



UNIVERSITATEA “VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU
FACULTATEA DE INGINERIE
PROGRAMUL DE STUDII DOCTORALE
INGINERIA MEDIULUI

**EVALUAREA POTENȚIALULUI DE PRODUCERE A
BIOGAZULUI REZULTAT DIN CO-DIGESTIA ANAEROBĂ
A FRAȚIEI ORGANICE DIN DEȘEURILE MENAJERE DE
ORIGINE VEGETALĂ ȘI A NĂMOLURILOR DE EPURARE**

-REZUMAT-

Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. Ing. Gabriel Lazăr

Doctorand:

Ing. Andreea Cocarcea (Rusei)

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității desfășurate în perioada stagiului de doctorat cu frecvență în cadrul departamentului Ingineria Mediului și Ingineria Mecanică a Universității “Vasile Alecsandri” din Bacău.

Lucrarea abordează metode de tratare și investigare privind valorificarea resurselor energetice regenerabile, respectiv a deșeurilor de biomasă vegetală, ținând cont de problematica scăderii cantităților de combustibili fosili existenți la nivel global.

Mulțumiri deosebite și întreaga mea recunoștință se cuvin conducătorului științific, domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Gabriel Lazăr, pentru coordonarea competentă în realizarea tezei de doctorat precum și pentru profesionalismul deosebit care mi-a fost model atât pe plan personal cât și științific.

Doresc să mulțumesc în mod special îndrumătorilor de doctorat pentru îndrumările și încurajările profesionale de care am beneficiat pe parcursul întregii perioade de cercetare și elaborare a prezentei teze de doctorat.

De asemenea, le sunt recunoscătoare și le mulțumesc celor care m-au ajutat în proiectarea și realizarea instalațiilor de laborator de biogaz.

Îmi exprim întreaga considerație față de distinșii membrii ai comisiei de doctorat cărora le mulțumesc pentru că au acceptat să facă parte din comisia de analiză a tezei, pentru răbdarea cu care au analizat lucrarea de față și pentru sugestiile formulate.

De-a lungul activității de cercetare, un rol deosebit l-au avut colegii de doctorat cărora le mulțumesc, în special lui Ana-Maria Vasilachi-Macsim, Sorina Zârnea, Alina Coman, Georgiana Lăcătușu și Gabriel Buftia, pentru tot sprijinul acordat de-a lungul elaborării tezei de doctorat, pentru sprijinul moral și înțelegerea de care au dat dovadă în acești ani.

Finalizarea tezei de doctorat nu ar fi fost posibilă fără sprijinul, înțelegerea, încrederea și încurajările permanente ale soțului meu, Andrei, căruia îi dedic această reușită și îi mulțumesc.

Cuprins

	pag.
Listă de figuri	8
Listă de tabele	11
Listă de notații	14
Introducere	15
PARTEA I – FUNDAMENTAREA TEMEI	17
Cap. 1 Importanța temei și principalele obiective ale tezei	17
1.1 Motivația tezei	17
1.2 Obiectivele tezei	18
1.3 Structura și conținutul tezei	19
Cap. 2 Tehnologia de obținere a biogazului – elemente fundamentale	20
2.1 Etapele procesului de obținere a biogazului	22
2.1.1 Hidroliză	23
2.1.2 Acidogeneză	25
2.1.3 Acetogeneză	25
2.1.4 Metanogeneză	26
2.2 Materia primă utilizată pentru obținerea biogazului	27
2.2.1 Potențialul de biomasă în România	28
2.3 Concluzii parțiale	30
Cap. 3 Stadiul actual privind producerea biogazului din deșeuri de origine vegetală	31
3.1 Producerea biogazului obținut din deșeuri vegetale	31
3.2 Producerea biogazului obținut din deșeuri vegetale pretratate chimic	34
3.3 Producerea biogazului obținut din deșeuri vegetale pretratate fizic	38
PARTEA a II -a– METODOLOGIA DE LUCRU	41
Cap. 4 Materiale și echipamente de lucru	41
4.1 Stabilirea materiei prime utilizate	41
4.2 Analiza parametrilor chimici ai biomasei utilizate	43
4.3 Caracterizarea materiei prime, în funcție de amestec	43
4.4 Aparatura utilizată în realizarea experimentelor	45
4.4.1 Instalație de laborator de producere a biogazului cu amestecător (pilot I)	45
4.4.2 Instalație de laborator de producere a biogazului fără amestecător (pilot II)	48
Cap. 5 Metode de tratare și investigare	50

5.1 Metodologia de caracterizare a biomasei utilizată	50
5.1.1 Procedura de lucru de determinare a umidității și a substanței uscate	50
5.1.2 Procedura de lucru de determinare a substanței uscate volatile și a cenușii	51
5.1.3 Procedura de lucru de determinare a pH-ului	52
5.1.4 Procedura de lucru de determinare a curbei de etalonare a umidității biomasei	52
5.1.5 Procedura de lucru privind determinarea calitativă a conținutului de celuloză, hemiceluloză și lignină	53
5.2 Metodologia de pretratare a biomasei utilizată	61
5.1.2 Procedura de lucru privind pretratarea fizică a biomasei	61
5.1.3 Procedura de lucru privind pretratarea chimică a biomasei	61
5.3 Metodologia privind analiza spectrală a datelor experimentale	62
5.4 Metodologia privind analiza statistică a datelor experimentale	63
5.5 Metodologia de analiză a biogazului	63
PARTEA a III -a- REZULTATE EXPERIMENTALE	65
Cap.6 Caracterizarea chimică a amestecurilor de legume din punct de vedere spectral și chemometric	65
6.1 Analiza FT-IR a legumelor utilizate	65
6.2 Analiza FT-IR și disimilaritatea raporturilor de amestecare a legumelor	67
6.3 Analiza chemometrică a raporturilor intensităților relative	69
Cap. 7 Efectul raportului de amestecare dintre fracția organică de origine vegetală din deșeurile menajere și a nămolurilor de epurare asupra randamentului de producție a metanului obținut prin co-digestia anaerobă	79
7.1 Pregătirea probelor	79
7.2 Metode și materiale de lucru	80
7.3 Măsurători și rezultate experimentale	81
7.3.1 Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului	87
7.3.2 Rezultatele analizei biogazului obținut	88
7.4 Concluzii parțiale	92
Cap.8 Evaluarea randamentului de producere a biogazului din co-digestia anaerobă a deșeurilor vegetale și a nămolurilor de epurare fermentat anaerob utilizând o instalație de laborator cu amestecător	93
8.1 Pregătirea probei	93

