτων. Στη συνέχεια γίνεται μια παρουσίαση από έρευνες σχετικές με βιοεξανθρακώματα από κελύφη καρυδιών, αμυγδάλων και φιστικιών Αιγίνης.

4.8.1 Βιοεξανθράκωμα από κελύφη καρυδιάς

Η καλλιέργεια της καρυδιάς στη χώρα μας γίνεται σε μέγιστο βαθμό σε ορεινές και ημιορεινές περιοχές και σε πολύ μικρότερο βαθμό στις πεδιάδες, ενώ η συνολική έκταση που καταλάμβαναν οι καρυδιές για το έτος 2018 ανερχόταν σε 129,5 χιλιάδες στρέμματα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ). Η παραγωγή σε καρύδια την περίοδο 2012-2013 ήταν 24.200 τόνοι, ενώ οι ποσότητες σε υπολείμματα της καλλιέργειας 45.980 τόνοι (κλαδέματα, φύλλα, κελύφη, μίσχοι) (Vlyssides et al., 2015). Από τα παραπροϊόντα της καρυδιάς, ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα, έχει δημιουργήσει το σκληρό κέλυφος του καρπού για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, εξαιτίας της σύστασής του.



Εικόνα 4.8.1.1: Κελύφη καρυδιάς (πηγές: A: <https://www.everypixel.com/image-5187700742674701785>, B: <https://black-walnuts.com/view-nutshell-products/industry-applications/>)

Στον πίνακα 4.8.1.1 παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά της σύστασης του κελύφους καρυδιάς, ενώ στους πίνακες 4.8.1.2 και 4.8.1.3 στοιχεία για διάφορα biochar.

Πίνακας 4.8.1.1: Ποσοστιαία σύσταση βιομάζας από κελύφη καρυδιών και φουντουκιών (πηγές: Duan et al., 2017; Gan et al., 2021; Gupta et al., 2019; Jahanban-Esfahlan et al., 2020; Kaya et al., 2020; Noszczyk et al., 2021)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Κελύφη καρυδιών				0.67	46.80	3.41	43.11	0.28		(Duan et al., 2017)
Κελύφη καρυδιών				1.65	46.65	5.80	47.54	1.64		(Gupta et al., 2019)
Κελύφη καρυδιών				5.0	45.32	5.54	46.17	1.12	1.85	(Kaya et al., 2020)
Κελύφη φουντουκιών				1.32	47.77	5.82	43.65	1.09	1.67	
Κελύφη καρυδιών				1.10	48±10	8.0±1.6	42.6±8.5	0.31±0.06	0.014	(Noszczyk et al., 2021)
Κελύφη φουντουκιών				1.0	49±10	7.8±1.6	41.8±8.4	0.43±0.09	0.019	
Κελύφη καρυδιών	28.2	38.4	31.3	1.1	46.5	5.9	46.1	1.5		(Gan et al., 2021)
Κελύφη καρυδιών	17.74	36.06	36.90							(Jahanban-Esfahlan et al., 2020)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα κελύφη των ακρόδρυων έχουν μεγάλες ποσότητες σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, με μέσο όρο γύρω στα 23, 37 και 34% αντίστοιχα, ενώ από την ανάλυση της σύστασής τους έχουν μεγάλα ποσοστά σε C και H.

Πίνακας 4.8.1.2: Συνθήκες πυρόλυσης και ιδιότητες βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη καρυδιάς (πηγές: Gupta et al., 2019; Reyhanitabar et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες							Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	SA (m ² /g)	Average pore volume (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (nm)	
Κελύφη καρυδιάς	300	N ₂	15°C/min	1		5.79	35.7	1.89	56.62		1.329		(Gupta et al., 2019)
	400					4.11	33.63	2.67	59.59		1.411		
	500					3.82	18,71	2.95	74.52		7.983		
	600					3.51	12.18	3.4	80.91		21.916		
Κελύφη καρυδιάς	300	Ar	10°C/min	1	69.3					4.44		5.47	(Reyhanitabar et al., 2020)
	600									335.43		2.92	

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα biochar από κελύφη καρυδιάς παρουσιάζουν μείωση της ικανότητας κατακράτησης υγρασίας και πτητικών ενώσεων με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αντίθετα έχουμε αύξηση του ποσοστού τέφρας, του φιζαρισμένου άνθρακα, του πορώδους και της ειδικής επιφανειακής περιοχής. Σε δείγμα κελυφών στους 300°C το biochar έχει 1.89% τέφρα, 56.62% ρυθμισμένο άνθρακα και 1.329cm³/gr μέσο όγκο πόρων, ενώ οι αντίστοιχες τιμές του biochar σε πυρόλυση στους 600°C είναι 3.4%, 80.91% και 21.916cm³/gr αντίστοιχα. Biochar από πυρόλυση κελυφών καρυδιάς στους 300 και στους 600°, με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min και χρόνο παραμονής στην τελική θερμοκρασία τη μία ώρα, αλλά παρουσία Αργού, ως αδρανούς αερίου αντί για Αζώτου, έχουν ειδική επιφανειακή περιοχή 4.44 και 335.43m²/g αντίστοιχα.

Πίνακας 4.8.1.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από κελύφη καρυδιών (πηγές: Gupta et al., 2019; Reyhanitabar et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση								Ανάλυση ατόμων			Αναφορά	
				(%)					(%)							
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}		C/N
Κελύφη καρυδιών	300	15°C/min	1	56.57	5.26	1.54	36.62		0.13		0.57	0.65	1.12	0.49		(Gupta et al., 2019)
	400			69.05	3.93	1.21	25.80		0.13		0.44	0.60	0.68	0.28		
	500			77.96	3.21	1.12	17.69		0.01		1.08	0.49	0.50	0.17		
	600			81.26	2.53		16.2		0.06		1.06	0.62	0.37	0.15		
				(%)					(mg/g)							
Κελύφη καρυδιών	300	10°C/min	1	57.55	4.114	0.917			1.9	0.27	10.14	9.11	0.85		73.19	(Reyhanitabar et al., 2020)
	400								1.86	0.29	10.2	8.41				
	500								0.85	0.24	9.01	6.71				
	600			81.09	2.347	0.736			0.44	0.18	8.64	5.26	0.34		128.49	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση κελυφών καρυδιών, καθώς και η αύξηση του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας (με σταθερό το χρόνο παραμονής της πυρόλυσης), προκαλεί αύξηση στην ποσοστιαία περιεκτικότητα σε C και μείωση αντίστοιχα στα ποσοστά σε H, N και O. Τα ποσοστά συγκέντρωσης άλλων στοιχείων στο biochar, δεν παρουσιάζονται με σταθερή τάση, αλλά εμφανίζουν αυξομειώσεις.

4.8.2 Βιοεξανθράκωμα από την καλλιέργεια της αμυγδαλιάς (*Prunus dulcis*)

Η καλλιέργεια της αμυγδαλιάς στην Ελλάδα ξεκίνησε από τα πανάρχαια χρόνια, λόγω καλού εγκλιματισμού της στο κλίμα της και η χώρα μας είναι η τρίτη στη συνολική παραγωγή στην Ευρώπη (Drogoudi et al., 2013). Για το 2018 η έκταση των αμυγδαλεώνων ανερχόταν στα 139,8 χιλιάδες στρέμματα (πηγή: ΕΛΣΤΑΤ). Καλλιεργείται κυρίως στη Θεσσαλία και στη Βόρεια Ελλάδα για την παραγωγή των αμυγδάλων, καρπών ιδιαίτερος σημαντικών για τη διατροφική τους αξία και τις φαρμακευτικές τους ιδιότητες, λόγω και των πολύτιμων συστατικών που περιέχουν, όπως πρωτεΐνες, ακόρεστα λιπαρά, ολικές ίνες και ιχνοστοιχεία (K, P, Mg, Mn, Ca, Cu) (Aguado et al., 2021; Drogoudi et al., 2013; Prgomet et al., 2017).

Από την εκμετάλλευση των αμυγδάλων προκύπτουν στερεά κυρίως απόβλητα που περιλαμβάνουν υπολείμματα στα χωράφια από τις καλλιεργητικές πρακτικές (κλαδέματα, φύλλα, πεσμένοι καρποί κ.α.) και παραπροϊόντα από την επεξεργασία των καρπών στους μύλους, για την εξαγωγή του εδώδιμου μέρους τους, που συνίστανται στα στερεά πράσινα περικάρπια, στα σκληρά κελύφη (Prgomet et al., 2017; Ramos et al., 2020; Shaikhiev et al., 2021) και τα φλούδια του καρπού και τα νερά της διαδικασίας αποφλοιώσης (Aguado et al., 2021).



Εικόνα 4.8.2.1: Κελύφη και φλούδια αμύγδαλου (πηγές: A: <https://www.bio-powder.com/en/almond-shell-powder>, B: <https://www.feedipedia.org/>)

Ο καρπός του αμυγδάλου συνίσταται κατά βάρος σε ποσοστό 50% από το πράσινο περικάρπιο, 33% από το κέλυφος και 15% από τον πυρήνα (εδώδιμο μέρος με τη φλούδα του), με συνέπεια ένα 80% να αποτελούν στερεά υπολείμματα, που χρήζουν διαχείρισης (Aguado et al., 2021; Prgomet et al., 2017; Shaikhiev et al., 2021). Οι κυριότερες μέθοδοι επεξεργασίας του είναι η διάθεσή τους σε χωματερές, η

ενσωμάτωσή τους στον αγρό ως λίπασμα, η καύση τους ή η χρήση τους ως καύσιμο υλικό, καθώς και η χρήση τους ως αντιοξειδωτικά και αντιμικροβιακά συστατικά (Prgomet et al., 2017; Ramos et al., 2020). Λόγω της σύστασής τους σε λιγνινοκυτταρινικά συστατικά έχει ερευνηθεί η χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων και ειδικότερα των κελυφών. Στον πίνακα 4.8.2.1 παρουσιάζονται στοιχεία αναφορικά με την σύσταση των παραπροϊόντων αμυγδαλιάς.

Πίνακας 4.8.2.1: Ποσοστιαία σύσταση παραπροϊόντων αμυγδαλιάς (πηγές: Aguado et al., 2021; Chiou et al., 2015; Din et al., 2021; Gomez et al., 2016; Kaur et al., 2020; Nunes et al., 2020; Ortiz et al., 2020; Prgomet et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
Φλούδια				5-10	45.16	5.51	39.58	0.98	0.2	(Aguado et al., 2021)
Κελύφη				1-5	47.37	5.6	42.2	0.5	0.22	
Κλαδέματα				1-3	44.62	6.4	46.8	0.36	0.04	
Κελύφη αμυγδάλου	48.2	29.4	22.4	0.98	44.47	6.14	43.72	0.47	0.017	(Chiou et al., 2015)
Κελύφη αμυγδάλου	39.66	26.49	19.12	9.71	48.8	7.0	42.2	0.3	0.0	(Din et al., 2021)
Κελύφη αμυγδάλου				0.55	49.27	6.06	44.49	0.12	0.05	(Gomez et al., 2016)
Κελύφη αμυγδάλου			22.3	6.9	52.3	5.76	38.68	2.24	1.02	(Kaur et al., 2020)
Κελύφη αμυγδάλου				1.60	58.4	5.24	36.12	0.24		(Nunes et al., 2020)
Κουκούτσι αμυγδάλου				5.94	49.62	5.98	44.23	0.17		(Ortiz et al., 2020)
Κελύφη αμυγδάλου	29.8-50.7	19.3-29.0	20.4-50.7							(Prgomet et al., 2017)
Πράσινη φλούδα	20.6-35.2		7.5-15.6	7-9						

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα κελύφη αμυγδάλου έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη (γύρω στο 42.7%) και σημαντικά ποσοστά σε ημικυτταρίνη (γύρω στο 27%) και λιγνίνη (γύρω στο 25%), ενώ τα πράσινα εξωκάρπια (φλούδια) έχουν σημαντικά ποσοστά σε κυτταρίνη (γύρω στο 28%) και λιγνίνη (γύρω στο 11.5%). Στη ποσοστιαία σύσταση τα φλούδια και τα κουκούτσια αμυγδάλου έχουν αρκετή τέφρα, ενώ όλα τα είδη της βιομάζας χαρακτηρίζονται από υψηλά ποσοστά C, H και O, και χαμηλά N και S.

Πίνακας 4.8.2.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα αμυγδάλου (πηγές: Alburquerque et al., 2016; Gomez et al., 2016; Ortiz et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες						Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	EC (ds/m)	
Κελύφη αμυγδάλου	350			1/4	29.09	8.7	3.70	31.85	2.21	65.95	0.77	(Alburquerque et al., 2016; Gomez et al., 2016)
	450				24.81	9.3	3.97	14.42	2.19	83.39	1.15	
	550				21.81	9.3	3.86	8.86	3.12	88.02	1.79	
Κουκούτσι αμύγδαλου	400	N ₂		2	38.0	6.40±1.2		37.35±5.30	15.86±1.05	46.79±1.34		(Ortiz et al., 2020)
	500				27.0	9.65±1.2		36.07±0.28	11.00±0.59	52.93±1.54		
	600				27.0	9.46±0.2		31.94±1.27	8.86±0.50	59.20±1.98		

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Στις αναφερόμενες συνθήκες πυρόλυσης τα παραγόμενα biochar παρουσιάζουν τη συνηθισμένη συμπεριφορά στη διαμόρφωση των φυσικοχημικών τους χαρακτηριστικών, ήτοι έχουμε μείωση της απόδοσης παραγωγής και της περιεκτικότητας σε πτητικές ενώσεις, ενώ αντίθετα έχουμε αύξηση του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του τροποποιημένου άνθρακα. Η ποσότητα της τέφρας σε πυρόλυση κουκουτσιών, με χρόνο παραμονής τις 2 ώρες, παρουσιάζει μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ σε πυρόλυση κελυφών αμυγδάλου στους 350, 450 και 550°C, αλλά με παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 15 λεπτά, έχει αρχικά μείωση και στη συνέχεια παρουσιάζει αύξηση.

Πίνακας 4.8.2.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων αμυγδαλιάς (Albuquerque et al., 2016; Din et al., 2021; Gomez et al., 2016; Ortiz et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση									Ανάλυση ατόμων		Αναφορά
				(%)					(mg/kg)						
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	Mg	P	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	
Κελύφη αμυγδάλου	350		1/4	76.41	3.91	0.29	19.34	0.05	427	213	7,797	3,398			(Albuquerque et al., 2016; Gomez et al., 2016)
	450			86.60	2.84	0.38	10.12	0.05	438	264	9,383	3,516			
	550			90.39	2.05	0.42	7.09	0.05	464	288	9,745	4,273			
Κουκούτσι αμύγδαλου	400		2	82.07±1.23	5.68±1.27	1.76±0.05	10.49±0.92								(Ortiz et al., 2020)
	500			82.85±1.34	5.49±1.09	1.70±0.09	9.96±1.34								
	600			85.50±0.98	5.28±1.89	1.70±0.10	7.52±0.34								
Κελύφη αμυγδάλου	350	20°C/min		50.33	3.09	0.57	44.07						0.70	0.68	(Din et al., 2021)
	550			49.32	1.55	0.54	45.97						0.41	0.74	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Κατά την πυρόλυση υπολειμμάτων αμυγδάλου σε διάφορες θερμοκρασίες και τελικούς χρόνους παραμονής έχουμε αύξηση της ποσοστιαίας σύστασης των biochar σε C (με εξαίρεση την πυρόλυση κελυφών αμυγδάλου σε θερμοκρασίες 350 και 550°C και ρυθμό αύξησης 20°C/min, όπου υπάρχει μια ελαφριά πτώση του ποσοστού), ενώ έχουμε μείωση των ποσοστών του H και του O. Στα biochar έχουμε παράλληλα αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε διάφορα στοιχεία (όπως K και Ca) με την αύξηση της θερμοκρασίας.

4.8.3 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα φιστικιάς (*Pistacia vera* L.)

Η κελυφωτή φιστικιά (*Pistacia vera*) καλλιεργείται στη χώρα μας κυρίως στην Αττική, τη Στερεά Ελλάδα, τη Θεσσαλία και τη Χαλκιδική (Bartzas & Komnitsas, 2017), σε μια συνολική καλλιεργούμενη έκταση μεγέθους 3.869 εκταρίων και έχοντας μια παραγωγή 1.638 κιλών ανά εκτάριο, καταλαμβάνοντας την πρώτη θέση στην παραγωγή, ανάμεσα στις χώρες της Ευρώπης (Sheikhi et al., 2019). Είναι δίοικο δέντρο, ενώ ο καρπός του είναι πλούσιος σε πολλά θρεπτικά συστατικά, όπως ακόρεστα λιπαρά, πρωτεΐνες, βιταμίνες, ανόργανα άλατα, αντιοξειδωτικές και φαινολικές ενώσεις, με συνέπεια να έχει θετικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (Elakremi et al., 2020; Hokmabadi et al., 2018; Sheikhi et al., 2019). Στα παραπροϊόντα της καλλιέργειας συγκαταλέγονται το πράσινο εξωτερικό περικάρπιο, τα ξυλώδη κελύφη, καθώς και τα προκύπτοντα υπολείμματα στον αγρό (Arjeh et al., 2020; Taghizadeh-Alisaraei et al., 2017). Τα εξωτερικά πράσινα φλούδια αποτελούν το 35 με 45% του φιστικιού, αποτελούνται από υδρογονάνθρακες (39.70%), τέφρα (14.74%), πρωτεΐνη (11.23%) και λίπη (20.41%) (Hamed et al., 2020), ενώ τα κελύφη το 0.5 με 5% του φιστικιού και αποτελούνται από πρωτεΐνη (1.6%), τέφρα (0.9%), λιπίδια (0.3%), φαινόλες (1.5%) και ταννίνες (0.5%) (Hokmabadi et al., 2018).



Εικόνα 4.8.3.1: Υπολείμματα από την καλλιέργεια της φιστικιάς (πηγή: Taghizadeh-Alisaraei et al., 2017)

Τα πράσινα περικάρπια χρησιμοποιούνταν για τη σίτιση ζώων, κάτι όμως που αρχίζει να αποφεύγεται, γιατί η υψηλή τους περιεκτικότητα σε φαινόλες και ταννίνες προκαλεί διαταραχές στην εντερική λειτουργία των ζώων (Arjeh et al., 2020). Η συνηθέστερη μέθοδος διαχείρισης των υπολειμμάτων είναι η καύση τους ή η απόθεσή τους στο έδαφος και σε χωματερές (Ahanci et al., 2018; Bartzas & Komnitsas 2017),

ενώ τα τελευταία χρόνια γίνεται έρευνα για την αξιοποίηση των σκληρών κελυφών του φιστικιού για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων.