8.2 Metode și materiale de lucru	94
8.3 Măsurători și rezultate experimentale	94
8.3.1 Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului	97
8.3.2 Rezultatele analizei biogazului obținut	99
8.4 Concluzii parțiale	103
Cap. 9 Evaluarea efectelor pretratamentului fizico-chimic asupra compoziției chimice a deșeurilor vegetale	103
9.1 Pregătirea probei	104
9.2 Materiale și procedura de lucru	104
9.2.1 Pretratarea biomasei	104
9.2.2 Metoda de analiză prin spectroscopie cu infraroșu, cu transformata Fourier	104
9.2.3 Metoda de analiză chemometrică - ACP	105
9.3 Rezultate și discuții	106
9.3.1 Analiza spectroscopică calitativă	106
9.3.1.1 Analiza grupărilor funcționale a celulozei, hemicelulozei, ligninei și sucrozei	106
9.3.1.2 Analiza modificărilor induse de pretratament asupra biomasei	107
9.3.2 Analiza Componentelor Principale	111
9.4 Concluzii parțiale	116
Cap. 10 Evaluarea potențialului de producere a biogazului în funcție de pretratamentele aplicate biomasei stabilite	116
10.1 Pregătirea probei	117
10.2 Procesul de pretratare a biomasei	117
10.3 Procesul de digestie anaerobă	117
10.4 Metoda de analiză	118
10.5 Rezultate și discuții	118
10.5.1 Caracteristicile materiei prime utilizate	118
10.5.2 Temperatura și pH-ul	119
10.5.3 Analiza biogazului rezultat	120
10.6 Concluzii parțiale	124
Cap. 11 Evaluarea potențialului de producere a biogazului din deșeuri de legume	125
PARTEA a IV -a– CONCLUZII	128
Cap. 12 Concluzii finale	128

12.1 Concluzii privind potențialul de biomasă vegetală în România	128
12.2 Concluzii cu privire la caracterizarea chimică a biomasei netratate și pretratate	128
12.3 Concluzii cu privire la evaluare efectelor raportului de amestecare dintre reziduurile vegetale și nămolul de epurare asupra randamentului de producere al metanului	129
12.4 Concluzii cu privire la evaluarea potențialului de producere a metanului în funcție de regimurile de mixare	130
12.5 Concluzii cu privire la evaluarea potențialului de producere a metanului rezultat din co-digestia anaerobă a biomasei vegetale pretratate chimic și fizic	131
Contribuții originale	132
Perspective	133
Listă de lucrări	133
Bibliografie	136

Obs. Numerotarea capitolelor, a figurilor și tabelelor corespunde cu cea din teză.

Listă de notații

ACP – analiza componentelor principale

AD – digestie (fermentație) anaerobă

ASH – conținut total de cenușă

CCO – necesar chimic de oxigen

CHP – stații de cogenerare de căldură și electricitate

DMO – deșeuri menajere organice

FFT – transformata Fourier (Fast Fourier Transform)

FTIR – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

FVW – reziduuri de fructe și legume

P.I – proteine insolubile

PC – componente principale

SCSM – gunoi de grajd

SCSSW – deșeuri de abator

T – temperatură de lucru [°C]

TC – conținut total de carbon

TN – conținut total de azot

TRH – timp de retenție hidraulică

TS – total substanțe solide

tSU – total substanțe uscate

VFA – acizii grași volatili

VS – substanțe solide volatile

Introducere

Generarea deșeurilor municipale fiind un proces continuu, va determina în mod permanent inovarea diferitelor metode de valorificare a acestora, având principalul scop de a minimiza impactul atât asupra mediului înconjurător cât și a sănătății umane.

Deșeurile municipale reprezintă totalitatea deșeurilor generate în mediul urban și rural, acestea cuprinzând deșeurile menajere, deșeurile stradale colectate din spațiile publice, deșeuri din piețe, deșeuri din construcții/demolări și altele. Dintre aceste deșeuri, cea mai mare cantitate este reprezentată de deșeuri biodegradabile (organice).

În acest context abordarea tehnologiilor neconvenționale este cea mai indicată în tratarea și valorificarea acestor deșeuri organice. Tratarea deșeurilor organice prin procesul de digestie anaerobă în vederea obținerii biogazului reprezintă una dintre tehnologiile de actualitate. Astfel, biogazul rezultat din digestia anaerobă a deșeurilor biodegradabile, reprezintă o sursă energetică vitală care contribuie în mod favorabil la dezvoltarea durabilă.

Perspectiva epuizării combustibililor fosili și problemele de mediu create datorită cantității mari de deșeuri organice a condus la dezvoltarea tehnologiilor de obținere a energiilor din biomasă. Biogazul este o sursă de energie regenerabilă care poate fi folosit pentru înlocuirea combustibililor fosili având ca primă utilizare co-generarea de energie electrică și termică. Biogazul tratat poate fi folosit atât drept combustibil pentru autovehicule cât și injectat în rețeaua de gaze naturale.

Procesul de obținere a biogazului este o metodă ieftină folosită în tratarea deșeurilor [1]. Acest proces se numără printre cele mai interesante bioprocese ce au loc în natură, acesta putându-se forma atât într-un mediu aerob cât și într-un mediu anaerob. Cele mai utilizate metode de obținere a biogazului sunt procesele de fermentare anaerobă, datorită avantajului de control asupra procesului și a timpului de procesare.

În urma procesului de producere a biogazului, ca produs secundar, se obține digestatul. Acesta poate fi folosit drept îngrășământ datorită conținutului ridicat de azot și nutrienți necesari fertilizării solului. În plus, tratamentul anaerob al deșeurilor organice diminuează supraviețuirea patogenilor, acest aspect fiind important în tratarea solului [2].

Creșterea eficienței energetice are o contribuție majoră atât la reducerea emisiilor gazelor cu efect de seră cât și în domeniul dezvoltării durabile energetice. Astfel, determinarea eficienței de utilizare a biomasei în industria de energii regenerabile cât și evaluarea potențialului energetic al acesteia face obiectul de cercetare al unui număr mare de

specialiști la nivel mondial. România este considerată o țară cu un mare potențial de producere a biocombustibililor din biomasă lignocelulozică [3].

Prezenta lucrare abordează conceptul de “energie din deșeuri” prin prisma aplicării tehnologiei de fermentare anaerobă într-o instalație de producere a biogazului cu utilizare a substraturilor formate din reziduuri vegetale provenite din deșeuri municipale utilizând drept inoculum nămol de epurare.

Această lucrare poate fi folosită drept ghid de valorificare a deșeurilor menajere, atât pentru comunități mici cât și la nivel industrial.

Teza evaluează producerea de biogaz din co-digestia anaerobă a nămolurilor de epurare tratate anaerob și fracția organică vegetală din deșeurile menajere. În plus analizează și creșterea randamentului biogazului prin pretratarea fizico-chimică a biomasei și a randamentului energetic.

PARTEA I – FUNDAMENTAREA TEMEI

Cap. 1 Importanța temei și principalele obiective ale tezei

1.1 Motivația tezei

Una dintre principalele probleme de mediu ale societății este creșterea continuă a cantității de deșeuri organice. În România, din cantitatea totală de deșeuri municipale colectată, 76,43% este reprezentată de deșeurile menajere și asimilabile (2012) [4]. Mai mult de 50% din deșeurile menajere generate în gospodării este formată din materii biodegradabile, cum ar fi resturile vegetale, alimentare și resturile din grădină.

Utilizarea fracției organice separată la sursă din deșeuri menajere în scopul producerii biogazului prezintă un potențial foarte ridicat. Deșeurile organice menajere pot fi utilizate și sub formă de co-substraturi în instalațiile de co-digestie anaerobă, împreună cu alte tipuri de deșeuri organice ce fac parte din deșeurile municipale, spre exemplu nămolurile de epurare, astfel obținându-se o creștere a potențialului de producere al biogazului.

Un alt deșeu ce se clasifică în deșeurile municipale orășenești este și nămolul de epurare tratat anaerob. Cantitatea de nămol generată de stațiile de epurare a apelor uzate municipale, în România este de 123460 tSU în anul 2011 [4]. Acest nămol conține atât materii organice, nutrienți precum azot, fosfor, potasiu, sulf, magneziu și cantități mici de calciu, cât și poluanți - metale grele, substanțe organice toxice și agenți patogeni.

Co-digestia este o metodă eficientă pentru a îmbunătăți randamentul producerii de biogaz, fiind o metodă utilizată în multe studii cu succes. Astfel, în această lucrare a fost investigat influența utilizării nămolului de epurare ca și inoculum în substraturile resturilor vegetale asupra randamentului de producere a metanului.

Deșeurile organice, fiind o sursă de poluare, nu reprezintă doar o problemă de mediu, ci și o pierdere economică. În condițiile în care se pune accent pe problematica epuizării combustibililor fosili, se impune găsirea de soluții pentru rezolvarea parțială sau totală a problemelor legate de disponibilitatea surselor de energie. Ținând cont de aceste perspective, convertirea deșeurilor organice în surse principale sau secundare de materii prime utilizate în tehnologii energetice face subiectul a multor studii de actualitate. Acest fapt duce la dezvoltarea durabilă atât a mediului cât și a societății și a economiei. Astfel, studiul realizat

este conex cu utilizarea celor mai comune tipuri de reziduuri de legume în scopul de a produce biogaz la scară de laborator.

1.2 Obiectivele tezei

Obiectivul principal al tezei constă în analiza și optimizarea procesului de producere a biogazului având la bază o categorie particulară de deșeuri, și anume: deșeuri de legume provenite din piețe și gospodării. Pentru atingerea acestui obiectiv, am stabilit cinci obiective operaționale, după cum urmează.

Primul obiectiv operațional al tezei este de a caracteriza din punct de vedere chimic materia primă utilizată. Materia primă stabilită în efectuarea cercetărilor este compusă din reziduurile a opt legume, cele mai uzuale legume consumate în România, și anume: cartofi, ceapă, roșii, morcovi, castraveți, rădăcină de pătrunjel, țelină și păstârnac. În acest context a fost analizat efectul mixării tipurilor de legume utilizate în diferite raporturi de amestecare asupra caracteristicilor chimice luate în calcul (umiditate, substanțe solide, substanțe volatile, pH, conținut de lignină, celuloză și hemiceluloză, și altele).

Al doilea obiectiv operațional al tezei este de a evalua efectul co-digestiei anaerobe a resturilor vegetale și a nămolurilor de epurare tratat anaerob în diverse raporturi de amestecare în scopul de a examina: a) stabilitatea procesului în ceea ce privește productivitatea biogazului; b) randamentul de metan; și c) timpul de retenție hidraulică (TRH).

Al treilea obiectiv operațional al tezei este de a evalua efectul co-digestiei anaerobe a reziduurilor vegetale și a nămolurilor de epurare, în funcție de regimul de amestecare, și anume: fără amestecare, amestecare semicontinuă și amestecare continuă. Acest experiment a fost realizat în scopul de a examina: a) performanța sistemului în ceea ce privește randamentul volumului de metan; b) efectul utilizării amestecătorului asupra etapei de hidroliză; precum și a c) timpului de retenție hidraulică;

Al patrulea obiectiv operațional este de a analiza efectele pretratamentului fizico-chimic al resturilor vegetale asupra procesului de fermentare anaerobă în vederea obținerii biogazului. În această etapă s-au urmărit următoarele aspecte: a) randamentul etapei de hidroliză; b) degradarea materialului lignocelulozic; c) potențialul de producere a metanului;

Al cincilea obiectiv operațional constă în evaluarea potențialului de producere a biogazului în funcție de tipurile de pretratament aplicate biomasei vegetale. Acest experiment a fost realizat în scopul de a examina: a) stabilitatea procesului în ceea ce privește

productivitatea biogazului; b) randamentul de metan; și c) timpul de retenție hidraulică (TRH).

1.3 Structura și conținutul tezei

Teza de doctorat este structurată în patru părți:

I. Fundamentarea temei și studiul bibliografic – în care este detaliat stadiul actual al cunoașterii în domeniul tehnologiei de producere a biogazului rezultat din co-digestia anaerobă a reziduurilor vegetale și a nămolurilor de epurare tratate anaerob, cuprinde următoarele aspecte: etapele procesului de obținere a biogazului, surse și potențialul de biomasă, metode de pretratare a biomasei lignocelulozice și tipurile de instalații utilizate pentru obținerea biogazului.

2. Prezentarea metodologiei de lucru – detaliază rezultatele obținute privind caracterizarea materiei prime în funcție de raportul masic al tipurilor de reziduuri vegetale stabilite utilizând metoda de analiză spectrală prin intermediul spectroscopiei FTIR și metoda de analiză chemometrică. De asemenea, în această etapă mai sunt detaliate și procedurile de lucru privind determinarea caracteristicilor chimice luați în calcul asupra biomasei stabilite, metodele de analiză abordate pentru implementarea și interpretarea rezultatelor experimentale precum și descrierea instalațiilor pilot de biogaz realizate în cadrul acestei teze de doctorat.

3. Rezultate experimentale și discuții – prezintă procedurile experimentale, implicit interpretarea rezultatelor cu referire la: a) efectul raporturilor de amestec a substraturilor dintre reziduurilor de legume și nămolul de epurare asupra randamentului de producere a biogazului; b) potențialul de producere a biogazului în funcție de regimul de lucru axat pe utilizarea amestecătorului și fără amestecător; c) efectul pretratamentelor chimice și fizice aplicate biomasei vegetale asupra compoziției chimice la nivel de structură moleculară a acesteia; și d) potențialul de producere a biogazului în funcție de pretratamentele chimice și fizice aplicate biomasei vegetale.

4. Concluzii finale – rezultate din studiile experimentale în conformitate cu obiectivele stabilite.

PARTEA a III-a - REZULTATE EXPERIMENTALE

Cap.6 Caracterizarea chimică a amestecurilor de legume din punct de vedere spectral și chemometric

În vederea caracterizării chimice a amestecurilor celor opt tipuri de legume, au fost dezvoltate 21 de variante de amestecuri de legume (Tabelul 4.4) pentru a determina influența masică a tipurilor de legume stabilite asupra compoziției chimice a amestecului acestora. Pentru aceasta, mai întâi au fost analizate din punct de vedere spectral fiecare tip de reziduu de legumă stabilită, în scopul de a identifica grupările funcționale caracteristice componentelor lignocelulozice.