Στον πίνακα 4.8.3.1. παρουσιάζονται στοιχεία για τη σύσταση διάφορων παραπροϊόντων, ενώ στους πίνακες 4.8.3.2 και 4.8.3.3 διάφορα βιοεξανθρακώματα με τα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 4.8.3.1: Σύσταση διαφόρων παραπροϊόντων από υπολείμματα κελυφωτού φιστικιού (πηγές: Elakremi et al., 2020; Komnitsas & Doula, 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Taghizaded-Alisaraei et al., 2017)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	
Κελύφη				1.6	45.9 3	6.04	48	0.42	(Komnitsas & Doula, 2017)
Κελύφη				1.6	45.9 3	6.04	47.61	0.42	(Komnitsas & Zaharaki, 2016)
Κελύφη	42.0-60.62		12.8-22.5		50.0	5.76 - 6.16	42.27	1.59	(Taghizaded-Alisaraei et al., 2017)
	Ct	Hc	Διαλυτή λιγνίνη	Λιγνίνη Klason	As	Ολικά εκχυλίσματα			
φλούδες	16.24±1.01	13.83±0.42	5.26±0.09	16.24±1.0 1	10.90±0.02	46.53±0.65			(Elakremi et al., 2020)
Αρσενικά φύλλα	8.48±0.24	9.67±0.06	6.55±0.17	16.48±0.6 2	10.40±0.07	39.27±0.95			
Θηλυκά φύλλα	9.02±0.33	10.28±0.15	6.45±0.21	14.51±0.1 2	8.89±0.02	43.17±0.91			

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα υπολείμματα της *Pistacia vera* έχουν σημαντικές ποσότητες σε λιγνινοκυτταρινικά συστατικά, με τα κελύφη να περιέχουν κυτταρίνη κατά μέσο όρο σε ποσοστό 51.31% και λιγνίνη 17.65%, ενώ τα πράσινα φλούδια (εξωκάρπια) έχουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε ποσοστά 16.24, 13.83 και 21.5% αντίστοιχα. Όλα τα παραπροϊόντα έχουν μεγάλη ποσοστιαία περιεκτικότητα σε τέφρα, με τα πράσινα φλούδια να έχουν γύρω στο 11%, ενώ τα σκληρά κελύφη της φιστικιάς έχουν μεγάλη ποσοστιαία συγκέντρωση σε C, H, και O.

Πίνακας 4.8.3.2: Συνθήκες πυρόλυσης και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα κελυφωτής φιστικιάς (Jalayeri & Pepe, 2019; Komnitsas & Doula 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Mireles et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης					Φυσικοχημικές ιδιότητες								Αναφορά
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	Απόδοση (%)	pH	EC (μs/cm)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	SA (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Bulk density (g/cm)	
Φλούδια	450		15°C/min	1		8.5					18.7	0.005	0.18	(Jalayeri & Pepe, 2019)
Κελύφη	350	N ₂		1	31.6	5.1		48.1	1.7	50.2				(Komnitsas & Doula, 2017)
	650				26.0	8.8		13.9	1.7	84.4				
Κελύφη	400	N ₂	10°C/min	1	31.4	6.4		46.3	1.7	52	196.4			(komnitsas & Zaharaki, 2016)
Κελύφη	300	N ₂		1	42.0	7.36	151		1.0		0.1			(Mireles et al., 2019)
	450				24.0	7.49	165		2.6		3.3			
	600				20.0	7.52	182		2.6		268.9			

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Κατά την πυρόλυση των υπολειμμάτων φιστικιάς με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μείωση της απόδοσης παραγωγή, μείωση των πτητικών ουσιών, ενώ έχουμε αύξηση της τιμής του pH (που όμως δεν γίνεται ιδιαίτερα αλκαλικό), αύξησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αύξηση της ποσοστιαίας συγκέντρωσης σε τέφρα, του τροποποιημένου άνθρακα και της ειδικής επιφανειακής περιοχής.

Πίνακας 4.8.3.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα κελυφωτής φιστικιάς (Komnitsas & Doula, 2017; Komnitsas & Zaharaki, 2016; Mireles et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση (%)									Ανάλυση ατόμων			Αναφορά
				C	H	N	O	S	Mg	Na	K	Ca	H/C _{at}	O/C _{at}	C/N	
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)													
Κελύφη	350		1	69.98	3.31	0.23	26									(Komnitsas & Doula, 2017)
	650			79.34	1.32	0.05	19									
Κελύφη	400	10°C/min	1	73.42	2.93	0.21	23.44					0.040	0.319		(Komnitsas & Zaharaki, 2016)	
Κελύφη	300		1	81.58			18.36			0.06			0.16		(Mireles et al., 2019)	
	450			88.33			11.55			0.11			0.09			
	600			92.08			7.78			0.19			0.06			

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν την συνήθη συμπεριφορά στην μετατροπή της βιομάζας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, έχουμε δηλαδή αύξηση του ποσοστού του C και μείωση στα ποσοστά H, N και O.

4.9 Βιοεξανθράκωμα από υπολείμματα μπανάνας (*Musa sp.*)

Η καλλιέργεια της μπανανιάς στη χώρα μας δεν ευνοείται λόγω του κλίματος και των μετεωρολογικών συνθηκών, όπου συνήθως ο χειμώνας είναι δριμύς και έντονος, εκτός από ορισμένες περιοχές, σε τοπική κλίμακα, που παρουσιάζουν ηπιότερες συνθήκες και η χειμερινή περίοδος είναι πιο ελαφριά. Μια τέτοια περίπτωση είναι το νησί της Κρήτης, όπου καλλιεργείται η Κρητική ποικιλία (*Musa paradisiaca* 'dwarf Cavendish'), με μικρούς και γλυκούς καρπούς, είτε σε θερμοκήπια, είτε σε ανοιχτό χώρο (<http://www.kreta-umweltforum.de/Merkblaetter/336-10.pdf>). Σε μικρότερο βαθμό καλλιεργούνται μπανάνες και στην Πελοπόννησο, σε θερμοκήπια στο νομό Λακωνίας, ενώ η παραγωγή σε μπανάνες στη χώρα μας για το έτος 2019 ήταν 4.840 τόννοι (<https://knoema.com/atlas/Greece/>).

Η αναφορά στη καλλιέργεια της μπανανιάς γίνεται για το γεγονός ότι προκύπτουν από αυτή ένα σύνολο παραπροϊόντων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως περιεκτικότητα σε θρεπτικά στοιχεία (ειδικότερα σε κάλιο), που μπορούν να αξιοποιηθούν και να χρησιμοποιηθούν στο στενό, τοπικό περιβάλλον της περιοχής της καλλιέργειας. Στα παραπροϊόντα περιλαμβάνονται κυρίως στερεά υπολείμματα στον αγρό από τα κλαδέματα και τις καλλιεργητικές φροντίδες, όπως φύλλα, μίσχοι, κοτσάνια, ψευδοστελέχη, καθώς και ώριμα φρούτα που μπορεί να έπεσαν στο έδαφος ή να σάπισαν (Ahmad & Danish, 2018; Padam et al., 2014), ενώ σε βιομηχανίες τροφίμων με πρώτη ύλη την μπανάνα (για χυμούς, φρουτοσαλάτες), προκύπτει μια σημαντική ποσότητα από φλούδες (Wohlt et al., 2021).



Εικόνα 4.9.1: Υπολείμματα και φλούδες μπανάνας (πηγές: A: <https://musapacta.vn/fabric-from-bananas/>, B: <https://www.eptes.com/eptes-in-eu-projects/>)

Τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη διαχείριση των υπολειμμάτων είναι η ενσωμάτωσή τους στο έδαφος, ως λίπασμα, η απόθεσή τους σε χωματερές, το κάψιμό

τους, ενώ οι φλούδες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην παρασκευή ζωοτροφών (Nazimudheen, 2021; Padam et al., 2014).

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων μπανανιάς για την παρασκευή βιοεξανθρακώματος. Στον πίνακα 4.9.1 παρουσιάζεται η σύσταση διαφόρων παραπροϊόντων μπανανιάς, ενώ στους πίνακες 4.9.2 και 4.9.3 αναφέρονται στοιχεία για βιοεξανθρακώματα από παραπροϊόντα μπανανιάς.

Πίνακας 4.9.1: Ποσοστιαία σύσταση διάφορων παραπροϊόντων από τη καλλιέργεια της μπανάνας (πηγές: AlNouss et al., 2021; Chen et al., 2021b; Hashem et al., 2020; Nair et al., 2020; Nazimudheen et al., 2021; Richard et al., 2020)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)				Στοιχειακή ανάλυση βιομάζας (% κατά βάρος ξηρής μάζας)					Αναφορά
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S	
φλούδες	10.04	42.16	10.18	10.28	35.65	6.19	45.94	1.94	0	(AlNouss et al., 2021)
Υπολείμματα μπανάνας	38.5	29.4	8.3							(Chen et al., 2021b)
Φλούδες	15.7±0.31	42.2±0.33	18.1±0.22	13.2±0.21						(Hashem et al., 2020)
μίσχοι	44.7	12.1	7.7	13.8	41.9	5.6	15.2	0.98	0.12	(Nair et al., 2020)
μίσχοι	43.02±2.36	23.65±6.22	15.07±1.37	1.98±1.81	37.27	5.15	54.61	1.61	1.34	(Nazimudheen et al., 2021)
Φύλλα	28.9±0.9	23.5±1.1	18.9±0.5							(Richard et al., 2020)

(Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Τα διάφορα παραπροϊόντα μπανάνας έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, με τις φλούδες να περιέχουν μεγάλα ποσοστά ημικυτταρίνης (γύρω στο 42%) και τους μίσχους να έχουν αυξημένα ποσοστά σε κυτταρίνη (γύρω στο 44%). Η βιομάζα από παραπροϊόντα μπανάνας έχει αρκετή περιεκτικότητα σε τέφρα (κυρίως οι φλούδες) και μεγάλα ποσοστά σε H (γύρω στο 6%) και N (γύρω στο 1.5%).

Πίνακας 4.9.2: Συνθήκες πυρόλυσης και χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων από παραπροϊόντα μπανάνας (πηγές: Liao et al., 2018; Sial et al., 2019)

Είδος βιομάζας	Συνθήκες πυρόλυσης				Φυσικοχημικές ιδιότητες							Αναφορά				
	T (°C)	Ig	Thr (°C/min)	Rt (h)	pH	WHC (%)	VM (%)	Τέφρα (%)	FC (%)	SA (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)					
Φύλλα	500			2	9.27±0.0					28.9±0.94	0.062±0.003	(Liao et al., 2018)				
	650				10.0±0.0				234.02±2.61	0.164±0.07						
Κοτσάνια	500				9.39±0.02				2.88±0.03	0.015±0.001						
	650				9.39±0.10				29.02±0.96	0.045±0.004						
στελέχη	500				9.93±0.01				4.58±0.13	0.035±0.005						
	650				9.83±0.02				5.33±0.58	0.035±0.005						
Στελέχη	200				N ₂	5°C/min	1	5.62						1.186	0.0078	(Liu et al., 2019)
Φλούδες	350				N ₂	7°C/min	3	10.88±0.8	5.2±0.4	26.5±2.5	9.8±0.5		58.5±3.4			(Sial et al., 2019)

(Ig: Inert gas: αδρανές αέριο, Thr: Temperature heating rate: Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: Χρόνος παραμονής)

Τα παραγόμενα biochar από βιομάζα μπανάνας έχουν pH που μεγαλώνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και με τιμές ιδιαίτερα αλκαλικές (γύρω στο 10), με εξαίρεση το biochar από στελέχη μπανάνας σε χαμηλή θερμοκρασία (200°C), που με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας τους 5°C/min και χρόνο παραμονής στους 200°C τη μία ώρα, έχει pH 5,6. Επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης έχουμε αύξηση του ολικού όγκου πόρων, καθώς και της ειδικής επιφάνειας.

Πίνακας 4.9.3: Συνθήκες πυρόλυσης και ποσοστιαία σύσταση βιοεξανθρακωμάτων από φλούδες μπανάνας (πηγές: Islam et al., 2019; Zun et al., 2021)

βιομάζα	Συνθήκες πυρόλυσης			Στοιχειακή ανάλυση										Ανάλυση ατόμων		Αναφορά
				(%)												
	T (°C)	Thr (°C/min)	Rt (h)	C	H	N	O	S	P	Mg	Ca	K	Al	O/C _{at}	C/N	
Φλούδες	400		2			0.95				4.74	11.53	42.55				(Islam et al., 2019)
Στελέχη	200	5°C/min	1	42.58	6.31	0.97	42.24	7.71	0.08					0.74		(Liu et al., 2019)
φλούδες	200	15°C/min	1	56.72		1.37	35.12	0.253	0.153	0		4.707	0.113	0.619	41.40	(Zun et al., 2021)
	400	1.59°C/min	2	68.77		0.55	17.57	0.073	0.507	0.053		9.653	0.187	0.256	124.85	
	600	5°C/min	1	63.65		0.71	18.76	0.143	0.473	0.053		12.83	0.487	0.295	88.81	

(Thr: Temperature heating rate: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, Rt: Retention time: χρόνος παραμονής)

Τα biochar από διάφορες βιομάζες μπανάνας έχουν αύξηση του ποσοστιαίου άνθρακα με τη αύξηση της θερμοκρασίας, μείωση των ποσοτήτων H, N, O και S, ενώ περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε διάφορα στοιχεία (όπως K, Ca, Mg και P), που οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

5.1 Συγκριτική ανάλυση φυτικής βιομάζας

Η παραγωγή των biochars καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της οργανικής βιομάζας, ενώ η σύσταση των φυτικών παραπροϊόντων παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία, τόσο μεταξύ διαφορετικών καλλιεργειών, όσο και μεταξύ παραπροϊόντων της ίδιας καλλιέργειας, κάτι που δικαιολογείται από τις πολλές διαφορετικές ποικιλίες, καθώς και από τα ιδιαίτερα αναπτυξιακά χαρακτηριστικά των φυτών, σχετιζόμενα με τις συνθήκες της καλλιέργειας (έδαφος, κλίμα) και με τα γενοτυπικά της χαρακτηριστικά (ποικιλία, είδος, ηλικία, μέρος του φυτού).

Όλα τα φυτικά παραπροϊόντα περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, ενώ αρκετά από αυτά παρουσιάζουν μεγάλα ποσοστά σε τέφρα. Μεγαλύτερη ποσότητα σε κυτταρίνη έχουν τα κελύφη φιστικιάς και τα κελύφη αμυγδάλου (51.31% και 42.7% αντίστοιχα), σε ημικυτταρίνη οι φλούδες μπανάνας και τα κοτσάνια καλαμποκιού (σε ποσοστά 42.8% και 35%), ενώ σε λιγνίνη τα κελύφη καρυδιάς και τα κελύφη βερίκοκου (34.1% και 38.8% αντίστοιχα). Μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τέφρα έχουν οι πυρήνες ροδάκινου (21.6%) και τα υπολείμματα από την επεξεργασία του βαμβακιού (20.09%). Γενικότερα, όλα τα είδη φυτικής βιομάζας παρουσιάζουν μεγάλη ποσοστιαία αναλογία σε C και O (σε ποσοστά γύρω στο 46% και 44% αντίστοιχα), μέτρια προς χαμηλή σε H (5-6%) χαμηλή σε N και S (γύρω στο 1.5% και 0.2% αντίστοιχα), ενώ αρκετά περιέχουν και διάφορα άλλα στοιχεία (π.χ. K και P), αλλά σε μικρότερες ποσότητες. Η ποσοστιαία σύστασή τους τα κάνει υλικά κατάλληλα για την πυρόλυσή τους, με απώτερο σκοπό την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζουμε συνοπτικά στοιχεία από τους προηγούμενους πίνακες αναφοράς, όσον αφορά τη σύσταση της βιομάζας σε λιγνινοκυτταρινικά συστατικά και την στοιχειακή της ανάλυση σε C, H, O, N, S και τέφρα (εκφραζόμενη σε % κατά βάρος ξηρής μάζας). Η χρωματική ένδειξη στον πίνακα γίνεται ώστε να διαχωρίζονται οι βιομάζες προερχόμενες από διαφορετική καλλιέργεια. Τα στοιχεία υπολογίστηκαν με βάση τον μέσο όρο των αναφερθέντων αποτελεσμάτων, ενώ για στοιχεία που δεν υπήρχαν αποτελέσματα δεν σημειώνεται κάτι στον πίνακα.

Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας συστατικών βιομάζας από διάφορα φυτικά παραπροϊόντα και ποσοστιαία σύσταση % κατά βάρος ξηρής μάζας (μέσες τιμές από τα αναφερθέντα άρθρα) (Ct=κυτταρίνη, Hc=ημικυτταρίνη, L=λιγνίνη, As=τέφρα)

Είδος βιομάζας	Κύριο συστατικό βιομάζας			Ποσοστιαία σύσταση βιομάζας (% ξηρής μάζας)					
	Ct	Hc	L	As	C	H	O	N	S
Κλαδιά ελιάς	36.5	21.12	20.95	2.39	45.12	6.33	47.03	0.68	0.04
Πυρήνας ελιάς	31.13	29.03	31.36	1.58	49.94	5.98	42.94	0.82	0.04
Φύλλα	19.27	6.92	15.81	5.09					
ελαιοζύμη				3.59	47.32	5.63	44.54	0.71	0.05
Βλαστοί αμπελιού				2.6	46.4	6.2	43.5	0.9	0.06
Φλοιοί				3.6	49.2	6.6	26.5	2.5	0.45
Σπόροι					53.6	1.7		6.8	
Στέμφυλα				13.3	42.2	3.5	37.7	3.0	0.3
Κομμάτια ξύλου				8.7	41.6	4.9	43.5	1.2	0.2
Φλοιός ρυζιού	35.75	22.75	20.25	8.86	37.7	5.27	43.08	0.37	
Άχυρο ρυζιού	37.35	26.5	17.49	15.4	41.06	5.81	47.68	1.28	0.2
Άχυρο σιταριού	36.74	24.9	17.37	5.08	42.98	6.09	45.31	1.15	1.15
Πίτουρο	16.4	33.39	5.25						
Φύλλα καλαμποκιού	32.1	18.1	11.9						
Κοτσάνια	45.0	35.0	15.0	3.35	42.68	6.25	50.17	0.86	0.04
Μίσχοι	36.43	26.45	27.33	4.41	41.44	6.37	51.58	0.54	0.07
υπολείμματα				9.68	39.98	5.87	53.57	0.5	0.08
Μίσχοι βαμβακιού	48.57	25.79	20.32	6.43	43.26	5.21	39.93	0.92	0.11
gin cotton	32.9	16.5	22.8	20.09	39.19	4.98	36.38	1.76	
Φλούδες πορτοκαλιού	21.23	20.56	7.1	3.0	41.13	5.63	49.66	0.58	0.0
Φλούδες λεμονιού	25.83	13.32	4.84	0.72	52.49	9.35	35.75	2.21	0.2
Κλαδέματα	75.95		20.8	3.16	46.45	5.29	42.76	1.03	0.09
Τεθλιμμένα μήλα	35.57	25.94	21.56	0.79	51.39	6.85	36.64	1.44	0.30
κλαδέματα	30.6	23.60	17.0						
Κελύφη βερίκοκου	31.29	20.07	38.8	1.52	46.84	6.3	45.45	0.37	0.0
Πυρήνες βερίκοκου	38.81	17.83	23.04						
Κελύφη ροδάκινου				1.1	48.9	5.70	43.0	1.3	0.0
Πυρήνες ροδάκινου				21.6	54.6	3.6		2.9	
Κελύφη καρυδιών	22.97	37.23	34.1	1.90	46.65	5.73	45.10	0.97	0.93
Κελύφη φουντουκιών				1.16	48.38	6.81	42.72	0.76	0.84
Κελύφη αμυγδάλου	42.7	26.68	24.84	3.79	50.10	5.96	41.23	0.64	0.26
Φλούδια αμυγδάλου	27.9		11.55	7.75	45.16	5.51	39.58	0.98	0.2
κλαδέματα				2.0	44.62	6.4	46.8	0.36	0.04
κουκούτσι αμυγδάλου				5.94	49.62	5.98	44.23	0.17	
Κελύφη φιστικιάς	51.31		17.65	1.6	47.28	6.01	45.96	0.81	
Φλούδια φιστικιάς	16.24	13.83	21.5	10.90					
Φύλλα (αρσ. και θηλ.)	8.75	9.97	21.99	9.64					
Φλούδες μπανάνας	12.87	42.18	14.14	11.74	35.65	6.19	45.94	1.94	0.0
Μίσχοι	43.86	17.87	11.38	7.89	39.58	5.37	34.9	1.29	0.73
Φύλλα	28.9	23.5	18.9						
υπολείμματα	38.5	29.4	8.3						

5.2 Συγκριτική ανάλυση διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων

Η αξιοποίηση διάφορων ειδών φυτικής βιομάζας και η εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών πυρόλυσης, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με διάφορα χαρακτηριστικά. Στον πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και οι συστάσεις μερικών biochars που παράγονται από διάφορες φυτικές βιομάζες και που μπορούν να παραχθούν και στις αγροτικές περιοχές της χώρας μας, υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης. Η παρουσίαση γίνεται με βάση τη σταδιακή αύξηση της τελικής θερμοκρασίας πυρόλυσης, ενώ στις περιπτώσεις που οι συνθήκες πυρόλυσης (τελική θερμοκρασία, χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας και χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα) είναι οι ίδιες, τα biochars παρουσιάζονται στον πίνακα με τον ίδιο χρωματισμό.

Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, για παραπροϊόντα ίδιας βιομάζας έχουμε σταδιακά μείωση της παραγωγής της ποσότητας των βιοεξανθρακωμάτων, ενώ αντίστοιχα παρατηρούμε αύξηση της ειδικής επιφανειακής περιοχής (συναρτήσε του όγκου των ολικών πόρων), της αρωματικότητας και της περιεκτικότητας σε τέφρα (κατά βάρος ξηρής μάζας) (Al-Wabel et al., 2018; Ghodake et al. 2021).

Οι τιμές διαφοροποιούνται μεταξύ biochars διαφορετικών παραπροϊόντων, π.χ. σε συνθήκες πυρόλυσης με τελική θερμοκρασία 450°C, ρυθμό μεταβολής 10°C/min και χρόνο παραμονής τη μισή ώρα η απόδοση στην παραγωγή biochar από βλαστούς σταφυλιού είναι μικρότερη από την απόδοση biochar από φλοιούς σταφυλιού (30,8 και 42,3 % αντίστοιχα), λόγω της διαφορετικής σύστασης της βιομάζας τροφοδοσίας.

Το ίδιο παρατηρείται και σε biochar σχηματιζόμενα, από διαφορετικές βιομάζες, σε διαφορετικές συνθήκες πυρόλυσης, όπου μπορεί να έχουμε απόδοση σε biochar μεγαλύτερη σε μια θερμοκρασία πυρόλυσης μικρότερη από μία άλλη, με ίδιες τις άλλες παραμέτρους (χρόνο αύξησης της θερμοκρασίας και χρόνο τελικής παραμονής), λόγω διαφορετικής σύστασης της φυτικής βιομάζας, όπως για παράδειγμα έχουμε ότι η απόδοση κατά την πυρόλυση φλουδών μπανάνας στους 600°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας τους 5°C/min και χρόνο παραμονής τη 1 ώρα, είναι μεγαλύτερη από την απόδοση σε biochar στους 450°C (με ίδιες τις άλλες παραμέτρους), έχοντας ως υλικό τροφοδοσίας υπολείμματα καλαμποκιού (η απόδοση είναι 35,7 και 32.61% αντίστοιχα).

Πίνακας 5.2: Συγκριτικός πίνακας χαρακτηριστικών biochars από φυτικά παραπροϊόντα, υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης

BM	T	T _r	R _t	Y	pH	WHC	CEC	SSA	T _{pv}	Ash	C	H	O	N	S	K	P	Mg	Ca	αναφορά
Bst	200	5	1		5.62			1.186	0.0078		42.58	6.31	42.24	0.97	7.71		0.8			(Liu et al., 2019)
Rst	250	10	2	65.44	7.64			1.135	0.012		45.07	4.62		0.86	0.28	18.78	1.16			(Yang et al., 2021)
Coc	300	5	1	43.63	9.84			1.0		16.34	48.9	3.54	23.85	1.25						(Wang et al., 2015)
Orp	300	5	2	47.77	9.6			0.55	0.0017	6.37	66.5	6.05	19.01	2.09						(Hu et al., 2020)
Rst	300	5	2	50.1	9.31		60.6			25.4	72.5	5.13	20.7	1.76						(Wu et al., 2012)
Wsh	300	10	1	69.3				4.44			57.55	4.11		0.91		10.14	0.27	1.9	9.11	(Reyhanitabar et al., 2020)
Grp	300	10	2	55.1	9.33			1.03		11.0										(Jin et al., 2020)
Apr	300	10	2	47.94				2.39	2.56	6.72	62.2	5.18	24.21	1.69		0.57	0.21	3.01	12.9	(Zhao et al., 2017)
Wsh	300	15	1			5.79			1.329	1.89	56.57	5.26	36.62	1.54		5.7		1.3	6.3	(Gupta et al., 2019)
Als	350		¼	29.09	8.7	3.70				2.21	76.41	3.91	19.34	0.29	0.05	0.007	0.213	0.427		(Alburqueque et al., 2016; Gomez et al., 2016)
Alk	400		2	38.0	6.4					15.86	82.07	5.68	10.49	1.76						(Ortiz et al., 2020)
Psh	400	10	1	31.4	6.4			196.4		1.7	73.42	2.93	23.44	0.21						(Komnitsas & Zaharaki, 2016)
Wst	450			30.0	9.93	44.0	390			13.8	69.0	2.8	15.4	0.3	0.2	0.26		0.133	2.6	(Duan et al., 2020)
Coc	450	5	1	32.61	10.47			4.0	5.37	22.28	53.81	3.11	18.58	1.22						(Wang et al., 2015)
Opr	450	10	½	34.7	7.9					10.5	70.6	3.0	15.1	0.9		17.4	3.7	2.4	17.1	(Sfakiotakis and Vamvuka, 2018)
Grv	450	10	½	30.8	9.4			2.0		9.7	69.5	3.2	15.8	1.7		15.4	3.1	3.7	14.6	
Grh	450	10	½	42.3	9.6			0.4		30.0	53.9	2.5	10.0	3.3		82.3	7.2	5.6	37.1	
Rst	450	10	2	34.57	10.63				0.038		50.44	2.75		0.83	0.27	38.75	2.01			(Yang et al., 2021)
Orp	500	5	2	30.66	10.53				0.0025	10.03	76.57	3.08	8.26	2.07						(Hu et al., 2020)

συνεχίζεται στην επόμενη σελίδα

συνέχεια από προηγούμενη σελίδα

BM	T	T _r	R _t	Y	pH	WHC	CEC	SSA	Trv	Ash	C	H	O	N	S	K	P	Mg	Ca	αναφορά
Rhs	500	6	1		7.60					91.25	35.70			0.88		20.54	3.48	1.09	0.07	(Manolikaki et al., 2016)
Grh	500	10	½		9.7	1.1		0.9		30.4	56.2	1.8	8.1	3.1	0.4					(Vamvuka et al., 2020)
Aps	500	10	1	32.5	4.56	1.57				1.12	72.36	2.73	21.34	0.34	3.24					(Pap et al., 2018)
Om _{sw}	500	10	2	40.5	9.5					45.0	63.83	2.54	8.06	0.98	0.07					(El-Bassi et al., 2021)
Grp	500	10	2	33.2	9.57		43.9	3.35		25.7	67.6	2.23	13.3	2.09						(Jin et al., 2020)
Cos	600								0.02	29.0	74.8		17.6	0.69		40.8			11.7	(Al Wabel et al., 2017)
Coc	600	5	1	29.54	11.37					27.16	62.9	1.98	16.17	1.28						(Wang et al., 2015)
Bnp	600	5	1	35.7							68.77		17.57	0.55	0.073	128.3	4.73	0.53		(Zun et al., 2021)
Orp	600	5	2	25.33	10.58				0.0032	10.69	78.0	2.27	7.04	2.0						(Hu et al., 2020)
Apr	600	10	2	28.48				108.6	58.54	9.40	80.01	2.72	6.59	1.28		1.14	0.34	5.64	20.9	(Zhao et al., 2020)
Wsh	600	15	1			3.51			21.916	3.4	81.26	2.53	16.2			10.6		0.6	6.2	(Gupta et al., 2019)
Opr	650	10	½	27.3	9.4			70.0	5.09	12.9	77.7	1.4	8.4	0.6		15.0	6.0	2.2	25.0	(Sfakiotakis and Vamvuka, 2018)

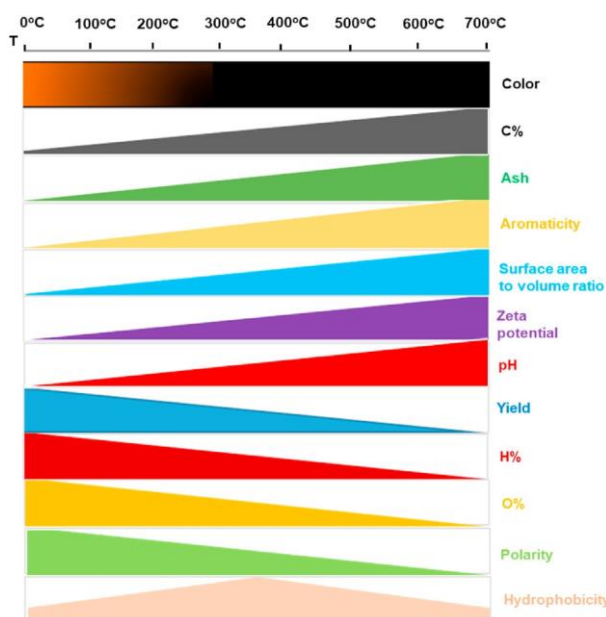
(όπου BM: Βιομάζα, T: θερμοκρασία (°C), T_r: ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (°C/min), R_t: χρόνος παραμονής (h), Y: παραγωγή (%), WHC: ικανότητα κατακράτησης υγρασίας (%), CEC: κατιονική εναλλακτική ικανότητα (cmol/kg), SSA: ειδική επιφάνεια (m²/gr), Trv: ολικό πορώδες (cm³/g), Ash: τέφρα (%), στοιχεία C, H, O, N, S σε % ανά βάρος ξηρής μάζας, στοιχεία K, P, Mg, Ca σε gr/kg biochar) (Bst: στελέχη μπανάνας, Rst: άχυρο ρυζιού, Coc: καλαμπόκι, Opr: φλούδια πορτοκαλιού, Wsh: κελύφη καρυδιών, Grp: ίζημα σταφυλιών, Apr: κλαδιά μηλιάς, Als: κελύφη αμυγδάλου, Alk: κουκούτσια αμυγδάλου, Psh: κελύφη φιστικιού, Wst: άχυρο σιταριού, Opr: κλαδέματα ελιάς, Grv: βλαστοί αμπελιού, Grh: φλοιοί σταφυλιού, Rhs: φλοιός ρυζιού, Aps: κουκούτσι βερίκοκου, Omsw: στερεά απόβλητα ελαιουργείου, Cos: στελέχη βαμβακιού, Bnp: φλούδες μπανάνας) (αδρανές αέριο σε όλες τις πυρολύσεις είναι το N₂, εκτός από την Wsh στους 300, που είναι το Arγό).

Σε ορισμένες συνθήκες πυρόλυσης το pH των biochar έχει χαμηλή τιμή, κοντά στην περιοχή του 7 (όπως σε biochar από φλοιό ρυζιού στους 500°C με ρυθμό αύξησης 6°C/min και χρόνο παραμονής 1 ώρα που έχει τιμή pH 7.6, καθώς και σε biochar από κλαδέματα ελιάς στους 450°C με ρυθμό αύξησης 10°C/min και παραμονή μισή ώρα που έχει 7.9 τιμή pH). Σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει όξινο χαρακτήρα όπως το biochar που παράγεται από κελύφη φιστικιάς στους 400°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης 10°C/min και χρόνο παραμονής 1 ώρα που έχει pH 6.4 ή το βιοεξανθράκωμα από κουκούτσια βερίκοκου, που στους 500°C, με μεταβολή 10°C/min και παραμονή 1 ώρα έχει pH 4.56. Η συνηθέστερη συμπεριφορά στην τιμή των pH των παραγόμενων biochar είναι να παρουσιάζουν έντονο αλκαλικό χαρακτήρα, για αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται κυρίως για την διόρθωση υποβαθμισμένων όξινων εδαφών, αλλά υπό προϋποθέσεις και με διαμόρφωση κατάλληλων συνθηκών πυρόλυσης, μπορούμε να πάρουμε biochar με χαμηλότερο pH, που θα μπορούμε να τα χρησιμοποιήσουμε στη βελτίωση αλκαλικών εδαφών (είναι κάτι που χρειάζεται περαιτέρω εργαστηριακή έρευνα).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξάνεται η ειδική επιφανειακή περιοχή, ως αποτέλεσμα της αύξησης του ολικού πορώδους των biochars, όπου με την θέρμανση της λιγνινοκυτταρινικής βιομάζας, αρχικά διασπώνται τα πιο ευπαθή μόρια της ημικυτταρίνης και στη συνέχεια τα μόρια της λιγνίνης και της κυτταρίνης. Οι πτητικές ουσίες της βιομάζας αποδομούνται, διασπώνται και πολυμερίζονται σε άλλες πολυμερικές οργανικές ενώσεις, ενώ ο οργανικός άνθρακας κατά τον ίδιο τρόπο πολυμερίζεται σχηματίζοντας διάφορες οργανικές δομές και σύμπλοκα, με την μορφή δικτύου (Ipollito et al., 2020; Kumar and Bhattacharya, 2020). Ως αποτέλεσμα της πυρόλυσης της βιομάζας είναι η αύξηση του αριθμού των πόρων στο εσωτερικό της βιομάζας, η οποία παίρνει μια πιο σταθερή και συμπλοκοποιημένη μορφή, που περιέχει έναν μεγάλο αριθμό εσωτερικών πόρων, διαφόρων διαμετρημάτων (μικροπόρων, μεσοπόρων και νανοπόρων). Η αύξηση του συνολικού όγκου των πόρων συνίσταται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας των biochar, όπως στο βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από κλαδιά μηλιάς, στους 600°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min και χρόνο παραμονής 2 ώρες, που έχει τιμή 108.6 m²/gr και το βιοεξανθράκωμα από κελύφη φιστικιών, στους 400°C, με ρυθμό μεταβολής 10°C/min και χρόνο παραμονής 1 ώρα, που έχει ειδική επιφάνεια 196.4m²/gr.

Στην ποσοστιαία σύσταση των βιοεξανθρακωμάτων ανά μονάδα βάρους ξηρής μάζας έχουμε αύξηση της παραγόμενης τέφρας στο βιοεξανθράκωμα, αύξηση της περιεκτικότητας σε C, ενώ παρατηρείται μείωση των ποσοτήτων H, O και S, λόγω της αεριοποίησής τους (Ghodake et al., 2021; Irollito et al., 2020; Leng et al.). Η περιεκτικότητα σε N δεν παρουσιάζει μια σταθερή τάση, αλλά έχουμε αυξομειώσεις, ως αποτέλεσμα της πολυπλοκότητας των αντιδράσεων που αναπτύσσονται με την άνοδο της θερμοκρασίας, που συνίστανται αρχικώς στην μείωση των αζωτούχων πτητικών ενώσεων, στον πολυμερισμό του N σε νέα οργανικά πολυμερή, τα οποία διασπώνται εκ νέου σχηματίζοντας νέες αζωτούχες οργανικές ενώσεις.

Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζονται οι κύριες επιδράσεις της αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης στα χαρακτηριστικά των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων.



Εικόνα 5.1: Διαμόρφωση των χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων με την μεταβολή της θερμοκρασίας (πηγή: Ghodake et al., 2021)

Στην ποσοστιαία σύσταση των βιοεξανθρακωμάτων περιέχεται και ένας αριθμός διάφορων άλλων μετάλλων και ιχνοστοιχείων, μεταξύ των οποίων K, P, Mg, Ca, καθώς και Fe, Si, Mn κ.α., η παρουσία των οποίων καθορίζεται από το είδος της βιομάζας τροφοδοσίας. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα αγρωστώδη παραπροϊόντα έχουν μεγάλες ποσότητες σε Si, λόγω των οργανοπυριτικών ενώσεων που περιέχουν (Li and Delvaux, 2019), υπολείμματα μπανάνας περιέχουν μεγάλες ποσότητες σε K, τα υπολείμματα

γυγαρτόκαρπων είναι πλούσια σε Mg και Ca (Reyhanitabar et al., 2020), ενώ τα ακρόδρυα σε K, P και Mg (Queiros et al., 2020).

Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι οι ιδανικότερες θερμοκρασίες για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων με καλά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά, που να καλύπτουν τις επιδιωκόμενες τιμές των υπάρχοντων θεσμικών προδιαγραφών είναι στο εύρος των 500 με 800°C (Al-Wabel et al., 2017). Τα τελευταία χρόνια εφαρμόζονται συνήθως διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας της βιομάζας, όπως η χρήση διάφορων χημικών, όπως το φωσφορικό οξύ (για την μείωση του pH και την αύξηση των ενεργών επιφανειακών ομάδων που συμβάλλουν στην αργή απελευθέρωση των φωσφορικών λιπασμάτων) (Ghodake et al., 2021) και νέες τεχνικές πυρόλυσης, όπως η θέρμανση της βιομάζας σε φούρνο μικροκυμάτων, που οδηγεί σε πιο ελεγχόμενη εξέλιξη της διαδικασίας, εμποδίζοντας τις ανεπιθύμητες δευτερογενείς αντιδράσεις και βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά του biochar (Fodah et al., 2021; Li et al., 2020).