6.1 Analiza FT-IR a probelor de legume utilizate

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), este o metodă de analiză foarte utilizată care evidențiază informații importante legate atât de conformația moleculară cât și de legăturile care au loc [5].

Analiza benzilor caracteristice din structura legumelor a fost realizată în conformitate cu datele din literatură. Toate spectrele obținute au fost realizate cu ajutorul spectrometriei FT-IR. Măsurătorile au fost efectuate în modul de absorbție, în care benzile de vibrație pot fi identificate în regiunea numerelor de undă de la 4000cm^{-1} la 550cm^{-1} , utilizându-se 32 de scanări la o rezoluție de 4cm^{-1} . Determinarea grupărilor funcționale a spectrelor analizate a fost realizată cu ajutorul programului Origin 8.5.1. Pentru analiza spectrală, a fost necesar înlăturarea zgomotului utilizând operația de Smoot cu filtru FFT în 15 puncte, de asemenea spectrele au fost normalizate prin metoda „divide by max”. În Figura 6.1 este prezentat graficul spectrelor legumelor utilizate. Din cauza complexității spectrelor, pe baza datelor colectate, au fost identificate cinci benzi mari care au fost utilizate în analiza probelor investigate, așa cum este prezentat în Tabelul 6.1.

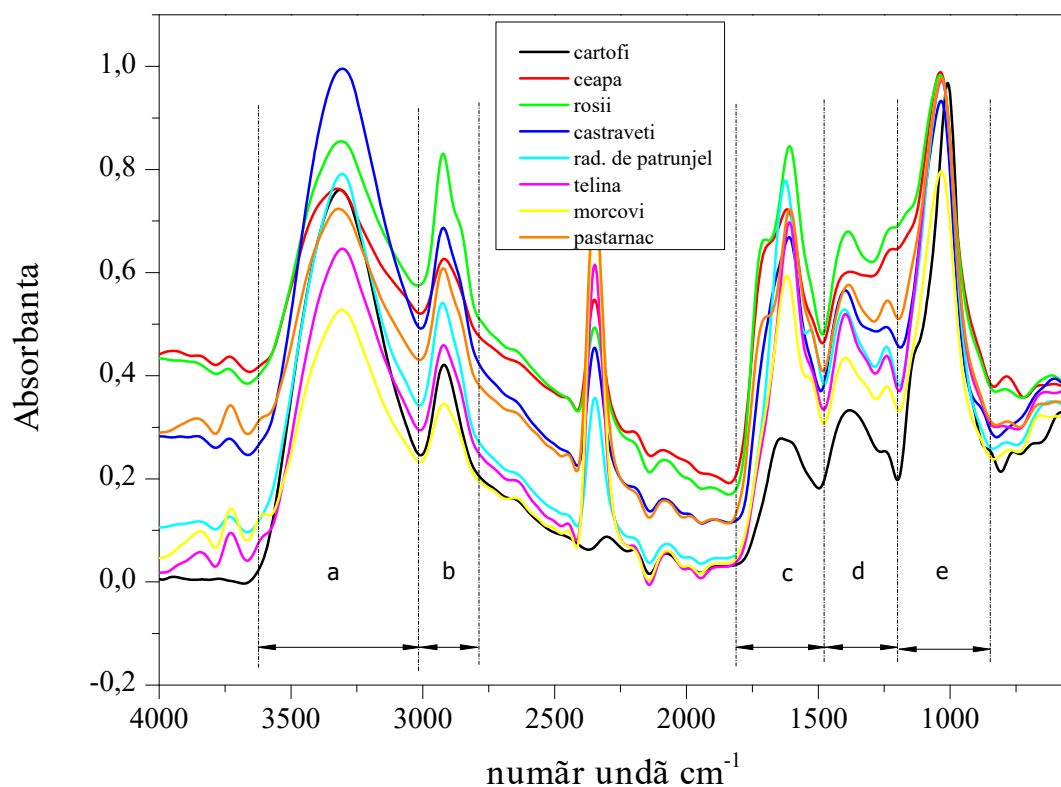


Figura 6.1. Spectrele de absorbție în infraroșu obținute pentru cele 8 tipuri de legume utilizate

Tabelul 6.1. Benzi de absorbție caracteristice probelor de legume analizate

<i>Cod</i>	<i>Interval (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuire [6]</i>
a	3000-3600	ν_{OH}
b	2800-3000	ν_{CH}
c	1480-1800	H_2O absorbed, δ_{CH_2}
d	1200-1480	δ_{CH} , ν_{COO}
e	800-1200	δ_{CH_2} , ν_{C-O} , δ_{C-O} , δ_{OH} , δ_{C-O-C}

Caracteristica acestor opt spectre este prezența celor cinci benzi de absorbție în regiunile: $3000\text{cm}^{-1} - 3600\text{cm}^{-1}$, $2800\text{cm}^{-1} - 3000\text{cm}^{-1}$, $1480\text{cm}^{-1} - 1800\text{cm}^{-1}$, $1200\text{cm}^{-1} - 1480\text{cm}^{-1}$ și $800\text{cm}^{-1} - 1200\text{cm}^{-1}$. Aceste benzi de absorbție sunt asociate prezenței componentelor lignocelulozice: celuloza, hemiceluloza și lignina [7].

6.2 Analiza FT-IR și disimilaritatea raporturilor de amestecare a legumelor

Spectroscopia FT-IR a fost utilizată în studiul modificărilor structurale ale probelor de amestec de legume cu scopul de a elucida diferențele chimice la nivel de structură moleculară, care pot apărea în funcție de raportul de amestec a celor opt legume. Caracteristicile spectrale celor 21 de probe de amestec, au fost analizate similar cu probele celor opt tipuri de legume, prezentând aceleași benzi de absorbție identificate în analiza spectrelor.

Spectrele de absorbție obținute prin intermediul spectroscopiei FTIR, a celor 21 de probe studiate, sunt redate în Figura 7.2. Intensitățile caracteristice pentru principalele benzi de absorbție în infraroșu, sunt atribuite următoarelor legături:

- $1022\pm 4\text{ cm}^{-1}$ – legăturilor δ_C din inelul aromatic al unității repetitive quaiacil și δ_{C-OH} corespunzătoare alcoolului primar [8];
- $1240\pm 3\text{ cm}^{-1}$ – legăturilor de Amide III, din grupa proteinelor și legăturilor δ_{C-O} corespunzătoare acizilor grași [9];
- $1400\pm 9\text{ cm}^{-1}$ – vibrațiilor scheletului aromatic și legăturilor δ_{CH_3} și δ_{CH_2} , celuloză [10]
- $1614\pm 2\text{ cm}^{-1}$ – legăturilor $\nu_{C=C}$ din inelele aromate din grupa lipidelor [8]
- $2922\pm 4\text{ cm}^{-1}$ – legăturilor ν_{asCH_2} din grupa lipidelor [8]
- $3313\pm 7\text{ cm}^{-1}$ – legăturilor de Amide A și deformațiilor legăturilor O-H [9]
- $3734\pm 6\text{ cm}^{-1}$ - legăturilor de Amide A și deformațiilor legăturilor O-H, N-H [9]

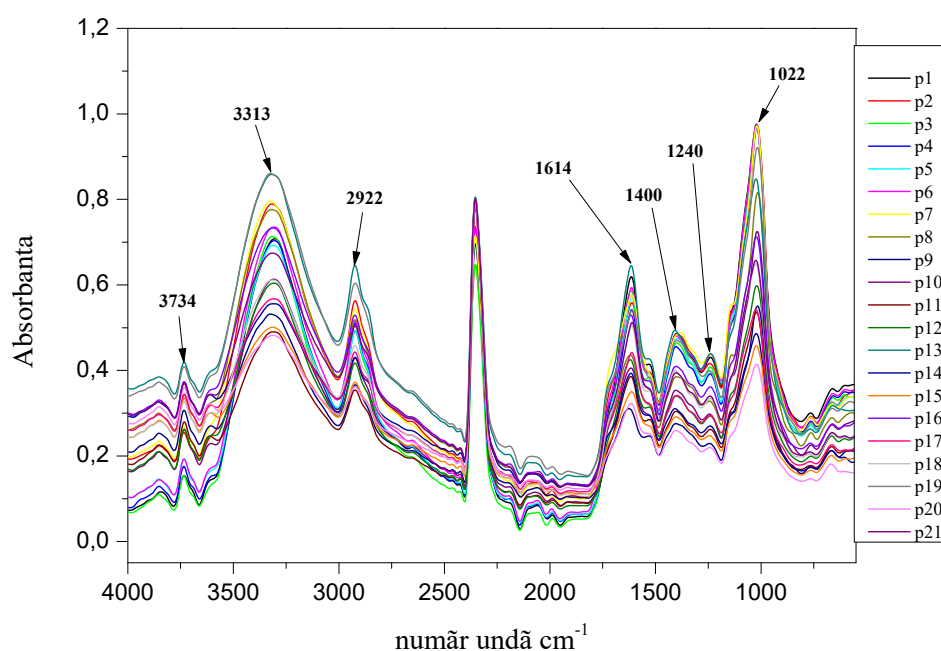


Figura 6.2. Spectrele de absorbție în infraroșu obținute pentru cele 21 amestecuri de legume utilizate

Pentru a identifica disimilaritatea celor 21 de probe amestecate, au fost calculate rapoartele relative dintre absorbantele benzilor FT-IR cele mai relevante. Astfel au fost luate în calcul rapoartele dintre intensitățile picurilor spectrale și intensitatea benzii de la 1022 cm^{-1} (Tabelul 7.2). Pentru analiza calitativă și cantitativă a probelor luate în calcul, s-au utilizat datele spectrale din regiunea de interes. Benzile selectate pentru clasificarea probelor și cuantificarea funcțiilor chimice, au fost: 3734 cm^{-1} , 3313 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 1614 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} și 1214 cm^{-1} . Pentru a diminua posibilele erori care pot apărea datorită pregătirii probelor, spectrele au fost normalizate cu intensitatea picului de la 1022 cm^{-1} . Intensitățile picurilor normalizate din regiunea de interes din spectru, sunt redată în Tabelul 6.2.

Tabel 6.2. Rapoartele relative dintre absorbantele benzilor FT-IR a probelor

Cod proba	Rapoartele intensităților relative					
	I_{3734}/I_{1022}	I_{3313}/I_{1022}	I_{2922}/I_{1022}	I_{1614}/I_{1022}	I_{1400}/I_{1022}	I_{1240}/I_{1022}
p1	0,16	0,72	0,50	0,63	0,50	0,44
p2	0,26	0,81	0,58	0,58	0,50	0,43
p3	0,16	0,73	0,52	0,60	0,48	0,42
p4	0,18	0,72	0,53	0,56	0,47	0,40
p5	0,20	0,71	0,51	0,59	0,49	0,41
p6	0,20	0,75	0,53	0,61	0,49	0,45
p7	0,28	0,82	0,56	0,59	0,50	0,45
p8	0,45	0,94	0,66	0,59	0,51	0,43
p9	0,42	0,96	0,64	0,54	0,48	0,41
p10	0,56	0,97	0,67	0,56	0,50	0,42
p11	0,36	0,85	0,59	0,56	0,49	0,41
p12	0,52	0,91	0,66	0,72	0,57	0,49
p13	0,44	1,01	0,70	0,71	0,57	0,49
p14	0,49	1,01	0,76	0,76	0,58	0,52
p15	0,77	1,14	0,89	0,81	0,64	0,56
p16	0,73	1,10	0,81	0,76	0,64	0,54
p17	0,52	1,03	0,74	0,74	0,57	0,51

p18	0,87	1,16	0,87	0,78	0,63	0,53
p19	0,56	1,03	0,77	0,78	0,60	0,52
p20	0,64	1,05	0,82	0,81	0,63	0,54
p21	0,50	0,94	0,71	0,78	0,61	0,52

Regresia multipla liniară reprezintă o metodă statistică de analiză ce descrie atât natura relațiilor dintre variabile, care poate fi pozitivă sau negativă, liniară sau non-liniară, cât și predicția în scop de selecție [11]. Această metodă de analiză a fost aplicată cu succes în numeroase studii privind tehnologia de obținere a biogazului, având drept scop determinarea corelațiilor și relațiilor dintre variabilele prestabilite [12-15].

În acest studiu, regresia multipla liniară a fost utilizată pentru a identifica corelațiile și predicțiile dintre cele 21 probe de reziduuri de legume amestecate (tabelul 6.2) și cele 8 probe de reziduuri de legume în parte. Astfel, a fost dezvoltat un model de regresie având ca predictorii rapoartele dintre intensitățile benzilor specifice celor 21 de variante de amestecuri de reziduuri de legume și rapoartele dintre intensitățile benzilor specifice celor 8 tipuri de reziduuri de legume luate în calcul. Baza de date rezultată în funcție de rapoartele de intensitate a variabilelor stabilite, a fost supusă metodei de regresie multipla liniară utilizând programul SPSS 20. Rezultatele analizei de regresie, identificate în Output, au fost inspectate și analizate în vederea determinării tuturor aspectelor semnificative ce pot influența modelul de predicție.

În vederea stabilirii celui mai optim model de regresie, acesta trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

- un *R Square* mare
- o valoare la analiza ANOVA pentru *Sig. F* mai mică decât 0,05
- valorile *Sig. T* pentru parametrii ce însoțesc variabila independentă în ecuație să fie sub 0,05

Într-o primă etapă a fost inspectat tabelul *Corelații* (tabelul 6.3) ce prezintă matricea corelațiilor bivariante între variabilele modelului de regresie creat [11]. Din acest tabel se poate observa că, corelațiile cele mai semnificative au fost identificate în cazul următoarelor rapoarte ale intensităților relative: I_{1614}/I_{1022} , I_{1400}/I_{1022} și I_{1240}/I_{1022} . Acestea le sunt asociate prezența grupărilor C-O, $\nu_{C=C}$, δ_{CH_3} , δ_{CH_2} , și δ_{C-O} caracteristice lipidelor, celulozei, respectiv proteinelor. Aceste 3 rapoarte de intensitate au fost investigate individual în vederea determinării corelației de dependență dintre fiecare raport și fiecare tip de reziduu vegetal.