5.3 Χρήση βιοεξανθρακωμάτων για την θρέψη των καλλιεργειών

5.2.1 Έμμεση συνεισφορά

α) Βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των εδαφών (πορώδους, οργανικού άνθρακα, υγρασίας)

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν δομές, με μεγάλο ολικό πορώδες (που περιλαμβάνει ένα πολύπλοκο εσωτερικό δίκτυο πόρων με διάφορες διαμέτρους), μεγάλη ειδική επιφάνεια και επιφανειακές λειτουργικές ομάδες υδροφιλικού ή υδροφοβικού χαρακτήρα (ανάλογα με τις συνθήκες πυρόλυσης) (Jien, 2019; Zhang et al., 2021b Yang et al., 2020b). Αυτό έχει ως συνέπεια, μετά την προσθήκη του στο έδαφος, να συμβάλλει στην μεταβολή των χαρακτηριστικών του εδάφους, συμβάλλοντας στην αύξηση του εδαφικού πορώδους, στον καλύτερο αερισμό των εδαφών και στις υδραυλικές ιδιότητες των εδαφών (Alghamdi et al., 2017; Hussain et al., 2020; Kumar & Bhattacharya, 2020; Si et al., 2018). Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων σε φτωχά και ξερά εδάφη οδηγεί στην βελτίωση της γονιμότητάς τους, βελτιώνοντας την οργανική ουσία του εδάφους και αυξάνοντας την ικανότητα κατακράτησης υγρασίας, ώστε να βελτιώνονται οι συνθήκες για την πρόσληψη θρεπτικών στοιχείων από τις ρίζες των φυτών, ευνοώντας την ανάπτυξή τους (Alghamdi et al., 2017; Jien, 2019; Si et al., 2018; Zhang et al., 2021b).

β) Βελτίωση του εδαφικού pH, ρυθμίζοντας, αναλόγως την αλκαλικότητα ή την οξύτητα των εδαφών

Τα pH των βιοεξανθρακωμάτων εμφανίζουν τιμές μεταξύ του 5 και του 12, αναλόγως με τις συνθήκες της πυρόλυσης και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας τροφοδοσίας, με μία έφεση τα περισσότερα να είναι αλκαλικά, δηλαδή το pH τους να είναι μεγαλύτερο του 7 (Zhang et al., 2021b). Το βιοεξανθράκωμα, μετά την προσθήκη του στο έδαφος, μπορεί να ανταλλάξει ιόντα H^+ και Al^{+3} στο έδαφος, μέσω της λειτουργίας του νερού και να μειωθεί η συγκέντρωση των ιόντων στο έδαφος. Κατά αυτόν τον τρόπο βιοεξανθρακώματα με αλκαλικές τιμές pH μπορούν να εφαρμοστούν σε όξινα εδάφη για την αύξηση του pH τους, ενώ αντίστροφα σε αλκαλικά εδάφη η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων με χαμηλό pH (5-7), μπορεί να χαμηλώσει το εδαφικό pH. Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων σε αλκαλικές καλλιέργειες και σε όξινα εδάφη έχει σημαντική συνεισφορά στην αύξηση της παραγωγής (Zhang et al., 2021b).

γ) Αύξηση και βελτίωση της βιοποικιλότητας των εδαφών

Η αύξηση και η βελτίωση των εδαφικών χαρακτηριστικών ευνοούν την ύπαρξη και την πληθυσμιακή ανάπτυξη διάφορων μικροοργανισμών του εδάφους, που με τη σειρά τους, παίζουν σημαντικό ρόλο στη διάσπαση των διαφόρων θρεπτικών ουσιών και στην πρόσληψή τους από τις ρίζες των φυτών (Kumar & Bhattacharya, 2020; Tan et al., 2021). Η προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων στο έδαφος συμβάλλει στη δημιουργία κατάλληλου ενδιαιτήματος για διάφορα είδη βακτηριών και μυκήτων του εδάφους (όπως τα αζωτοδεσμευτικά βακτήρια που προάγουν την νιτροποίηση αζωτούχων ενώσεων και μυκηλιακών υφών των φυτικών ριζών, που βοηθούν στη διάσπαση οργανικών ενώσεων). Έτσι, συντελούν στην αύξηση της μικροβιακής βιομάζας και της ενζυμικής δραστηριότητας των εδαφών, βελτιώνοντας έτσι την ανάπτυξη των φυτών (Kumar & Bhattacharya, 2020; Li et al., 2021a; Zhang et al., 2021a; Song et al., 2020; Tan et al., 2021).

5.2.2 Άμεση συνεισφορά

α) Επίδραση στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος

Τα βιοεξανθρακώματα μπορούν άμεσα να παρέχουν μακροστοιχεία προς το εδαφικό διάλυμα, λόγω της σύστασής τους και της περιεκτικότητάς τους σε αυτά, ενώ έμμεσα επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά τους, επιδρώντας στους κύκλους των στοιχείων αυτών στο έδαφος (N, P, K) (Glaser and Lehr, 2019; Jindo et al., 2020a; Li et al., 2021a).

Αυξάνουν τον ολικό οργανικό άνθρακα του εδάφους και την ικανότητα κατακράτησης υγρασίας, ενώ μπορούν να μεταβάλλουν τις ανταλλάξιμες ποσότητες των στοιχείων στο έδαφος (Choudhary et al., 2020; El-Naggar et al., 2019; Hussain et al., 2020).

Το βιοεξανθράκωμα επηρεάζει τον κύκλο του αζώτου στο έδαφος μέσω της χημικής μορφής της επιφάνειάς του, της επίδρασης του στο εδαφικό pH και στην επίδραση στους μικροοργανισμούς του εδάφους (Jindo et al., 2020a). Η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος μειώνει τις συγκεντρώσεις των κατιόντων NH_4^+ και των ανιόντων NO_3^- στο έδαφος περίπου 12 και 11% (Tisserant and Cherubini, 2019). Η αύξηση της παραγωγής συνίσταται στην αποτελεσματικότερη διάθεση του αζωτούχου λιπάσματος και στην καλύτερη πρόσληψη από τα φυτά, μειώνοντας ταυτόχρονα τον κίνδυνο επιβάρυνσης των υπόγειων υδροφόρων στρωμάτων, λόγω δυνατότητας μείωσης των ποσοτήτων των αζωτούχων λιπασμάτων (El-Naggar et al., 2019; Tisserant and Cherubini, 2019).

Ο φώσφορος μπορεί να απορροφηθεί σε ενώσεις όπως το Ca, το Mg, ο Fe ή το Al στο βιοεξανθράκωμα και κατά συνέπεια να μειωθεί η διαθεσιμότητά του. Σε όξινα εδάφη, το biochar αυξάνει τη διαθεσιμότητά του P, επιδρώντας στην ύπαρξη των φωσφορικών διαλυτοποιητικών βακτηρίων του εδάφους (Glaser and Lehr, 2019; Jindo et al., 2020a). Ορισμένα βιοεξανθρακώματα, πλούσια σε πυρίτιο, σχηματίζουν αργιλιοπυριτικές ενώσεις που κινητοποιούν τις μορφές του φωσφόρου με τρισθενή σίδηρο από τις επιφάνειες των ορυκτών, συμβάλλοντας έτσι στην διαθεσιμότητά του στα όξινα εδάφη (Phuong et al., 2020; Li and Delvaux, 2019).

Το βιοεξανθράκωμα περιέχει μια μεγάλη ποσότητα σε Κάλιο, του οποίου η συγκέντρωση κυμαίνεται από 0.70 ως 116g/Kg. Το Κάλιο αρχίζει να πτητικοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>700°C), ενώ μεγάλη περιεκτικότητα σε Κάλιο έχουν βιοεξανθρακώματα προερχόμενα από ανάλογη βιομάζα, όπως το άχυρο ρυζιού και οι μίσχοι μπανάνας (Jindo et al., 2020a). Η διαθεσιμότητά του στα φυτά καθορίζεται από ένα σύνολο φυσικοχημικών παραγόντων, όπως η διαλυτότητα των καλιούχων ενώσεων στο νερό, μαζί με κάποιο διάλυμα υψηλά ιονισμένο, καθώς και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους (δομή, pH, περιεχόμενη υγρασία).

Η αύξηση των ανταλλάξιμων και διαθέσιμων ποσοτήτων των θρεπτικών στοιχείων από το εδαφικό διάλυμα προς τα φυτά, μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τον κατάλληλο συνδυασμό βιοεξανθρακωμάτων (με ορισμένα χαρακτηριστικά), με συγκεκριμένους

τύπους εδαφών (με κατάλληλα χαρακτηριστικά). Επιπρόσθετα σημαντικό ρόλο για την αύξηση της διαθεσιμότητας παίζει η ποσότητα και ο τρόπος εφαρμογής (Guo, 2020).

Σε πείραμα θερμοκηπίου σε εδάφη αργιλώδη, αλκαλικά (pH 7.82), αλλά όχι αλατούχα (0.17dS/m), εφαρμόστηκε βιοεξανθράκωμα από φλοιό ρυζιού (από πυρόλυση στους 350°C, με χρόνο παραμονής 5 ώρες), σε διάφορες αναλογίες. Τόσο οι συνολικές ποσότητες του N, του P και του K, όσο και οι προσλαμβανόμενες ποσότητες από τα φυτά έχουν αύξηση, ενώ τα φυτά έχουν καλή ανάπτυξη (Choudhary et al., 2020).

Σε άλλο πείραμα θερμοκηπίου παρήχθησαν βιοεξανθρακώματα από άχυρο ρυζιού, σιταριού και καλαμποκιού, με πυρόλυση στους 500°C, χρόνο αύξησης θερμοκρασίας 15°C/min και χρόνο παραμονής 2 ώρες. Η χρησιμοποίηση των biochars αύξησε τον εδαφικό οργανικό άνθρακα, τη διαθεσιμότητα του φωσφόρου και την παραγωγή του ρυζιού (Jing et al., 2020). Πολλά biochars είναι ισχυρά αλκαλικά και αλατούχα (με τιμές pH μεγαλύτερες από 10.0 και με ηλεκτρική αγωγιμότητα πάνω από 3.5ds/m), για αυτό η ποσότητά τους που θα εφαρμοστεί στο έδαφος θα πρέπει να είναι ελεγχόμενη, ώστε τα εδάφη που θα γίνει η εφαρμογή να μην έχουν τελικά pH μεγαλύτερο του 7.5 και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα να είναι μικρότερη των 2.7ds/m. Η αλκαλικότητα των βιοεξανθρακωμάτων οφείλεται στην παρουσία των βασικών μεταλλικών αλάτων της σύστασης της ορυκτής τέφρας (K, Na, Ca, Mg), ενώ βιοεξανθρακώματα με όξινο pH είναι προϊόντα ατελούς πυρόλυσης, περιέχουν επικίνδυνα οργανικά οξέα (φορμικό οξύ, βενζοϊκό οξύ κ.α.) και έχουν ασταθή οργανική ουσία (Guo, 2020).

Με βάση τα παραπάνω η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων στη χώρα μας, μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα των εδαφών και να συμβάλλει στην μείωση των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων λιπασμάτων. Για να γίνει αυτό απαιτείται πιο εξειδικευμένη πειραματική έρευνα, τόσο σε εργαστηριακό επίπεδο, αλλά κυρίως σε πραγματικές συνθήκες αγρού, με την παραγωγή biochars σε διάφορες συνθήκες, ώστε να αξιολογηθεί η ποιοτική και ποσοτική τους σύσταση, για την καταλληλότερη αξιοποίησή τους σε ανάλογα εδάφη.

β) παροχή θρεπτικών στοιχείων, με την εφαρμογή τροποποιημένων λιπασμάτων με βιοεξανθρακώματα

Τα τελευταία χρόνια τρεις κύριες μέθοδοι εφαρμόζονται για τη χρησιμοποίηση του βιοεξανθρακώματος στη γεωργία ως λίπασμα (Joseph et al., 2013; Qian et al., 2014), οι οποίες είναι:

α) η παραγωγή και πυρόλυση της βιομάζας μαζί με κάποιο θρεπτικό στοιχείο. Το στοιχείο αυτό ενσωματώνεται στην πορώδη δομή και στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος και στη συνέχεια κατά την εφαρμογή του στο έδαφος αποδεδεσμεύεται σταδιακά προς το εδαφικό διάλυμα, με ρυθμούς που καθορίζονται από την περιεχόμενη υγρασία, το pH και τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες του εδαφικού διαλύματος (Filho et al., 2019; Li et al., 2020; Luo et al., 2021; Qian et al., 2014; Yang et al., 2020b).

β) η συνδυασμένη εφαρμογή μιας ποσότητας 100 με 200 κιλά βιοεξανθρακώματος στο εκτάριο σε ζώνες, μαζί με χημικά λιπάσματα και ιχνοστοιχεία, ώστε να αυξηθεί η ικανότητα στην πρόσληψη του αζώτου και του φωσφόρου (Agegnehu et al., 2017; Ali et al., 2020b; Joseph et al., 2013; Song et al., 2020; Tan et al., 2021; Oladele et al., 2019).

γ) η τρίτη πρακτική συνίσταται στην προσθήκη ενός ποσοστού της τάξης του 5 με 20% βιοεξανθρακώματος σε οργανικά υλικά κατά τη κομποστοποίηση, που βελτιώνει την ποιότητα του οργανικού κομπόστ, ενώ μειώνονται τα έξοδα παραγωγής του (Agegnehu et al., 2017; Joseph et al., 2013; Czekala et al., 2019; Li and Delvaux, 2019). Με αυτή τη μέθοδο επιτυγχάνεται μείωση στο χρόνο ωρίμανσης του κομπόστ, καθώς και μείωση στις απώλειες αζώτου. Στο μίγμα βιοεξανθρακώματος με κομπόστ μπορεί στη συνέχεια να προστεθεί και κατάλληλη ποσότητα κάποιου χημικού λιπάσματος με ιχνοστοιχεία σε υψηλά ποσοστά, όπως 10 τόνοι λιπάσματος στο εκτάριο (Ali et al., 2020b; Joseph et al., 2013).

6. Συμπεράσματα – συζήτηση

Η σύγχρονη εποχή χαρακτηρίζεται από μια μεγέθυνση σημαντικών περιβαλλοντικών προβλημάτων ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, εκ των οποίων εξέχουσα θέση κατέχουν η αλλαγή της κλιματικής κατάστασης του πλανήτη, με την αύξηση της μέσης θερμοκρασιακής κατάστασης της ατμόσφαιρας, από την συμβολή των αερίων του θερμοκηπίου, καθώς και η μείωση και υποβάθμιση των ενεργειακών πόρων του πλανήτη, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνεται και το νερό, τόσο του επιφανειακού, όσο και του υπόγειου.

Ένας σημαντικός τομέας της ανθρώπινης ζωής που σχετίζεται αρνητικά με αυτά τα δύο αυξάνοντα προβλήματα είναι ο αγροτικός τομέας, που συμβάλλει στην αύξηση και την επιδείνωση αυτών των προβλημάτων. Στις διάφορες αγροτικές δραστηριότητες παράγονται διάφορα οργανικά παραπροϊόντα, των οποίων η αποδόμηση απελευθερώνει σημαντικές ποσότητες αερίων του θερμοκηπίου, ενώ επιπρόσθετα, η εκτεταμένη και αλόγιστη εφαρμογή διάφορων χημικών σκευασμάτων για την αύξηση της αγροτικής παραγωγής, συντελεί στη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων και των υπόγειων, υδροφόρων οριζώντων. Η εφαρμογή ενός συστήματος κυκλικής οικονομίας και η ανάπτυξη μιας βιωσιμότητας στον αγροτικό τομέα, όσον αφορά την αξιοποίηση των φυσικών πόρων και των διάφορων αγροτικών παραπροϊόντων που προκύπτουν στις αγροτικές δραστηριότητες, αποτελούν δύο από τις βασικές επιδιώξεις της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας.

Μία μέθοδος που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και δημιουργεί μία ελπιδοφόρα προοπτική για μια βιώσιμη κυκλική οικονομία, σε αγροτικό επίπεδο, αποτελεί η πυρολυτική διαδικασία μετατροπής των λιγνινοκυτταρινικών αγροτικών παραπροϊόντων σε βιοεξανθρακώματα. Τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν αρκετά θετικά χαρακτηριστικά και δείχνουν να μπορούν να μετριάσουν τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιδράσεις της γεωργίας και να συνδράμουν στη καθυστέρηση του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας του πλανήτη και στην προστασία των υπόγειων υδροφόρων ρευμάτων. Η βασική τους θετική επίδραση είναι ότι συμβάλλουν στην αδρανιοποίηση και στην σταθεροποίηση μιας σημαντικής ποσότητας οργανικού άνθρακα (που περιέχεται στα αγροτικά παραπροϊόντα), στα μόριά του.

Η παραγωγή των biochars μπορεί να γίνει από οποιαδήποτε οργανική βιομάζα και μπορεί να φτάσει μέχρι και 40% απόδοση, ενώ τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται

από το είδος της βιομάζας (ποσότητα, ποιότητα και μέγεθος) και από το είδος της πυρόλυσης (με κύρια χαρακτηριστικά επίδρασης τη θερμοκρασία, το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας και το χρόνο παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα), σταθεροποιώντας ακόμη και το 80% του συνολικού άνθρακα, με συνέπεια να μειώνονται σημαντικά οι σχηματιζόμενες ποσότητες CO₂ και CH₄.

Με την πυρόλυση ορισμένης μορφής φυτικής βιομάζας, σε συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης, μπορούμε να πετύχουμε την παρασκευή biochars, με επιθυμητά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, που μπορούν να αξιοποιηθούν για την βελτίωση της αγροτικής παραγωγής. Επί παραδείγματι, από 2.882 κιλά κλαδεμάτων ελιάς, μπορούμε να πάρουμε 1.000 κιλά βιοεξανθρακώματος (σε πυρόλυση στους 450°C, με ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας 10°C/min και με χρόνο παραμονής τη μισή ώρα), που παρουσιάζει τιμή pH κοντά στην ουδέτερη (7.9) και δέσμευση του 48,9% του συνολικού άνθρακα. Επιπρόσθετα το σχηματιζόμενο βιοεξανθράκωμα θα περιέχει Mg, P, K και Ca σε ποσότητες 2.4, 3.7, 17.4 και 17.1 κιλά αντίστοιχα, εκ των οποίων ποσοτήτων ένα μεγάλο μέρος βρίσκεται σε ανταλλάξιμη μορφή και μπορεί να αποδοθεί στο έδαφος, συμβάλλοντας στην μείωση των απαιτούμενων λιπασματικών ποσοτήτων για τις διάφορες καλλιέργειες. Έτσι με την παραγωγή βιοεξανθρακώματος από τα φθινοπωρινά κλαδέματα της ελιάς, θα μπορούμε να βελτιώσουμε τη γονιμότητα των εδαφών γειτονικών καλλιεργειών, μειώνοντας και τις δοσολογίες στα χημικά λιπάσματα. Προσθήκη 1.000 κιλών biochar σε ένα στρέμμα αμπελιού (με απαιτήσεις 4 μονάδων λίπανσης σε P₂O₅ και 11 μονάδων λίπανσης σε K₂O στο στρέμμα) μπορεί να συμβάλλει στην μείωση της βασικής εαρινής λίπανσης στην μισή ποσότητα.

Τα ξυλώδη παραπροϊόντα των κλαδεμάτων διαμόρφωσης και καρποφορίας των διαφόρων δενδρωδών καλλιεργειών, μπορούν να αξιοποιηθούν με την πυρόλυση, σε ορισμένες συνθήκες (αναλόγως των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών που επιθυμούμε) για την βελτίωση της γονιμότητας των εδαφών και για την μείωση των βασικών λιπασμάτων κατά την αρχή της σποράς των διαφόρων καλλιεργειών, ενώ ειδικότερα, μεγάλης σπουδαιότητας μπορούν να χαρακτηριστούν τα biochars από αγροτικά υπολείμματα που παρουσιάζουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και που μπορούν να εφαρμοστούν εξειδικευμένα σε ορισμένες καλλιέργειες.

Τα biochars από υπολείμματα μηλιάς και γιγαρτόκαρπων εμφανίζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία, όπως Mg, K, Ca, με συνέπεια να είναι κατάλληλα για εφαρμογή σε καλλιέργειες με αυξημένες απαιτήσεις σε αυτά τα στοιχεία, όπως στην

βερικοκιά, στα ζαχαρότευτλα και σε άλλε καλλιέργειες. Σε κάθε περίπτωση η εφαρμογή και η καταλληλότητα των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων καθορίζεται από παράγοντες σχετιζόμενους με τον χώρο και την περιοχή εφαρμογής (είδος των παραγόμενων παραπροϊόντων και των καλλιεργούμενων ποικιλιών), και με τον χρόνο εφαρμογής (ήτοι πριν από την εγκατάσταση κάποιας καλλιέργειας στον αγρό κατά το φθινόπωρο ή νωρίς την άνοιξη).

Biochars παραγόμενα από υπολείμματα μπανανιάς παρουσιάζουν μεγάλη περιεκτικότητα σε κάλιο, ασβέστιο και μαγνήσιο, η εφαρμογή τους όμως μπορεί να γίνει στο στενότερο τοπογραφικό πεδίο, όπου καλλιεργούνται μπανάνες, όπως δηλαδή στην περιοχή της Κρήτης και στην Πελοπόννησο κι όχι σε πιο μακρινές περιοχές (γιατί προκύπτουν ζητήματα κόστους μεταφοράς και διατήρησης των βιοεξανθρακωμάτων).

Κατά αντιστοιχία με τις δενδρώδεις καλλιέργειες, βιοεξανθρακώματα από υπολείμματα φυτών μεγάλη καλλιέργειας (άχυρα ρυζιού, κοτσάνια καλαμποκιού, υπολείμματα βαμβακιού κ.λπ.), μπορούν να βελτιώσουν την συνολική οργανική ύλη των εδαφών των δενδρωδών καλλιεργειών, αυξάνοντας το συνολικό πορώδες τους και την ικανότητα κατακράτησης υγρασίας, συμβάλλοντας και στην διατήρηση της δραστηριότητας των μικροοργανισμών του εδάφους.

Ειδικότερα μπορούμε να πούμε ότι, προσαρμόζοντας τις συνθήκες πυρόλυσης της φυτικής βιομάζας, μπορούμε να παράγουμε βιοεξανθρακώματα με διαφορετικά pH, ώστε να μπορούμε να βελτιώσουμε υποβαθμισμένα εδάφη, είτε όξινα είτε αλκαλικά. Ως επί το πλείστο τα παραγόμενα biochars έχουν αλκαλικό χαρακτήρα και μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξισορρόπηση του pH όξινων εδαφών, αλλά υπό συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης και σε απόλυτο βαθμό, μπορούμε να παράγουμε όξινα biochars, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξισορρόπηση και αλκαλικών εδαφών (όπως με πυρόλυση κελυφών από φιστίκια Αιγίνης στους 350°C, με ρυθμό μεταβολής τους 15°C/min και χρόνο παραμονής την μια ώρα, όπου το παραγόμενο biochar εμφανίζει pH 5.6).

Η αξιοποίηση του βιοεξανθρακώματος στη χώρα μας φαντάζει ως μια ικανοποιητική, βραχυχρόνια λύση για την μείωση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης στη γεωργία, αλλά για να γίνει αυτό είναι καλό να επισημάνουμε τα εξής:

- Απαιτείται πιο ενδελεχής έρευνα, τόσο εργαστηριακή, όσο και πειραματική, για την παραγωγή biochars, υπό διάφορες συνθήκες πυρόλυσης, ώστε τα

αποτελέσματα και τα συμπεράσματα για τα χαρακτηριστικά τους να είναι πιο αξιόπιστα

- Η έρευνα θα πρέπει να συμπεριλάβει εκτός των προαναφερθέντων καλλιεργειών, παραπροϊόντα και άλλων φυτικών ειδών (όπως λαχανοκομικά φυτά, αρωματικά, θερμοκηπίου κ.α.)
- Αξιολόγηση της δυνατότητας παραγωγής biochar από μίγματα των διάφορων φυτικών παραπροϊόντων, για βελτιστοποίηση και καλύτερη αξιοποίησή τους (λόγω και της εποχικής τους διακύμανσης)
- Αξιολόγηση της δυνατότητας παραγωγής biochar από μίγματα βιομάζας (π.χ. φυτικής με ζωικής), για βελτίωση των χαρακτηριστικών τους (π.χ. πιο ουδέτερο pH, μεγαλύτερη ποσότητα σε ορισμένα στοιχεία κ.λπ.)
- Η έρευνα για την παραγωγή διαφόρων βιοεξανθρακωμάτων, θα πρέπει να είναι συνδυαστική με την ταυτόχρονη μελέτη και έρευνα των διαφορετικών εδαφολογικών περιοχών της χώρας μας
- Αξιολόγηση της συμπεριφοράς των βιοεξανθρακωμάτων στις δυσμενείς φυσικές, κλιματολογικές συνθήκες (π.χ. συνθήκες έντονης βροχόπτωσης, έντονης ξηρασίας κ.α.)
- Παρακολούθηση και αξιολόγηση των αρνητικών χαρακτηριστικών των βιοεξανθρακωμάτων, σε μακροχρόνιο επίπεδο
- Δυνατότητα δημιουργίας τοπικών, περιφερειακών εγκαταστάσεων πυρόλυσης οργανικής βιομάζας, ώστε να επιτυγχάνουμε τη διαχείριση των αγροτικών παραπροϊόντων στο χώρο δημιουργίας τους
- Τέλος, αναγκαία σε μεγάλο βαθμό είναι η ανάπτυξη τεχνικο-οικονομικών αναλύσεων που θα αξιολογούν την οικονομικότητα λειτουργίας των πυρολυτικών εγκαταστάσεων, από πλευράς εξόδων εγκατάστασης, εξόδων συντήρησης, κόστους αποθήκευσης και διατήρησης των παραπροϊόντων, εκπαίδευσης των αγροτών και κατάλληλου επιστημονικού προσωπικού

Η αξιοποίηση φυτικής βιομάζας για την παραγωγή biochar μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό κλειδί, για να ξεκλειδωθεί σε σημαντικό βαθμό, ένα μέρος του προβλήματος της κλιματικής αλλαγής, αλλά είναι κάτι αρκετά πολύπλοκο, που θα πρέπει να γίνει έπειτα από πιο εντατική έρευνα, τόσο εργαστηριακά, όσο και πειραματικά σε πραγματικές συνθήκες και σε βάθος χρόνου, για να αξιολογηθούν

ιδανικότερα, τόσο οι ευμενείς επιδράσεις των βιοεξανθρακωμάτων, όσο και οι τυχόν δυσμενείς τους συνέπειες. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσουμε να πετύχουμε κατά κάποιο ποσοστό τη βιωσιμότητα στην αγροτική παραγωγή.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση

- Abbas, F., Hammad, H.M., Anwar, F., Farooque, A.A., Jawad, R., Bakhat, H.F., Naeem, M.A., Ahmad, S. and Qaisrani, S.A., 2021. Transforming a valuable bioresource to biochar, its environmental importance, and potential applications in boosting circular bioeconomy while promoting sustainable agriculture. *Sustainability*, 13(5), 2599.
- Abenavolli, L.M., Longo, L., Proto, A.R., Galluci, F., Ghignoli, A., Zimbalatti, G., Russo, D. and Colantoni, A., 2016. Characterization of biochar obtained from olive and hazelnut prunings and comparison with the standards of European Biochar Certificate (E.B.C.). *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, 223, 698-705.
- Acena-Heras, S., Novak, J., Cayuela, M.L., Penalosa, J.M. and Moreno-Jimenez, E., 2019. Influence of pyrolyzed grape seeds/sewage sludge blends on the availability of P, Fe, Cu, As, and Cd to maize. *Agronomy*, 9(7), 406.
- Adami, L. and Schiavon, M., 2021. From Circular Economy to Circular Ecology: A review on the solution of environmental problems through circular waste management approaches. *Sustainability*, 13(2), 925.
- Agegnehu, G., Srivastava, A.K. and Bird, M.I., 2017. The role of biochar and biochar-compost in improving soil quality and crop performance: A review. *Applied Soil Ecology*, 119, 156-170.
- Aguado, R., Vera, D., Lopez-Garcia, D.A. and Torreglosa, J.P., 2021. Techno-economic assessment of a gasification plant for distributed cogeneration in the agrifood sector. *Applied Sciences*, 11(2), 660.
- Ahanchi, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Rezaei, K., Talebi, A.F., Ghaffari, A., Khoshnevisan, B. and Khounani, Z., 2018. Pistachio (*Pistachia vera*) wastes valorization: Enhancement of biodiesel oxidation stability using hull extracts of different varieties. *Journal of Cleaner Production*, 185, 825-859.
- Ahmad, J., Patuzzi, F., Rashid, U., Shahabz, M., Ngamcharussrivichai, C. and Baratieri, M., 2020. Exploring untapped effect of process conditions on biochar characteristics and applications. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101310.
- Ahmad, T. and Danish, M., 2018. Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 206, 330-348.
- Albuquerque, J.A., Sanchez, M.E., Mora, M. and Barron, V., 2016. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 2. Char characterization for

- carbon sequestration and agricultural uses. *Journal of Cleaner Production*, 120, 191-197.
- Al Afif, R., Pfeifer, C. and Proll, T., 2019. Bioenergy recovery from cotton stalk. *Advances in cotton research*.
- Alghamdi, A.G., Alkhasha, A. and Ibrahim, H.M., 2020. Effect of biochar particle size on water retention and availability in a sandy loam soil. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(12), 1042-1050.
- Ali, A., Shaheen, S.M., Guo, D., Li, Y., Xiao, R., Wahid, F., Azeem, M., Sohail, K., Zhang, T., Rinklebe, J. and Li, R., 2020a. Apricot shell- and apple tree-derived biochar affect the fractionation and bioavailability of Zn and Cd as well as the microbial activity in smelter contaminated soil. *Environmental Pollution*, 264, 114773.
- Ali, I., He, L., Ullah, S., Quan, Z., Wei, S., Iqbal, A., Munsif, F., Shah, T., Xuan, Y., Luo, Y. and Tianyuan, L., 2020b. Biochar addition coupled with nitrogen fertilization impacts on soil quality, crop productivity, and nitrogen uptake under double-cropping system. *Food and Energy Security*, 9(3), 208.
- Allouch, D., Popa, M., Popa, V.I., Lisa, G., PUIEL, A.C. and Nasri, H., 2019. Characterization of components isolated from Algerian apricot shells (*Prunus Armeniaca L.*). *Cellulose Chemistry and Technology*, 53, 9-10.
- AlNouss, A., Parthasarathy, P., Mackey, H.R., Al-Ansari, T. and McKay, G., 2021. Pyrolysis study of different fruit wastes using an Aspen Plus Model. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 5, 4.
- Al-Wabel, M.I., Hussain, Q., Usman, A.R., Ahmad, M., Abduljabbar, A., Sallam, A.S. and Ok, Y.S., 2018. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. *Land Degradation & Development*, 29(7), 2124-2161.
- Amer, M.W., Alhesan, J.S.A., Ibrahim, S., Qussay, G., Marshall, M. and Al-Ayed, O.S., 2021. Potential use of corn leaf waste for biofuel production in Jordan (physio-chemical study). *Energy*, 214, 118863.
- Arjeh, E., Akhavan, H.R., Barzegar, M. and Carbonell-Barrachina, A.A., 2020. Bio-active compounds and functional properties of pistachio hull: A review. *Trends in Food & Science Technology*, 97, 55-64.
- Arvanitoyannis, I.S. and Tserkezou, P., 2008. Wheat, barley and oat waste: a comparative and critical presentation of methods and potential uses of treated waste. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(4), 694-725.

- Awasthi, M.K., Ferreira, J.A., Sirohi, R., Sarsaiya, S., Khoshnevisan, B., Baladi, S., Sindhu, R., Binod, P., Pandey, A., Juneja, A. and Kumar, D., 2021. A critical review on the development stage of biorefinery systems towards the management of apple processing-derived waste. *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 143, 110972.
- Bakly, S., Al-Juboori, R.A. and Bowtell, L., 2019. Macadamia nutshell biochar for nitrate removal: effect of biochar preparation and process parameters. *Journal of Carbon Research*, 5, 47.
- Barker, A.V., 2019. Fertilizers. *Encyclopedia of analytical science (third Edition)*, 134-144. (<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00142-6>).
- Bartoli, M., Rosi, L., Giovannelli, A., Frediani, P. and Frediani, M., 2020. Characterization of bio-oil and bio-char produced by low-temperature microwave-assisted pyrolysis of olive pruning residue using various absorbers. *Waste Management & Research*, 38(2), 213-225.
- Bartzas, G. and Komnitsas, K., 2017. Life cycle analysis of pistachio production in Greece. *Science of the Total Environment*, 595, 13-24.
- Boukroufa, M., Boutekedjiret, C. and Chemat, F., 2017. Development of a green procedure of citrus fruits waste processing to recover carotenoids. *Resource-Efficient Technologies*, 3(3), 252-262.
- Boulding, K.E., 1966. The impact of the social sciences, 3rd ed., *The Social Sciences and the Social System*. Rutgers University Press, New Brunswick, NJ, USA.
- Bridgwater, T., 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I. *Johnson Matthew Technology Review*, 62(1), 118-130.
- Cai, N., Zhang, H., Nie, J., Deng, Y. and Baeyens, J., 2020, October. Biochar from biomass slow pyrolysis. In *IOP Conference series: Earth and Environmental Science*, 586(1), 012001. IOP Publishing.
- Calvette-Torre, I., Munoz-Almagro, N., Pacheco, M.T., Anton, M.J., Dapena, E., Ruiz, L., Margolles, A., Villamiel, M. and Moreno, F.J., 2021. Apple pomaces derived from mono-varietal Asturian ciders production are potential source of pectins with appealing functional properties. *Carbohydrate Polymers*, 264, 117980.
- Campos, P., Miller, A.Z., Knicker, H., Costa-Pereira, M.F., Merino, A. and De la Rosa, J.M., 2020. Chemical, physical and morphological properties of biochar produced from agricultural residues: implications for their use as soil amendment. *Waste Management*, 105, 256-267.
- Cardenas, A., Ammon, C., Schumacher, B., Stinner, W., Hermann, C., Schneider, M., Weinrich, S., Fischer, P., Amon, T. and Amon, B., 2021. Methane emissions from

- the storage of liquid dairy manure: Influences of season, temperature and storage duration. *Waste Management*, 121, 393-402
- Chaturvedi, T., Torres, A.I., Stephanopoulos, G., Thomsen, M.H. and Schmidt, J.E., 2020. Developing process designs for biorefineries – Definitions, Categories, and unit operations. *Energies*, 13(6), 1493.
- Cheng, H., Dong, S., Li, F., Yang, Y., Li, Y. and Li, Z., 2019. A circular economy system for breaking the development dilemma of 'Ecological Fragility-Economic Poverty' vicious circle: A CEEPS-SD analysis. *Journal of Cleaner Production*, 212, 381-392.
- Chen, W.H., Lin, B.J., Lin, Y.Y., Chu, Y.S., Ubando, A.T., Show, P.L., Ong, H.C., Chang, J.S., Ho, S.H., Culaba, A.B. and Petrissans, A., 2021a. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 82, 100887.
- Chen, Y., Wang, W., Zhou, D., Cai, B., Zhang, M., Qi, D., Jing, T., Zang, X., Zhang, L. and Xie, J., 2021b. *Acetobacter orientalis* XJC-C with a high lignocellulosic biomass-degrading ability improves significantly composting efficiency of banana residues by increasing metabolic activity and functional diversity of bacterial community. *Bioresource Technology*, 324, 124661.
- Chen, Z., An, C., Fang, H., Zhang, Y., Zhou, Z., Zhou, Y. and Zhao, S., 2020. Assessment of regional greenhouse gas emission from beef cattle production: A case study of Saskatchewan in Canada. *Journal of Environmental Management*, 264, 110443.
- Chi, N.T.L., Anto, S., Ahamed, T.S., Kumar, S.S., Shanmugam, S., Samuel, M.S., Mathimani, T., Brindhadevi, K. and Pugazhendhi, A., 2021. A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae. *Fuel*, 287, 119411.
- Chin-Pampillo, J.S., Alfaro-Vargas, A., Rojas, R., Giacomelli, C.E., Perez-Villanueva, M., Chinchilla-Soto, C., Alcaniz, J.M. and Domene, X., 2020. Widespread tropical agrowastes as novel feedstocks for biochar production: characterization and priority environmental uses. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
- Chiou, B.S., Valenzuela-Medina, D., Bilbao-Sainz, C., Klamczynski, A.K., Avena-Bustillos, R.J., Milczarek, R.R., Du, W.X., Glenn, G.M., and Orts, W.J., 2015. Torrefaction of pomaces and nut shells. *Bioresource Technology*, 177, 58-65.
- Choi, I.S., Lee, Y.G., Khanal, S.K., Park, B.J. and Bae, H.J., 2015. A low-energy, cost-effective approach to fruits and citrus peel waste processing for bioethanol production. *Applied Energy*, 140, 65-74.