Primul raport de intensitate investigat a fost I_{1614}/I_{1022} , aceasta reprezentând variabila dependentă, pe când variabilele independente sunt reprezentate de probele tipurilor de legume individual. În urma aplicării metodei de regresie liniară, creat s-a putut constata că variabila reprezentată de reziduu de cartofi duce la modificări semnificative statistic asupra intensității caracteristice lungimii de undă la 1614 cm^{-1} (tabel 6.4). Acest legătură este validată și confirmată că legătura dintre cele două variabile este directă și strânsă, datorită faptului că $\text{Sig. (1-tailed)} = 0,000$ (tabel 7.4). Celelalte tipuri de reziduuri de legume nu induc modificări, din punct de vedere statistic, la nivelul intensității spectrale (tabel 6.4).

Pentru a arăta gradul de semnificație dintre variabila dependentă " I_{1614}/I_{1022} " și variabila independentă „reziduu de cartofi”, acești predictorii au fost supuși regresiei multiple liniare.

Tabelul 6.3 Parametrii corelațiilor dintre variabilele I_{3734}/I_{1022} , I_{3313}/I_{1022} , I_{2922}/I_{1022} , I_{1614}/I_{1022} , I_{1400}/I_{1022} , I_{1240}/I_{1022} și reziduuri vegetale

Corelatii

Reziduuri legume		I_{3734}/I_{1022}	I_{3313}/I_{1022}	I_{2922}/I_{1022}	I_{1614}/I_{1022}	I_{1400}/I_{1022}	I_{1240}/I_{1022}
cartof	Pearson Correlation	-,361	-,148	-,396	-,869	-,767	-,737
	Sig. (2-tailed)	,054	,445	,034	,000	,000	,000
	N	29	29	29	29	29	29
ceapă	Pearson Correlation	,108	-,111	-,027	-,057	,027	,246
	Sig. (2-tailed)	,579	,568	,890	,768	,889	,199
	N	29	29	29	29	29	29
roșii	Pearson Correlation	,141	,074	,363	,235	,336	,417
	Sig. (2-tailed)	,464	,702	,053	,219	,075	,025
	N	29	29	29	29	29	29
castraveți	Pearson Correlation	,087	,395	,252	,067	,179	,082
	Sig. (2-tailed)	,654	,034	,187	,732	,354	,672
	N	29	29	29	29	29	29
Rad. pătrunjel	Pearson Correlation	-,051	,067	,003	,224	,044	-,041
	Sig. (2-tailed)	,794	,728	,988	,244	,821	,831
	N	29	29	29	29	29	29
țelina	Pearson Correlation	-,089	-,148	-,135	,100	,007	-,093
	Sig. (2-tailed)	,645	,445	,486	,605	,972	,631
	N	29	29	29	29	29	29
morcov	Pearson Correlation	,012	-,109	-,157	,182	,063	-,004
	Sig. (2-tailed)	,949	,573	,415	,345	,744	,985
	N	29	29	29	29	29	29
păstarnac	Pearson Correlation	,167	-,015	,118	,168	,154	,171
	Sig. (2-tailed)	,386	,939	,542	,384	,425	,375
	N	29	29	29	29	29	29

Tabelul 6.5a Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₆₁₄/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi
Correlations

		I ₁₆₁₄ /I ₁₀₂₂	cartof
Pearson Correlation	I ₁₆₁₄ /I ₁₀₂₂	1,000	-,869
	cartof	-,869	1,000
Sig. (1-tailed)	I ₁₆₁₄ /I ₁₀₂₂	.	,000
	cartof	,000	.
N	I ₁₆₁₄ /I ₁₀₂₂	29	29
	cartof	29	29

Tabelul 6.5b Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₆₁₄/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi
Model Summary^b

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics					Durbin-Watson
					R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,869 ^a	,755	,746	,0611725	,755	83,061	1	27	,000	1,066

a. Predictors: (Constant), cartof

b. Dependent Variable: I₁₆₁₄/I₁₀₂₂

Tabelul 6.5c Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₆₁₄/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi
ANOVA^a

Model	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1 Regression	,311	1	,311	83,061	,000 ^b
Residual	,101	27	,004		
Total	,412	28			

a. Dependent Variable: I₁₆₁₄/I₁₀₂₂

b. Predictors: (Constant), cartof

Tabelul 6.5d Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₆₁₄/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi
Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	Correlations			Collinearity Statistics		
		B	Std. Error	Beta			Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF	
1	(Constant)	,756	,014		53,645	,000						
	cartof	-,005	,001	-,869	-9,114	,000	-,869	-,869	-,869	1,000	1,000	

a. Dependent Variable: I₁₆₁₄/I₁₀₂₂

În urma interpretării rezultatelor metodei de regresie multiplă liniară, în cazul variabilelor “ I_{1614}/I_{1022} ” și „reziduu de cartofi”, și în acest caz se confirmă că legătura dintre cele două variabile este directă și foarte strânsă, pentru că $R=0,879$ ceea ce arată o putere de predicție apropiată. și $R\text{ Square}=0,755$ reprezentând proporția variației prezise care are legătură cu variabilitatea combinată a predictorilor [11].

Din tabelul 6.5d, în funcție de coeficientul standardizat (Beta), s-a determinat predicția în valori standardizate a variabilei dependente “ I_{1614}/I_{1022} ” (relația 6.1). De aici putem concluziona că, cu cât procentajul de reziduu în amestec crește cu atât scade intensitatea peak-ului corespunzător numărului de undă 1614 cm^{-1} , datorită relației predictoriiu cu criteriul negativ.

$$I_{1614}/I_{1022} = -0,869 \cdot \% \text{ reziduu cartofi} \quad (7.1)$$

Analizând tabelele 6.5c și 6.5d, putem afirma că modelul de regresie este valid, pentru că gradul de semnificație al testelor F și t este 0,000. Astfel ecuația de regresie pentru cele două variabile, în funcție de coeficientul nestandardizat (B) are următoarea formă:

$$I_{1614}/I_{1022} = 0.756 - 0.005 \cdot \% \text{ reziduu cartofi} \quad (7.2)$$

Interpretând modelul de regresie liniar, respective a parametrului b și a parametrului beta, se poate spune că, cu cât raportul masic de reziduuri de cartofi crește în amestec cu atât cantitatea de lipide din amestec scade.