- Chowdhary, P., Gupta, A., Gnansounou, E., Pandey, A. and Chaturvedi, P., 2021. Current trends and possibilities for exploitation of grape pomace as a potential source for value addition. *Environmental Pollution*, 278, 116796.
- Choudhary, T.K., Khan, K.S., Hussain, Q., Ahmad, M. and Ashfaq, M., 2019. Feedstock-induced changes in composition and stability of biochar derived from different agricultural wastes. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(19), 1-13.
- Choudhary, T.K., Khan, K.S., Hussain, Q. and Ashfaq, M., 2020. Nutrient availability to maize crop (*Zea mays* L.) in biochar amended alkaline subtropical soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(2), 1293-1306.
- Czekala, W., Jezowska, A. and Chelkowski, D., 2019. The use of biochar for the production of organic fertilizers. *Journal of Ecological Engineering*, 20(1), 1-8.
- Das, P., Chandramohan, V.P., Mathimani, T. and Pugazhendhi, A., 2021. Recent advances in thermochemical methods for conversion of algal biomass to energy. *Science of the Total Environment*, 766, 144608.
- Delgado-Moreno, L., Bazhari, S., Gasco, G., Mendez, A., El Azzouzi, M. and Romero, E., 2021. New insights into the efficient removal of contaminants by biochars and hydrochars derived from oil wastes. *Science of the Total Environment*, 752, 141838.
- Deshwal, G.K., Alam, T., Panjagari, N.R. and Bhardwaj, A., 2021. Utilization of cereal crop residues, cereal milling, sugarcane and dairy processing by-products for sustainable packaging solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-16.
- Din, M.I., Amanat, A., Hussain, Z., Khalid, R. and Rauf, A., 2021. Pyrolysis of almond shell biomass: effect of temperature and catalyst on product yield. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-14.
- Dinc, G. and Yel., E., 2020. Comparative study of olive pomace pyrolysis with/without ultrasonic preprocessing. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(5), 2511-2528.
- Drogoudi P.D., Pantelidis, G., Bacchetta, L., De Giorgio, D., Duval, H., Metzidakis, I. and Spera, D., 2013. Protein and mineral nutrient contents in kernels from 72 sweet almond cultivars and accessions grown in France, Greece and Italy. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 64(2), 209-209.
- Duan, M., Wu, F., Jia, Z., Wang, S., Cai, Y. and Chang, S.X., 2020. Wheat straw and its biochar differently affect soil properties and field-based greenhouse gas emission in a Chernozemic soil. *Biology and Fertility of Soils*, 56, 1023-1036.

- Duan, Y., Mehariya, S., Kumar, A., Singh, E., Yang, J., Kumar, S., Li, H. and Kumar Awasthi, M., 2021. Apple orchard waste recycling and valorization of valuable product-A review. *Bioengineered*, 12(1), 476-495.
- Duan, X., Zhang, C., Srinivasakannan, C. and Wang, X., 2017. Waste walnut shell valorization to iron loaded biochar and its application to arsenic removal. *Resource-Efficient Technologies*, 3(1), 29-36.
- Dwyer, K., Hosseinian, F. and Rod, M., 2014. The market potential of grape waste alternatives. *Journal of Food Research*, 3(2), 91-91.
- El-Bassi, L., Azzaz, A.A., Jellali, S., Akrou, H., Marks, E.A.N., Ghimbeu, C.M. and Jeguirim, M., 2021. Application of olive mill waste-based biochars in agriculture: Impact on soil properties, enzymatic activities and tomato growth. *Science of the Total Environment*, 755, 142531.
- El-Bassi, L., Ferjani, A.I., Jeguirim, M., Bennici, S., Jellali, S., Akrou, H., Thevenin, N., Ruidavets, L., Muller, A. and Limousy, L., 2020. Production of biofertilizer from exhausted grape marc waste: agronomic and environmental impact on plant growth. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- El-Naggar, A., Lee, S.S., Rinklebe, J., Farooq, M., Song, H., Sarmah, A.K., Zimmerman, A.R., Ahmad, M., Shaheen, S.M. and Ok Y.S., 2019. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma*, (337), 536-554.
- Elakremi, M., Sillero, L., Ayed, L., Labidi, J. and Moussaoui, Y., 2020. Chemical composition of leaves and hulls from Pistacia vera L., an Evaluation of phenolic content and antioxidant properties of their extracts. *Research Square*, (doi: 10.21203/rs.3.rs-128147/v1).
- Espinach, F.X., Espinosa, E., Reixach, R., Rodriguez, A., Mutje, P. and Tarres, Q., 2020. Study on the macro and micromechanics tensile strength properties of orange tree pruning fiber as sustainable reinforcement on bio-polyethylene compared to oil-derived polymers and its composites. *Polymers*, 12(10), 2206.
- Fahmy, T.Y., Fahmy, Y., Mobarak, F., El-Sakhawy, M. and Abou-Zeid, R.E., 2020. Biomass pyrolysis: past, present, and future. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 17-32.
- Feng, L., Gao, Y., Dai, Z., Dan, H., Xiao, F., Yue, Q., Gao, B. and Wang, S., 2021. Preparation of a rice straw-based green separation layer for efficient and persistent oil-in-water emulsion separation. *Journal of Hazardous Materials*, 415, 125594.
- Ferreira, C.I., Calisto, V., Santos, S.M., Cuerd-Correa, E.M., Otero, M., Nadais, H. and Esteves, V.I., 2015. Application of pyrolysed agricultural biowastes as adsorbents

- for fish anaesthetic (MS-222) removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 313-324.
- Filho, J.F.L., Barbosa, C.F., Carneiro, J.S.D.S. and Melo, L.C.A., 2019. Diffusion and phosphorus solubility of biochar-based fertilizer: Visualization, chemical assessment and availability to plants. *Soil & Tillage Research*, 194, 104298.
- Flammini, A., Brundin, E., Grill, R. and Zellweger, H., 2020. Supply chain uncertainties of small-scale coffee husk-biochar production for activated carbon in Vietnam. *Sustainability*, 12(19), 8069.
- Fodah, A.E.M., Ghosal, M.K. and Behera, D., 2020. Solar-powered microwave pyrolysis of corn stover for value-added products and process techno-economic assessment. *International Journal of Energy Research*, 45(4), 5679-5694.
- Gan, F., Cheng, B, Jin, Z., Dai, Z., Wang, B., Yang, L. and Jiang, X., 2021. Hierarchical porous biochar from plant-based biomass through selectively removing lignin carbon from biochar for enhanced removal of toluene. *Chemosphere*, 279, 130514.
- Garcia-Martin, J.F., Cuevas, M., Feng, C.H., Mateos, P.A., Torres-Garcia, M. and Sanchez, S., 2020. Energetic valorisation of olive biomass: Olive-tree pruning, olive stones and pomaces. *Processes*, 8(5), 511.
- Gayathri, R., Mahboob, S., Govindarajan, M., Al-Ghanim, K.A., Ahmed, Z., Al-Mulahim, N., Vodovnik, M. and Vijayalakshmi, S., 2021. A review on biological carbon sequestration: a sustainable solution for a cleaner air environment, less pollution and lower health risks. *Journal of King Saud University – Science*, 33, 101282.
- Ge, S., Yek, P.N.Y., Cheng, Y.W., Xia, C., Mahri, W.A.W., Liew, R.K., Peng, W., Yuan, T.Q., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M. and Sonne, C., 2021. Progress in microwave pyrolysis conversion of agricultural waste to value-added biofuels: A batch to continuous approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110148.
- Ghodake, G.S., Shinde, S.K., Kadam, A.A., Saratale, R.G., Saratale, G.D., Kumar, M., Palem, R.R., Al-Swaiman, H.A., Elgorban, A.M., Syed, A. and Kim, D.Y., 2021. Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126645.
- Glaser, B. and Lehr, V.I., 2019. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. *Scientific Reports*, 9(1), 1-9.

- Gomez, N., Rosas, J.G., Cara, J., Martinez, O., Albuquerque, J.A. and Sanchez, M.E., 2016. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *Journal of Cleaner Production*, 120, 181-190.
- Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J. and Martinez-Fernandez, J., 2018. Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel*, 228, 254-262.
- Greco, G., Di Stasi, C., Rego, F., Gonzalez, B. and Manya, J.J., 2020. Effects of slow-pyrolysis conditions on the product yields and properties and on exergy efficiency: A comprehensive assessment for wheat straw. *Applied Energy*, 279, 115842.
- Griggs, D., Stafford-Smith, M., Gaffney, O., Rockstrom, J., Ohman, M.C., Shyamsundar, P., Steffen, W., Glaser, G., Kanie, N. and Noble, I., 2013. Policy: Sustainable development goals for people and planet. *Nature*, 495(7441), 305-307.
- Guine, R.P., Barroca, M.J., Coldea, T.E., Bartkiene, E. and Anjos, O., 2021. Apple fermented products: an overview of technology, properties and health effects. *Processes*, 9(2), 223.
- Guo, M., 2020. The 3R principles for applying biochar to improve soil health. *Soil Systems*, 4(1), 9.
- Gupta, S., Gupta, G.K. and Mondal, M.K., 2019. Slow pyrolysis of chemically treated walnut shell for valuable products: Effect of process parameters and in-depth product analysis. *Energy*, 181, 665-676.
- Gupta, S., Mondal, P., Borugadda, V.B. and Dalai, A.K., 2021. Advances in upgradation of pyrolysis bio-oil and biochar towards improvement in bio-refinery economics: a comprehensive review. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101276.
- Haddad, K., Jeguirim, M., Jellali, S., Thevenin, N., Ruidavets, L. and Limousy, L., 2021. Biochar production from Cypress sawdust and olive mill wastewater: Agronomic approach. *Science of the Total Environment*, 752, 141713.
- Hamawand, I., Sandell, G., Pittaway, P., Chakrabatry, S., Yusaf, T., Chen, G., Seneweer, S., Al-Lwayzy, S., Bennett, J. and Hopf, J., 2016. Bioenergy from cotton industry wastes: a review and potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 66, 435-448.
- Hamed, M., Bougatef, H., Karoud, W., Krichen, F., Haddar, A., Bougatef, A. and Sila, A., 2020. Polysaccharides extracted from pistachio external hull: Characterization,

- antioxidant activity and potential application on meat as preservative. *Industrial Crops & Products*, 148, 112315.
- Han, L., Sun, K., Yang, Y., Xia, X., Li, F., Yang, Z. and Xing, B., 2020. Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon. *Geoderma*, 364, 114184.
- Hanajima, D., 2020. Collection of ear corn residue and its utilization as a bulking agent for cow manure composting. *Animal Science Journal*, 91(1), 13323.
- Haque, A.N.M.A., Remadevi, R. and Naebe, M., 2020. A review on cotton gin trash: Sustainable commodity for material fabrication. *Journal of Cleaner Production*, 281, 125300.
- Hashem, A.H., Saeid, E., Hasanin, M.S., 2020. Green and eco-friendly bio-removal of methylene blue dye from aqueous solution using biologically activated banana peel waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100333.
- Hokmabadi, H., 2018. Pistachio wastes in Iran and the potential to recapture them in value chain. *Pistachio and Health Journal*, 1(4), 1-12.
- Hoon, W.F., Jack, S.P., Malek, M.F.A. and Hassan, N., 2012. Alternatives for PCB Laminates: Dielectric properties' measurements at microwave frequencies. *Dielectric Material*.
- Hu, Q., Jung, J., Chen, D., Leong, K., Song, S., Li, F., Mohan, B.C., Yao, Z., Prabhakar, A.K., Lin, X.H., and Lim, E.Y., 2021. Biochar industry to circular economy. *Science of the Total Environment*, 757, 143820.
- Hu, X. and Gholizadeh, M., 2019. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialization stage. *Journal of Energy Chemistry*, 39, 109-143.
- Hu, X., Zhang, X., Ngo, H.H., Guo, W., Wen, H., Li, C., Zhang, Y. and Ma, C., 2020. Comparison study on the ammonium adsorption of the biochars derived from different kinds of fruit peels. *Science of the Total Environment*, 707, 135544.
- Hussain, R., Ravi, K. and Garg, A., 2020. Influence of biochar on the soil water retention characteristics (SWRC): Potential application in geotechnical engineering structures. *Soil & Tillage Research*, 204, 104713.
- Ibrahim, H.H., Bilsborrow, P.E. and Phan, A.N., 2021. Intensification of pre-treatment and fractionation of agricultural residues. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 159, 108231.
- Ippolito, J.A., Cui, L., Kammann, C., Wrage-Monnig, N., Estavillo, J.M., Fuertes-Mandizabal, T., Cayuela, M.L., Sigua, G., Novak, J., Spokas, K. and Borchard, N.,

2020. Feedstock choice, pyrolysis temperature and type influence biochar characteristics: a comprehensive meta-data analysis review. *Biochar*, 2, 421-438.
- Islam, M., Halder, M., Siddique, M.A., Razir, S.A.A., Sikder, S. and Joardar, J.C., 2019. Banana peel biochar as alternative source of potassium for plant productivity and sustainable agriculture. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 8(1), 407-413.
- Jahanban-Esfahlan, A., Jahanban-Esfahlan, R., Tabibiazar, M., Roufegrinejad, L. and Amarowicz, R., 2020. Recent advances in the use of walnut (*Juglans regia L.*) shell as a valuable plant-based bio-sorbent for the removal of hazardous materials. *RSC Advances*, 10(12), 7026-7047.
- Jalayeri, H. and Pepe, F., 2019. Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu(II) removal from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 168, 64-71.
- Jatav, H.S., Singh, S.K., Jatav, S.S., Rajput, V.D., Parihar, M., Mahawer, S.K. and Singhal, R.K., 2020. Importance of biochar in agriculture and its consequence. *Application of Biochar for Environmental Safety*, 109.
- Jayarathne, J.R.R.N., Deepagoda, T.C., Clough, T.J., Thomas, S., Elberling, B. and Smits, K.M., 2021. Effect of aggregate size distribution on soil moisture, soil-gas diffusivity, and N₂O emissions from a pasture soil. *Geoderma*, 383, 114737.
- Jeguirim, M., Khiari, B. and Limousy, L., 2019. Biomass feedstocks. In *Char and Carbon materials derived from Biomass*, 1-38, Elsevier.
- Jena, J., Das, T. and Sarkar, U., 2021. Explicating proficiency of waste biomass-derived biochar for reclaiming phosphate from source-separated urine and its application as a phosphate biofertilizer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104648.
- Jeong, D., Park, H., Jang, B.K., Ju, Y., Shin, M.H., Oh, E.J., Lee, E.J. and Kim, S.R., 2021. Recent advances in the biological valorization of citrus peel waste into fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 323, 124603.
- Jien, S.H., 2019. Physical characteristics of biochars and their effects on soil physical properties. In *Biochar from Biomass and Waste*, 21-35, Elsevier.
- Jin, Q., Wang, Z., Feng, Y., Kim, Y.T., Stewart, A.C., O'Keefe, S.F., Neilson, A.P., He, Z. and Huang, H., 2020. Grape pomace and its secondary waste management: Biochar production for a broad range of lead (Pb) removal from water. *Environmental Research*, 186, 109442.

- Jindo, K., Audette, Y., Higashikawa, F.S., Silva, C.A., Akashi, K., Mastrolonardo, G., Sanchez-Monedero, M.A. and Mondini, C., 2020a. Role of biochar in promoting circular economy in the agricultural sector. Part 1: A review of the biochar roles in soil N, P and K cycles. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 7(1), 1-12.
- Jindo, K., Sanchez-Monedero, M.A., Mastrolonardo, G., Audette, Y., Higashikawa, F.S., Silva, C.A., Akashi, K. and Mondini, C., 2020b. Role of biochar in promoting circular economy in the agricultural sector. Part 2: A review on the biochar roles in growing media, composting and as soil amendment. *Chemical and Biological technologies in Agriculture*, 7(16), 1-10.
- Jing, Y., Zhang, Y., Han, I., Wang, P., Mei, Q. and Huang, Y., 2020. Effects of different straw biochars on soil organic carbon, nitrogen, available phosphorus, and enzyme activity in paddy soil. *Scientific Reports*, 10(1), 1-12.
- Jones, Jr, J.B., 2012. *Plant nutrition and soil fertility manual*. Second edition, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Joseph, S., Graber, E.R., Chia, C., Munroe, P., Donne, S., Thomas, T., Nielsen, S., Marjo, C., Rutledge, H., Pan, G.X. and Li, L., 2013. Shifting paradigms: development of high-efficiency biochar fertilizers based on nano-structures and soluble components. *Carbon Management*, 4(3), 323-343.
- Kadoglidou, K., Kalaitzidis, A., Stavrakoudis, D., Mygdalia, A. and Katsantonis, D., 2019. A novel compost for rice cultivation developed by rice industrial by-products to serve circular economy. *Agronomy*, 9(9), 553.
- Kaur, M., Kumar, M., Sachdeva, S. and Puri, S.K., 2020. An efficient multiphase bioprocess for enhancing the renewable energy production from almond shells. *Energy Conversion and Management*, 203, 112235.
- Kavitha, B., Reddy, P.V.L., Kim, B., Lee, S.S., Pandey, S.K. and Kim, K.H., 2018. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: a review. *Journal of Environmental Management*, 227, 146-154.
- Kaya, N., Arslan, F. and Yildiz Uzun, Z., 2020, Production and characterization of carbon-based adsorbents from waste lignocellulosic biomass: their effectiveness in heavy metal removal. *Fullness, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(10), 769-780.
- Khiari, B. and Jeguirim, M., 2018. Pyrolysis of grape marc from Tunisian wine industry: feedstock characterization, thermal degradation and kinetics analysis. *Energies*, 11(4), 730.

- Kim, Y., Oh, J.I., Vithanage, M., Park, Y.K., Lee, J. and Kwon, E.E., 2019. Modification of biochar properties using CO₂. *Chemical Engineering Journal*, 372, 383-389.
- Kocaman, S., 2020. Chemical modification of apricot kernel shell waste and its effect on phenolic novolac epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(30), 49267.
- Koli, P., Bhardwaj, N.R. and Mahawer, S.K., 2019. Agrochemicals: Harmful and beneficial effects on climate changing scenarios. In *Climate Change and Agricultural Ecosystems*, 4, 65-94
- Komnitsas, K.A. and Doula, M.K., 2017. Framework to improve sustainability of agriculture in small islands: The case of *Pistacia vera* L. cultivation in Aegina, Greece. *Environmental Forensics*, 18(3), 214-225.
- Komnitsas, K.A. and Zaharaki, D., 2016. Morphology of modified biochar and its potential for phenol removal from aqueous solutions. *Frontiers in Environmental Science*, 4, 26.
- Konca, T. and Tunc, K., 2020. Investigation of total aflatoxin in corn and corn products in corn wet-milling industry. *Journal of Food Processing and Preservation*, 44(11), 14893.
- Kosakowski, W., Bryszewska, M.A. and Dziugan, P., 2020. Biochars from post-production biomass and waste from wood management: Analysis of carbonization products. *Materials*, 13(21), 4971.
- Kumar, A. and Bhattacharya, T., 2020. Biochar: a sustainable solution, *Environment, Development and Sustainability*, (1-39. 10.1007/s10668-020-00970-0).
- Kumari, D. and Singh, R., 2018. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 877-891.
- Kundu, D., Banerjee, S., Karmakar, S. and Banerjee, R., 2021. Valorization of citrus lemon wastes through biorefinery approach: An industrial symbiosis. *Bioresource Technology Reports*, 15, 100717.
- Kwoczynski, Z. and Cmelik, J., 2021. Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. *Journal of Cleaner Production*, 280, 124302.
- Kwon, G., Bhatnagar, A., Wang, H., Kwon, E.E. and Song, H., 2020. A review of recent advancements in utilization of biomass and industrial wastes into engineered biochar. *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123242.

- Kyriakou, M., Chatziiona, V.K., Costa, C.N., Kallis, M., Koutsokeras, L., Constantinides, G. and Koutinas, M., 2019. Biowaste-based biochar: A new strategy for fermentative bioethanol overproduction via whole-cell immobilization. *Applied Energy*, 242, 480-491.
- Lam, W.Y., Chatterton, J., Sim, S., Kulak, M., Beltran, A.M., Huijbregts, M.A., 2021. Estimating greenhouse gas emissions from direct land use change due to crop production in multiple countries. *Science of the Total Environment*, 755, 143338.
- Lama-Munoz, A., del Mar-Contreras, M., Espinola, F., Moya, M., Romero, I. and Castro, E., 2020. Characterization of the lignocellulosic and sugars composition of different olive leaves cultivars. *Food Chemistry*, 329, 127153.
- Lee, J., Sarmah, A.K. and Kwon, E.E., 2019. Production and formation of biochar. In *Biochar from Biomass and Waste*, 3-18. Elsevier.
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H. and Huang, H., 2020. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *Science of the Total Environment*, 763, 144204.
- Leontief, W., 1991. The economy as a circular flow. *Structural Change and Economic Dynamics*, 2(1), 181-212.
- Li, H., Wang, L., Peng, Y., Zhang, S., Lv, S., Li, J., Abdo, A.I., Zhou, C. and Wang, L., 2021a. Film mulching, residue retention and N fertilization affect ammonia volatilization through soil labile N and C pools. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 308, 107272.
- Li, Q.W., Liang, J.F., Zhang, X.Y., Feng, J.G., Song, M.H. and Gao, J.Q., 2021b. Biochar addition affects root morphology and nitrogen uptake capacity in common reed (*Phragmites australis*). *Science of the Total Environment*, 766, 144381.
- Li, S., Chan, C.Y., Sharbatmaleki, M., Trejo, H. and Delagah, S., 2020. Engineered biochar production and its potential benefits in a closed-loop water-reuse agriculture system. *Water*, 12(10), 2847.
- Li, Z. and Delvaux, B., 2019. Phytolith-rich biochar: A potential Si fertilizer in desilicated soils. *GCB Bioenergy*, 11(11), 1264-1282.
- Liao, F., Yang, L., Li, Q., Li, Y.R., Yang, L.T., Anas, M. and Huang, D.L., 2018. Characteristics and inorganic N holding ability of biochar derived from the pyrolysis of agricultural and forestall residues in the southern China. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 134, 544-551.

- Lin, W., Ding, J., Xu, C., Zheng, Q., Zhuang, S., Mao, L., Li, Q., Liu, X. and Li, Y., 2020. Evaluation of N₂O sources after fertilizers application in vegetable soil by dual isotopocule plots approach. *Environmental Research*, 188, 109818.
- Liu, J., Ganesan, S.P., Li, X., Garg, A., Singhal, A., Dosetti, K.D. and Feng, H., 2020. Dynamics of biochar-Silty Clay interaction using in-house fabricated cyclic loading apparatus: A case study of Coastal Clay and novel peach biochar from the Qingdao region of China. *Sustainability*, 12(7), 2599.
- Liu, S., Li, J., Xu, S., Wang, M., Zhang, Y. and Xue, X., 2019. A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature. *Bioresource Technology*, 282, 48-55.
- Lopez, R., Gonzalez-Arias, J., Pereira, F.J., Fernandez, C. and Cara-Jimenez, J., 2021. A techno-economic study of HTC processes coupled with power facilities and oxy-combustion systems. *Energy*, 219, 119651.
- Luo, W., Qian, L., Liu, W., Zhang, X., Wang, Q., Jiang, H., Cheng, B., Ma, H. and Wu, Z., 2021. A potential Mg-enriched biochar fertilizer: Excellent slow-release performance and release mechanism of nutrients. *Science of the Total Environment*, 768, 144454.
- MacArthur, E., 2013. Towards the Circular Economy. *Journal of Industrial Ecology*, 2, 23-44.
- Machado, P.V.F., Farrell, R.E., Bell, G., Taveira, C.J., Congreves, K.A., Voroney, R.P., Deen, W. and Wagner-Riddle, C., 2021. Crop residues contribute minimally to spring-thaw nitrous oxide emissions under contrasting tillage and crop rotations. *Soil Biology and Biochemistry*, 152, 108057.
- Magalhaes, D., Gurel, K., Matsakas, L., Christakopoulos, P., Pisano, I., Leahy, J.J., Kazanc, F. and Trubetskaya, A., 2021. Predictions of yields and composition of char from fast pyrolysis of commercial lignocellulosic materials, organosolv fractionated and torrefied olive stones. *Fuel*, 289, 119862.
- Majumder, S., Neogi, S., Dutta, T., Powel, M.A. and Banik, P., 2019. The impact of biochar on soil carbon sequestration: Meta-analytical approach to evaluating environmental and economic advantages. *Journal of Environmental Management*, 250, 109466.
- Manolikaki, I.I., Mangolis, A. and Diamadopoulos, E., 2016. The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. *Journal of Environmental Management*, 181, 536-543.

- Maragkaki, A.E., Kotrotsios, T., Samaras, P., Manou, A., Lasaridi, K. and Manios, T., 2016. Quantitative and qualitative analysis of biomass from agroindustrial processes in the Central Macedonia region, Greece. *Waste and Biomass Valorization*, 7(2), 383-395.
- Markhali, F.S., Teixeira, J.A. and Rocha, C.M., 2020. Olive tree leaves – A source of valuable active compounds. *Processes*, 8(9), 1177.
- Marra, R., Vinale, F., Cesarano, G., Lombardi, N., d'Errico, G., Crasto, A., Mazzei, P., Piccolo, A., Incerti, G., Woo, S.L. and Scala, F., 2018. Biochars from olive mill waste have contrasting effects on plants, fungi and phytoparasitic nematodes. *PloS one*, 13(6), 1-24.
- Masebinu, S.O., Akinlabi, E.T., Muzenda, E. and Aboyade, A.O., 2019. A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103, 291-307.
- Mattas, K., Tsakiridou, E., Karelakis, C., Kallirrois, N., Gatsikos, A. and Papadopoulos, I., 2019. PDO Zagora and PGI Kastoria apples in Greece. In *Sustainability of European Food Quality Schemes*, 231-264, Springer, Cham.
- Mavromatis, T., 2015. Crop-climate relationships of cereals in Greece and the impacts of recent climate trends. *Theoretical and Applied Climatology*, 120(3), 417-432.
- Mechnou, I., Mourtah, I., Raji, Y., Cherif, A., Lebrun, L. and Hlaibi, M., 2021. Effective treatment and the valorization of solid and liquid toxic discharges from olive oil industries, for sustainable and clean production of bio-coal. *Journal of Cleaner Production*, 288, 125649.
- Mendes, K.F., de Sousa, R.N., Goulart, M.O. and Tornisielo, V.L., 2020. Role of raw feedstock and biochar amendments on sorption-desorption and leaching potential of three ³H- and ¹⁴C- labelled pesticides in soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(3), 1373-1386.
- Meyer, S., Genesio, L., Vogel, I., Schmidt, H.P., Soja, G., Someus, E., Shackley, S., Verheijen, F.G. and Glaser, B., 2017. Biochar standardization and legislation harmonization. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 25(2), 175-191.
- Miklavcic-Visnjevec, A., Baker, P., Charlton, A., Preskett, D., Peeters, K., Tavzes, C., Kramberger, K. and Schwarzkopf, M., 2021. Developing an olive biorefinery in Slovenia: Analysis of phenolic compounds found in olive mill pomace and wastewater. *Molecules*, 26(1), 7.

- Miranda, M.T., Garcia-Mateos, R., Arranz, J.I., Sepulveda, F.J., Romero, P. and Botez-Jimenez, A., 2021. Selective use of corn crop residues: Energy viability. *Applied Sciences*, 11(7), 3284.
- Mireles, S., Parsons, J., Trad, T., Cheng, C.L. and Kang, J., 2019. Lead removal from aqueous solutions using biochars derived from corn stover, orange peel, and pistachio shell. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(10), 5817-5826.
- Muigai, H.H., Bordoloi, U., Hussain, R., Ravi, K., Moholkar, V.S. and Kalita, P., 2021. A comparative study on synthesis and characterization of biochars derived from lignocellulosic biomass for their candidacy in agronomy and energy applications. *International Journal of Energy Research*, 45(3), 4765-4781.
- Myers, D., Berg, H. and Maneas, G., 2019. Comparing the soundscapes of organic and conventional olive groves: a potential method for bird diversity monitoring. *Ecological indicators*, 103, 642-649
- Nazimudheen, G., Sekhar, N.C., Sunny, A., Kallingal, A. and Hasanath, B., 2021. Physiochemical characterization and thermal kinetics of lignin recovered from sustainable agrowaste for bioenergy applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(6), 4798-4807.
- Negro, M.J., Manzanares, P., Ruiz, E., Castro, E. and Ballesteros, M., 2017. The biorefinery concept for the industrial valorization of residues from olive oil industry. *Olive Mill Waste*, 3, 57-78. Academic Press.
- Nguyen, T.T., Bailleres, H., Redman, A., Leggate, W., Vandi, L.J. and Heitzmann, M., 2020. Homogenous particleboard made from whole cotton (*Gossypium hirsutum* L.) stalk agricultural waste: optimisation of particle size and influence of cotton residue on performance. *BioResources*, 15(4), 7730-7748.
- Nguyen, L.T.T. and Kravchenko, A.N., 2021. Effects of cover crops on soil CO₂ and N₂O emissions across topographically diverse agricultural landscapes in corn-soybean-wheat organic transition. *European Journal of Agronomy*, 122, 126189.
- Nguyen, T.T.N., Xu, C.Y., Tahmasbian, I., Che, R., Xu, Z., Zhou, X., Wallace, H.M. and Bai, S.H., 2017. Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: a review and meta-analysis. *Geoderma*, 288, 79-96.
- Nidheesh, P.V., Gopinath, A., Ranjith, N., Akre, A.P., Sreedharan, V. and Kumar, M.S., 2021. Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126582.
- Noszczyk, T., Dyjakon, A. and Koziel, J.A., 2021. Kinetic parameters of nut shells pyrolysis. *Energies*, 14(3), 682.

- Novak, J.M., Johnson, M.G. and Spokas, K.A., 2018. Concentration and release of phosphorus and potassium from lignocellulosic- and manure-based biochars for fertilizer reuse. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 2, 54.
- Novara, A., Cerda, A., Barone, E. and Gristina, L., 2021. Cover crop management and water conservation in vineyard and olive orchards. *Soil & Tillage Research*, 208, 104896.
- Nunes, L.J., Loureiro, L.M., Sa, L.C. and Silva, H.F., 2020. Waste recovery through thermochemical conversion technologies: A case study with several Portuguese agroforestry by-products. *Clean Technologies*, 2(3), 377-391.
- Oladele, S.O., Adeyemo, A.J. and Awodun, M.A., 2019. Influence of rice husk biochar and inorganic fertilizer on soil nutrients availability and rain-fed rice yield in two contrasting soils. *Geoderma*, 336, 1-11.
- Ordoudi, S.A., Bakirtzi, C. and Tsimidou, M.Z., 2018. The potential of tree fruit stone and seed wastes in Greece as sources of bioactive ingredients. *Recycling*, 3(1), 9.
- Ortiz, L.R., Torres, E., Zalazar, D., Zhang, H., Rodriguez, R. and Mazza, G., 2020. Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics. *Renewable Energy*, 155, 837-847.
- Padam, B.S., Tin, H.S., Chye, F.Y. and Abdullah, M.I., 2014. Banana by-products: an under-utilized renewable food biomass with great potential. *Journal of Food Science and Technology*, 51(12), 3527-3545.
- Palansooriya, K.N., Ok, Y.S., Awad, Y.M., Lee, S.S., Sung, J.K., Koutsospyros, A. and Moon, D.H., 2019. Impacts of biochar application on upland agriculture: a review. *Journal of Environmental Management*, 234, 52-64.
- Pandecha, K., Pongtomkulpanich, A., Sukchai, S. and Suriwong, T., 2015. Thermal properties of corn husk fiber as insulation for flat plate solar collector. *Journal of Renewable Energy and Smart Grid Technology*, 10(1), 27-36.
- Pap, S., Bezanovic, V., Radonic, J., Babic, A., Saric, S., Adamovic, D. and Sekulic, M.T., 2018. Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead. *Journal of Molecular Liquids*, 268, 315-325.
- Pardo, P., Bernal, P. and Clemente, R., 2017. The use of olive mill waste to promote phytoremediation. *Olive Mill Waste*, 9, 183-204.
- Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Kang, S.W., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D. and Seo, D.C., 2015. Characteristics of biochar derived from fruit tree pruning wastes

- and their effects on lead adsorption. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 58(5), 751-760.
- Patel, S., Kundu, S., Halder, P., Ratnayake, N., Marzbali, M.H., Aktar, S., Selezneva, E., Paz-Ferreiro, J., Surapaneni, A., de Figueiredo, C.C. and Sharma, A., 2020. A critical literature review on biosolids to biochar: an alternative biosolids management option. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 1-35.
- Pellera, F.M. and Gidarakos, E., 2018. Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. *Waste Management*, 71, 689-703.
- Phuong, N.T.K., Khoi, C.M., Ritz, K., Sinh, N.V., Tarao, M. and Toyota, K., 2020. Potential use of rice husk biochar and compost to improve P availability and reduce GHG emissions in acid sulphate soils. *Agronomy*, 10(5), 685.
- Pode, R., 2016. Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1468-1485.
- Prgomet, I., Goncalves, B., Dominguez-Perles, R., Pascual-Seva, N. and Barros, A.I., 2017. Valorization challenges to almond residues: Phytochemical composition and functional application. *Molecules*, 22(10), 1774.
- Qadeer, S., Anjum, M., Khalid, A., Waqas, M., Batool, A. and Mahmood, T., 2017. A dialogue on perspectives of biochar applications and its environmental risks. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 1-26.
- Qian, L., Chen, L., Joseph, S., Pan, G., Li, L., Zheng, J., Zhang, X., Zheng, J., Yu, X. and Wang, J., 2014. Biochar compound fertilizer as an option to reach high productivity but low carbon intensity in rice agriculture of China. *Carbon Management*, 5(2), 145-154.
- Queiros, C.S., Cardoso, S., Lourenco, A., Ferreira, J., Miranda, I., Lourenco, M.J.V. and Pereira, H., 2020. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(1), 175-188.
- Qureshi, K.M., Lup, A.N.K., Khan, S., Abnisa, F. and Daud, W.M.A.W., 2018. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 131, 52-75.
- Ramos, M., Dominici, F., Luzi, F., Jimenez, A., Garrigos, M.C., Torre, L. and Puglia, D., 2020. Effect of almond shell waste on physicochemical properties of polyester-based biocomposites. *Polymers*, 12(4), 835.

- Rangabhashiyam, S. and Balasubramanian, P., 2019. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application – A review. *Industrial Crops & Products*, 128, 405-423.
- Rashidi, N.A. and Yusup, S., 2020. A mini review of biochar synthesis, characterization, and related standardization and legislation. *Application of biochar for Environmental safety*, 11(2), 1-16.
- Rekleitis, G., Haralambous, K.J., Loizidou, M. and Aravossis, K., 2020. Utilization of agricultural and livestock waste in anaerobic digestion (A.D): Applying the biorefinery concept in a circular economy. *Energies*, 13(17), 4428.
- Reyhanitabar, A., Farhadi, E., Ramezanzadeh, H. and Oustan, S., 2020. Effect of pyrolysis temperature and feedstock sources on physicochemical characteristics of biochar. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 22(2), 547-561.
- Richard, E.N., Hilonga, A., Machunda, R.L. and Njau, K.N., 2020. Two-stage banana leaves wastes utilization towards mushroom growth and biogas production. *3 Biotech*, 10(12), 1-8.
- Roy, P. and Dias, G., 2017. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 59-69
- Ruzickova, J., Koval, S., Raclavska, H., Kuchel, M., Svedova, B., Raclavsky, K., Juchelkova, D. and Scala, F., 2021. A comprehensive assessment of potential hazard caused by organic compounds in biochar for agricultural use. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123644.
- Saeid, A. and Chojnacka, K., 2019. Fertilizers: Need for new strategies. In *Organic farming*, 4, 91-116. Woodhead Publishing.
- Saffari, N., Hajabbasi, M.A., Shirani, H., Mosaddeghi, M.R. and Owens, G., 2021. Influence of corn residue biochar on water retention and penetration resistance in a calcareous sandy loam soil. *Geoderma*, 383, 114734.
- Sagani, A., Hagidimitriou, M. and Dedoussis, V., 2019. Perennial tree pruning biomass waste exploitation for electricity generation: The perspective of Greece. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 31, 77-85.
- Sahoo, K., Kumar, A. and Chakraborty, J.P., 2021. A comparative study on valuable products: bio-oil, biochar, non-condensable gases from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Material cycles and Waste Management*, 23(1), 186-204.
- Sanchez-Monedero, M.A., Cayuela, M.L., Sanchez-Garcia, M., Vandecasteele, B., D'Hose, T., Lopez, G., Martinez-Gaitan, C., Kuikman, P.J., Sinicco, T. and Mondini, C., 2019. Agronomic evaluation of biochar, compost and biochar-blended compost

- across different cropping systems: Perspective from the European Project FERTIPLUS. *Agronomy*, 9(5), 225.
- Sanchez-Reinoso, A.D., Avila-Pedraza, E.A. and Restrepo-Diaz, H., 2020. Use of biochar in agriculture. *Acta Biologica Colombiana*, 25(2), 327-338.
- Savci, S., 2012 Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *APCBEE Procedia I*, 287-292.
- Schmidt, H.P., Anca-Couce, A., Hagemann, N., Werner, C., Gerten, D., Lucht, W. and Kammann, C., 2019. Pyrogenic carbon capture and storage. *GCB Bioenergy*, 11(4), 573-591.
- Schmidt, H.P., Bucheli, T., Kammann, C., Glaser, B., Abiven, S. and Leifeld, J., 2016. European Biochar Certificate – Guidelines for a sustainable production of Biochar.
- Sekulic, M.T., Pap., S., Stojanovic, Z., Boskovic, N., Radonic, J. and Knudsen, T.S., 2018. Efficient removal of priority, hazardous priority and emerging pollutants with *Prunus armeniaca* functionalized biochar from aqueous wastes: Experimental optimization and modelling. *Science of the Total Environment*, 613, 736-750.
- Sfakiotakis, S. and Vamvuka, D., 2018. Thermal decomposition behaviour, characterization and evaluation of pyrolysis products of agricultural wastes. *Journal of the Energy Institute*, 91(6), 951-961.
- Shaikhiev, I.G., Kraysman, N.V. and Svergunsova, S.V., 2021. Review of Almond (*Prunus Dulcis*) shell use to remove pollutants from aquatic environments. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(6), 14866-14880.
- Sharma, K., Mahato, N., Cho, M.H. and Lee, Y.R., 2017. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmentally friendly approaches. *Nutrition*, 34, 29-46.
- Sheikhi, A., Arab, M.M., Brown, P.J., Ferguson, L. and Akbari, M., 2019. Pistachio (*Pistacia* spp.) breeding, In *Advances in plant breeding strategies: Nut and beverages crops*, 353-400. Springer, Cham.
- Si, L., Xie, Y., Ma, Q. and Wu, L., 2018. The short-term effects of rice straw biochar, nitrogen and phosphorus fertilizer on rice yield and soil properties in a cold waterlogged paddy field. *Sustainability*, 10(2), 537.
- Sial, T.A., Khan, M.N., Lan, Z., Kumbhar, F., Ying, Z., Zhang, J., Sun, D. and Li, X., 2019. Contrasting effects of banana peels waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties. *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 366-377.