Similar au fost analizate și variabilele dependente “ I_{1400}/I_{1022} ” și “ I_{1240}/I_{1022} ”. În ambele cazuri s-a demonstrat că reziduurile de cartofi și roșii induc modificări semnificative statistic la nivelul intensităților relative a spectrelor analizate (tabel 6.6 și 6.7). Această ipoteză fiind confirmată de valoarea lui Sig. (1-tailed), valori încadrându-se sub 0,005.

Pentru o mai bună interpretare au fost create modele de regresie liniară pentru fiecare variabilă dependentă raportate la variabilele independente “reziduuri de cartofi” și “reziduuri de roșii”. Astfel pentru prima variabilă dependentă “ I_{1400}/I_{1022} ” valorile corelației multiple R sunt între 0,767 și 0,804 pentru cele două modele, ceea ce arată o putere de predicție apropiată (tabel 6.8a). Același afirmație putem concluziona și în cazul variabilei dependente “ I_{1240}/I_{1022} ” cu un R cuprins între 0,737 și 0,807 (tabel 6.9a).

Tabelul 6.8a Parametrii corelațiilor dintre variabilele I_{1400}/I_{1022} și reziduuri de cartofi și roșii

Model Summary^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics					Durbin-Watson
					R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,767 ^a	,588	,573	,0476328	,588	38,500	1	27	,000	
2	,804 ^b	,646	,619	,0449665	,058	4,297	1	26	,048	1,729

a. Predictors: (Constant), cartof

b. Predictors: (Constant), cartof, roșii

c. Dependent Variable: I_{1400}/I_{1022}

Tabelul 6.8b Parametrii corelațiilor dintre variabilele I_{1400}/I_{1022} și reziduuri de cartofi și roșii

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	,087	1	,087	38,500	,000 ^b
	Residual	,061	27	,002		
	Total	,149	28			
2	Regression	,096	2	,048	23,749	,000 ^c
	Residual	,053	26	,002		
	Total	,149	28			

a. Dependent Variable: I_{1400}/I_{1022}

b. Predictors: (Constant), cartof

c. Predictors: (Constant), cartof, roșii

Tabelul 6.8c Parametrii corelațiilor dintre variabilele I_{1400}/I_{1022} și reziduuri de cartofi și roșii

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	Correlations			Collinearity Statistics	
		B	Std. Error	Beta			Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1	(Constant)	,591	,011		53,862	,000					
	cartof	-,003	,000	-,767	-6,205	,000	-,767	-,767	-,767	1,000	1,000
2	(Constant)	,577	,012		46,886	,000					
	cartof	-,003	,000	-,736	-6,260	,000	-,767	-,775	-,730	,984	1,016
	roșii	,001	,000	,244	2,073	,048	,336	,377	,242	,984	1,016

a. Dependent Variable: I_{1400}/I_{1022}

Tabelul 6.9a Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₂₄₀/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi și roșii

Model Summary^c

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics					Durbin-Watson
					R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	
1	,737 ^a	,544	,527	,0575854	,544	32,175	1	27	,000	
2	,807 ^b	,650	,624	,0513634	,107	7,938	1	26	,009	1,796

a. Predictors: (Constant), cartof

b. Predictors: (Constant), cartof, roșii

c. Dependent Variable: I₁₂₄₀/I₁₀₂₂

Tabelul 6.9b Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₂₄₀/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi și roșii

ANOVA^a

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	,107	1	,107	32,175	,000 ^b
	Residual	,090	27	,003		
	Total	,196	28			
2	Regression	,128	2	,064	24,190	,000 ^c
	Residual	,069	26	,003		
	Total	,196	28			

a. Dependent Variable: I₁₂₄₀/I₁₀₂₂

b. Predictors: (Constant), cartof

c. Predictors: (Constant), cartof, roșii

Tabelul 6.9c Parametrii corelațiilor dintre variabilele I₁₂₄₀/I₁₀₂₂ și reziduuri de cartofi și roșii

Coefficients^a

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	Correlations			Collinearity Statistics	
		B	Std. Error	Beta			Zero-order	Partial	Part	Tolerance	VIF
1	(Constant)	,529	,013		39,857	,000					
	cartof	-,003	,001	-,737	-5,672	,000	-,737	-,737	-,737	1,000	1,000
2	(Constant)	,507	,014		36,076	,000					
	cartof	-,003	,001	-,696	-5,955	,000	-,737	-,760	-,691	,984	1,016
	roșii	,002	,001	,329	2,817	,009	,417	,484	,327	,984	1,016

a. Dependent Variable: I₁₂₄₀/I₁₀₂₂

În funcție de parametrul B și Beta s-au determinat ecuațiile de regresie pentru variabilele dependente “ I_{1400}/I_{1022} ” și “ I_{1240}/I_{1022} ” în corelație cu variabilele independente “reziduuri de cartofi” și “reziduuri de roșii”, astfel:

- în cazul variabilelor “ I_{1400}/I_{1022} ” și “reziduuri de cartofi”

$$I_{1400}/I_{1022} = -0,767 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (B)} \quad (6.3)$$

$$I_{1400}/I_{1022} = 0.591 - 0.003 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (Beta)} \quad (6.4)$$

- în cazul variabilelor “ I_{1400}/I_{1022} ”, “reziduuri de cartofi” și “reziduuri de roșii”

$$I_{1400}/I_{1022} = 0,244 \cdot \% \text{ reziduu roșii} - 0,736 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (B)} \quad (6.5)$$

$$I_{1400}/I_{1022} = 0.577 + 0,001 \cdot \% \text{ reziduu roșii} - 0.003 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (Beta)} \quad (6.6)$$

- în cazul variabilelor “ I_{1240}/I_{1022} ” și “reziduuri de cartofi”

$$I_{1240}/I_{1022} = -0,737 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (B)} \quad (6.7)$$

$$I_{1240}/I_{1022} = 0.529 - 0.003 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (Beta)} \quad (6.8)$$

- în cazul variabilelor “ I_{1240}/I_{1022} ”, “reziduuri de cartofi” și “reziduuri de roșii”

$$I_{1240}/I_{1022} = 0,329 \cdot \% \text{ reziduu roșii} - 0,696 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (B)} \quad (6.9)$$

$$I_{1240}/I_{1022} = 0.507 + 0,002 \cdot \% \text{ reziduu roșii} - 0.003 \cdot \% \text{ reziduu cartofi (Beta)} \quad (6.10)$$

Interpretând modelele de regresie liniară rezultate în cazurile variabilelor prezentate mai sus, putem concluziona următoarele:

- raportul masic al reziduurilor de cartofi influențează semnificativ statistic valoarea intensității relative a spectrelor analizate corespunzătoare peak-urilor de la numerele de undă 1400 cm^{-1} și 1240 cm^{-1} . Astfel creșterea procentajul reziduurilor de cartofi în amestec este invers proporțional cu valoarea intensității relative de la benzile de absorbție 1400 cm^{-1} și 1240 cm^{-1} .