- Siedt, M., Schaffer, A., Smith, K.E., Nabel, M., Rob-Nockoll, M. and Van Dongen, J.T., 2021. Comparing straw, compost, and biochar regarding their suitability as agricultural soil amendments to affect soil structure, nutrient leaching, microbial communities, and the fate of pesticides. *Science of the Total Environment*, 751, 141607.
- Silva, I.C.B.D., Basilio, J.J.N., Fernandez, L.A., Colen, F., Sampaio, R.A. and Frazao, L.A., 2017. Biochar from different residues on soil properties and common bean production. *Scientia Agricola*, 74(5), 378-382.
- Singh, V.K., Kumar, A. and Singh, R., 2018. Biochar amendment to soil for sustainable agriculture. In *Sustainable Agriculture Reviews*, 32, 207-227. Springer, Cham.
- Sirohi, R., Tarafdar, A., Singh, S., Negi, T., Gaur, V.K., Gnansounou, E. and Bharathiraja, B., 2020. Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery. *Bioresource Technology*, 314, 123771.
- Skoufogianni, E., Solomou, A., Charvalas, G. and Danalatos, N., 2019. Maize as energy crop. In *Maize-Production and use*, IntechOpen.
- Soltangheisi, A., Haygarth, P.M., Pavinato, P.S., Cherubin, M.R., Teles, A.P.B., de Oliveira Bordonal, R., Carvalho, J.L.N., Withers, P.J. and Martinelli, L.A., 2021. Long terms sugarcane straw removal affects soil phosphorus dynamics. *Soil & Tillage Research*, 208, 104898.
- Song, D., Chen, L., Zhang, S., Zheng, Q., Ullah, S., Zhou, W. and Wang, X., 2020. Combined biochar and nitrogen fertilizer change soil enzyme and microbial activities in a 2-year field trial. *European Journal of Soil Biology*, 99, 103212.
- Sostaric, T., Petrovic, M., Milojkovic, J., Lacnjevac, C., Cosovic, A., Stanojevic, M. and Stojanovic, M., 2015. Application of apricot stone waste from fruit processing industry in environmental cleanup: copper biosorption study. *Fruits*, 70(5), 271-280.
- Souilem, S., El-Abbassi, A., Kiai, H., Hafidi, A., Sayadi, S. and Galanakis, C.M., 2017. Olive oil production sector: environmental effects and sustainability challenges. In *Olive Mill Waste*, 1-28. Academic Press.
- Speratti, A.B., Johnson, M.S., Sousa, H.M., Dalmagro, H.J. and Couto, E.G., 2018. Biochars from local agricultural waste residues contribute to soil quality and plant growth in a Cerrado region (Brazil) Arenosol. *GCB Bioenergy*, 10(4), 272-286.
- Taghizadeh-Alisaraei, A., Assar, H.A., Ghobadian, B. and Motevali, A., 2017. Potential of biofuel production from pistachio waste in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 510-522.

- Tan, G., Wang, H., Xu, N., Junaid, M., Liu, H. and Zhai, L., 2021. Effects of biochar application with fertilizer on soil microbial biomass and greenhouse gas emissions in a peanut cropping system. *Environmental Technology*, 42(1), 9-19.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. and Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Tan, Z., Lin, C.S., Ji, X. and Rainey, T.J., 2017. Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*, 116, 1-11.
- Tenic, E., Ghogare, R. and Dhingra, A., 2020. Biochar-A Panacea for Agriculture or just carbon. *Horticulturae*, 6(3), 37.
- Therios, I., 2009. Olives (crop production science in horticulture). Wallingford: CABI publishing.
- Tisserant, A. and Cheubini, F., 2019. Potential, limitations, co-benefits, and trade-offs by biochar applications to soils for climate change mitigation. *Land*, 8(12), 179.
- Tomczyk, A., Solokowska, Z. and Boguta, P., 2020. Biochar physiochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191-215.
- Trakal, L., Bingol, D., Pohorely, M., Hruska, M. and Komarek, M., 2014. Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresource Technology*, 171, 442-451.
- Tziolas, E. and Bournaris, T., 2019. Economic and environmental assessment of agro-energy districts in Northern Greece: a life cycle assessment approach. *BioEnergy Research*, 12(4) 1145-1162.
- Ullah, S., Ali, I., Liang, H., Zhao, Q., Wei, S., Muhammad, I., Huang, M., Ali, N. and Jiang, L., 2021. An approach to sustainable agriculture by untangling the fate of contrasting nitrogen sources in double-season rice grown with and without biochar. *GCB Bioenergy*, 13(3), 382-392.
- Vallejo, M., Cordeiro, R., Dias, P.A., Moura, C., Henriques, M., Seabra, I.J., Malca, C.M. and Morouco, P., 2021. Recovery and evaluation of cellulose from agroindustrial residues of corn, grape, pomegranate, strawberry-tree fruit and fava. *Bioresources and Bioprocessing*, 8(1), 1-12.

- Vamvuka, D., Esser, K. and Komnitsas, K., 2020. Investigating the suitability of grape husks, municipal solid wastes compost and mixture of them for agricultural application to Mediterranean soils. *Resources*, 9(3), 33.
- Vanhamaki, S., Medkova, K., Malamakis, A., Kontogianni, S., Marisova, E., Dellago, D.H. and Moussiopoulos, N., 2019. Bio-based circular economy in European national and regional strategies, *International Journal of Sustainable Development and Planning*, 14(1), 31-43.
- Van Hung, N., Maguyon-Detras, M.C., Migo, M.V., Quilloy, R., Balingbing, C., Chivenge, P. and Gummert, M., 2020. Rice straw overview: Availability, properties, and management practices. *Sustainable Rice Straw Management*, 1.
- Vaskalis, I., Skoulou, V., Stavropoulos, G. and Zabaniotou, A., 2019. Towards circular economy solutions for the management of rice processing residues to bioenergy via gasification. *Sustainability*, 11(22), 6433.
- Vlyssides, A., Mai, S. and Barampouti, E.M., 2015. Energy generation potential in Greece from agricultural residues and livestock manure by anaerobic digestion technology. *Waste and Biomass Valorization*, 6(5), 747-757.
- Walling, E. and Vaneckhaute, C., 2020. Greenhouse gas emissions from inorganic and organic fertilizer production and use: A review of emissions factors and their variability. *Journal of Environmental Management*, 276, 111211.
- Wang, C., Li, L., Chen, Y., Ge, Z. and Jin, H., 2021a. Supercritical water gasification of wheat straw: Composition of reaction products and kinetic study. *Energy*, 227, 120449.
- Wang, C., Li, L., Yan, Y., Cai, Y., Xu, D., Wang, X., Chen, J. and Xin, X., 2021b. Effects of cultivation and agricultural abandonment on soil carbon, nitrogen and phosphorus in a meadow steppe in eastern Inner Mongolia. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 309, 107284.
- Wang, W., Bai, J., Lu, Q., Zhang, G., Wang, D., Jia, J., Guan, Y. and Yu, L., 2021c. Pyrolysis temperature and feedstock alter the functional groups and carbon sequestration potential of *Phragmites australis* – and *Spartina alterniflora* –derived biochars. *GCB Bioenergy*, 13(3), 493-506.
- Wang, X., Zhou, W., Liang, G., Song, D. and Zhang, X., 2015. Characteristics of maize biochar with different pyrolysis temperatures and its effects on organic carbon, nitrogen and enzymatic activities after addition to fluvo-aquic soil. *Science of the Total Environment*, 538, 137-144.

- Wang, Z., Wang, Z., Luo, Y., Zhan, Y.N., Meng, Y.L. and Zhou Z.G., 2020. Biochar increases ¹⁵N fertilizer retention and indigenous soil N uptake in a cotto-barley rotation system. *Geoderma*, 357, 113944.
- Waqas, M., Asam, Z., Rehan, M., Anwar, M.N., Khattak, R.A., Ismail, I.M.I., Tabatabaei, M. and Nizami, A.S., 2020. Development of biomass-derived biochar for agronomic and environmental remediation applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-23.
- Wohlt, D., Schwarz, E., Schieber, A. and Bader-Mittermaier, S., 2021. Effects of extraction conditions on banana peel polyphenol oxidase activity and insights into inactivation kinetics using thermal and cold plasma treatment. *Foods*, 10(5), 1022.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H. and Chen, Y., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, 47, 268-276.
- Yang, C., Liu, J. and Lu, S., 2021. Pyrolysis temperature affects pore characteristics of rice straw and canola stalk biochars and biochar-amended soils. *Geoderma*, 397, 115097.
- Yang, S.S., Zhang, Y., Zhou, H.M., Ji, X.Y., He, L., Xing, D.F., Ren, N.Q., Ho, S.H. and Wu, W.M., 2019. A novel clean production approach to utilize crop waste residues as co-diet for mealworm (*Tenebrio molitor*) biomass production with biochar as byproduct for heavy metal removal. *Environmental Pollution*, 252, 1142-1153.
- Yang, W., Feng, G., Miles, D., Gao, L., Jia, Y., Li, C. and Qu, Z., 2020a. Impact of biochar on greenhouse gas emissions and soil carbon sequestration in corn grown under drip irrigation with mulching. *Science of the Total Environment*, 729, 138752.
- Yang, W., Shang, J., Li, B. and Flury, M., 2020b. Surface and colloid properties of biochar and implications for transport in porous media. *Critical Reviews in Environmental Science and technology*, 50(23), 2484-2522.
- Yek, P.N.Y., Peng, W., Wong, C.C., Liew, R.K., Ho, Y.L., Mahari, W.A., Azwar, E., Yuan, T.Q., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M. and Sonne, C., 2020. Engineered biochar via microwave CO₂ and steam pyrolysis to treat carcinogenic Congo red eye. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122636.
- Zabaniotou, A., Kamaterou, P., Pavlou, A. and Panayiotou, C., 2018. Sustainable bioeconomy transitions: Targeting value capture by integrating pyrolysis in a winery waste biorefinery. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3387-3397.
- Zabaniotou, A., Rovas, D., Libutti, A. and Monteleone, M., 2015. Boosting circular economy and closing the loop in agriculture: Case study of a small-scale pyrolysis-

- biochar based system integrated in an olive farm in symbiosis with an olive mill. *Environmental Development*, 14, 22-36.
- Zabaniotou, A.A., Skoulou, V.K., Koufodimos, G.S. and Samaras, Z.C., 2007. Investigation study for technological application of alternative methods for the energy exploitation of biomass/agricultural residues in northern Greece.
- Zhang, J., Tang, L., Geng, Y., Ma, J., Yang, H., Huo, Z. and Li, Z., 2021a. Microbial regulation of dissolution, adsorption and precipitation of phosphates influenced by various carbon sources. *Chemical Geology*, 560, 120021. *Thermal Science*, 11(3), 115-123.
- Zhang, L. and Lu, J., 2021. Land-use change from cropland to plantations affects the abundance of nitrogen cycle-related microorganisms and genes in the Loess Plateau of China. *Applied Soil Ecology*, 161, 103873.
- Zhang, S., Ji, Y., Dang, J., Zhao, J. and Chen, S., 2019. Magnetic apple pomace biochar: simple preparation, characterization, and application for enriching Ag(I) in effluents. *Science of the Total Environment*, 668, 115-123.
- Zhang, Y., Wang, J. and Feng Y., 2021b. The effects of biochar addition on soil physicochemical properties: A review. *Catena*, 202, 105284.
- Zhang, Z., Ning, S., Li, Q., Sun, M., Lin, J. and Wang, X., 2021c. Levels and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in wood vinegars from pyrolysis of biomass. *Chemosphere*, 130453.
- Zhao, S.X., Ta, N. and Wang, X.D., 2017. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, 10(9), 1293.
- Zheng, S., Xia, Y., Hu, Y., Chen, X., Rui, Y., Gunina, A., He, X., Ge, T., Wu, J., Su, Y. and Kuzyakov, Y., 2021. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in soil: effects of agricultural land use and climate at a continental scale. *Soil & Tillage Research*, 209, 104903.
- Zhuang, Z., Wang, L. and Tang, J., 2021. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124676.
- Zun, T.W., Muhanin, K.N.M., Selvarajoo, A., Singh, A., Ahmed, S.F., Chu, Y.M., Vo, D.V.N. and Loke, S.P., 2021. Optimization of pyrolysis parameters for production of biochar from banana peels: Evaluation of biochar application on the growth of *Ipomoea aquatica*. *Frontiers in Energy Research*, 8, 637846.

Ελληνόγλωσση

- Βασιλακάκης, Μ., Θεριός, Ι., 1994, Μαθήματα ειδικής δενδροκομίας, Φυλλοβόλα οπωροφόρα δέντρα, Α.Π.Θ., Υπηρεσία δημοσιευμάτων.
- Βασιλακάκης, Μ. Θεριός, Ι., 1996 , Μαθήματα ειδικής δενδροκομίας, Εσπεριδοειδή, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Γ. Δεδούση.
- Θεριός, Ι., Ν., 1996, Ανόργανη θρέψη και λιπάσματα, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Γ. Δεδούση.
- Παπακώστα, Δ., 1996, Σημειώσεις ειδικής γεωργίας Ι (Σιτηρά, Ψυχανθή, Χορτοδοτικά φυτά), Α.Π.Θ., Υπηρεσία δημοσιευμάτων.
- Σφακιωτάκης, Ε., 1993, Γενική δενδροκομία, Θεσσαλονίκη, Εκδ. Τυρο ΜΑΝ.
- Σφήκας, Α., Γ., 1992, Γενική Γεωργία, Α.Π.Θ., Υπηρεσία Δημοσιευμάτων.
- Σφήκας, Α., Γ., 1995, Ειδική γεωργία ΙΙ. Βιομηχανικά φυτά, Α.Π.Θ., Υπηρεσία δημοσιευμάτων.

Πηγές διαδικτύου

https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/art%3A10.1186%2Fs40538-020-00179-3/MediaObjects/40538_2020_179_Figa_HTML.png?as=webp

ec.europa.eu > documents > agri-statistical-factsheet-el_en

https://www.statistics.gr/el/statistics?p_p_id=documents_WAR_publicationsportlet_INSTANCE_qDQ8fBKko4IN&p_p_lifecycle=2&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_cacheability=cacheLevelPage&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=4&p_p_col_pos=1&_documents_WAR_publicationsportlet_INSTANCE_qDQ8fBKko4IN_javax.faces.resource=document&_documents_WAR_publicationsportlet_INSTANCE_qDQ8fBKko4IN_in=downloadResources&_documents_WAR_publicationsportlet_INSTANCE_qDQ8fBKko4IN_documentID=418041&_documents_WAR_publicationsportlet_INSTANCE_qDQ8fBKko4IN_locale=el (ΕΛΣΤΑΤ)

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0098>

<https://unfccc.int/documents/194885> (United Nations Climate Change)

<https://hortamericas.com/blog/tech-doctor-steve/essential-plant-elements>

<https://www.motherearthnews.com/organic-gardening/garden-fertilizer-zmaz06jjzraw>

https://agritech.tnau.ac.in/agriculture/agri_nutrientmgt_fertilizers.html

<https://www.spel.gr/index.php>

<https://www.hellagrolip.com/cereal-fertilizing-guide/>

<https://sdgs.un.org/2030agenda>.

L_2008312EN.01000301.xml (europa.eu).

https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf.

https://www.european-biochar.org/media/doc/2/version_en_9_2.pdf.

<https://vuthisa.com/2016/04/19/biochar-production-from-vineyard-grape-waste/>

<https://www.feedipedia.org/node/512>

<https://materiom.org/ingredient/50>

<https://www.natureloc.com/products/rice-husk-umi>

<http://hanshatradecom.com/wp-content/uploads/2015/10/12-2-rice-husk-2.jpg>

<https://www.indiamart.com/shravni-agro-biomass/wheat-husk.html>

<http://balespress.com/wp-content/uploads/2013/05/Graphic2-930x375.jpg>

<https://www.dreamstime.com/photos-images/husk-waste.html>

<https://projects.directory/projects/LfpJvB3O/des>

<https://www.feedipedia.org/node/744>

<https://gardencollage.com/change/sustainability/orange-peels-saving-world/>

<https://www.worldwildlife.org/initiatives/food-waste>

<https://www.feedipedia.org/node/20703>

https://en.wikipedia.org/wiki/Apricot_Stone

<https://www.driedfruit.net/apricot-kernels-shell.html>

<https://black-walnuts.com/view-nutshell-products/industry-applications/>

<https://www.everypixel.com/image-5187700742674701785>

<https://www.feedipedia.org/content/almond-hulls-and-shells-spain>

<https://www.bio-powder.com/en/almond-shell-powder>

<https://www.agrostrat.gr/en/node/643>

<https://www.indiamart.com/madanlalshyamsunder/new-items.html>

<https://musapacta.vn/fabric-from-bananas/>

<https://www.eptes.com/eptes-in-eu-projects/>

<http://www.kreta-umweltforum.de/Merkblaetter/336-10.pdf>

<https://knoema.com/atlas/Greece/topics/Agriculture/Crops-Production-Quantity-tonnes/Bananas-production>