- raportul masic al reziduurilor de roșii este corelat pozitiv față de raportul masic al reziduurilor de cartofi, acesta fiind negativ. Astfel, crescând procentajul de reziduuri de roșii și diminuând procentajul de reziduuri de cartofi, în același amestec, acest fapt duce la

modificări semnificative statistic asupra valorilor intensităților relative caracteristice numerele de undă 1400 cm^{-1} și 1240 cm^{-1} .

Cap. 7 Efectul raportului de amestecare dintre fracția organică de origine vegetală din deșeurile menajere și a nămolurilor de epurare asupra randamentului de producție a metanului obținut prin co-digestia anaerobă

În vederea determinării efectului de amestecare dintre fracția de origine vegetală și nămolurile de epurare asupra randamentului de metan, respectiv de metan, aceste două surse de biomasă au fost supuse, în diferite raporturi de amestec procesului de co-digestie anaerobă.

7.1 Pregătirea probelor

În acest experiment s-a folosit un amestec de reziduuri din următoarele legume: rădăcină de pătrunjel, păstârnac, morcov, țelină, roșii, castraveți, ceapă și cartofi. Aceste legume au fost tocate cu ajutorul unui blender până la dimensiuni de ~2mm. Biomasă vegetală a fost mixată în diferite raporturi de amestec cu nămolul de epurare tratat anaerob, prezentate în Tabelul 7.1. Tot în acest tabel sunt cuprinse și probele martor de biomasă vegetală, respectiv nămol de epurare, pentru o mai bună identificare a diferențelor induse de amestecul celor două tipuri de biomasă utilizate.

Tabelul 7.1 Raporturile de amestecare a reziduurilor vegetale și nămol

Probă	Reziduuri vegetale* (g)	Nămol de epurare (g)	Apa** (ml)	Raport legume : nămol
P1-veg	400	0	300	1:0
P2-nol	0	400	0	0:1
P1-vn	380	20	300	19:1
P2-vn	360	40	300	9:1
P3-vn	340	60	300	6:1
P4-vn	320	80	300	4:1
P5-vn	300	100	300	3:1

* - în acest experiment, s-a utilizat varianta de amestec a legumelor în funcție de consumul anual pe cap de locuitor (Tabelul 4.1).

** - cantitatea de apă a fost calculată cu ajutorul funcției generată în urma realizării curbei etalon pentru umiditate (Figura 5.1), rezultând astfel o umiditate de $95\pm 0,3\%$.

Caracteristicile chimice ce au fost determinate pentru cele șapte probe luate în calcul au fost: TS, VS, pH și umiditate (Tabelul 7.2).

Tabelul 7.2 Caracteristicile chimice ale biomasei vegetale utilizată

Probă	TS %	VS%	pH	Umiditate %
P1-veg	15,99	5,84	6,2	84,01
P2-nol	4,33	3,5	7,9	95,07
P1-vn	16,07	6,3	6,5	83,93
P2-vn	16,12	6,85	6,6	83,88
P3-vn	16,21	6,87	6,8	83,79
P4-vn	16,25	6,90	6,9	83,75
P5-vn	16,26	6,91	7,1	83,74
Inoculum	4,52	48,34	7,8	95,48

7.2 Metode și materiale de lucru

Cele șapte probe stabilite au fost inserate în digestoare de 1L, fiind supuse procesului de obținere a biogazului, cu următorul regim de lucru:

- regim mezofil cu o temperatură de lucru de $35\pm 2^{\circ}\text{C}$;
- TRH – 20 zile;
- Umiditate – 95%;
- Fără amestecare;
- Biomasă încărcată – 400g/probă.

Biogazul colectat în urma procesului de fermentare anaerobă a fost analizat cu ajutorul analizorului Biogaz5000. Gazele luate în considerare pentru analiza calitativă au fost: CH_4 , CO_2 , CO , O_2 și H_2S . Atât tipurile de gaze măsurate precum și temperatura de lucru și pH-ul digestatului, au fost măsurate zilnic.

7.3 Măsurători și rezultate experimentale

Monitorizarea proceselor realizate în instalația pilot II de obținere a biogazului, a fost făcută pentru fiecare dintre cele șapte probe, fiind înregistrate zilnic. Centralizarea măsurătorilor efectuate, sunt prezentate în tabelele 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 și 7.9.

Rezultatele experimentale obținute pentru instalația pilot II, se concretizează în două categorii:

- Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului;
- Rezultatele analizei biogazului obținut.

7.3.1 Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului

În figurile următoare se vor reprezenta grafic variațiile parametrilor procesului de fermentare anaerobă a celor șapte probe. În Figura 7.1 este prezentat graficul de temperatură înregistrat zilnic al agentului de încălzire al digestoarelor. După cum se poate observa temperatura pe întreg procesul s-a menținut constantă, variind doar cu $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Acest aspect este foarte important deoarece variațiile mari de temperatură, pe parcursul procesului de fermentare anaerobă, pot duce la inhibarea producției de metan [16].

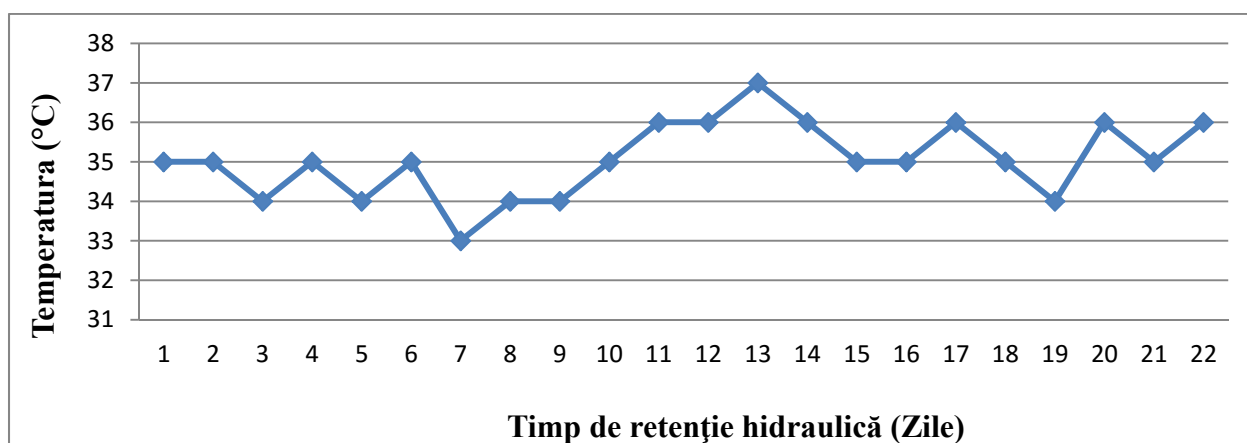


Figura 7.1 Variația temperaturii a agentului de încălzire a digestoarelor celor șapte probe utilizate

Variația pH-ului a fost menținută în domeniul 6,2 – 7,9, așa cum se poate observa din Figura 7.2, unde este ilustrat graficul variațiilor de pH a celor șapte digestoare. Menținând o valoare relativ neutră a pH-ului în timpul procesului de fermentare anaerobă, se asigură astfel continuitatea procesului de obținere a biogazului.

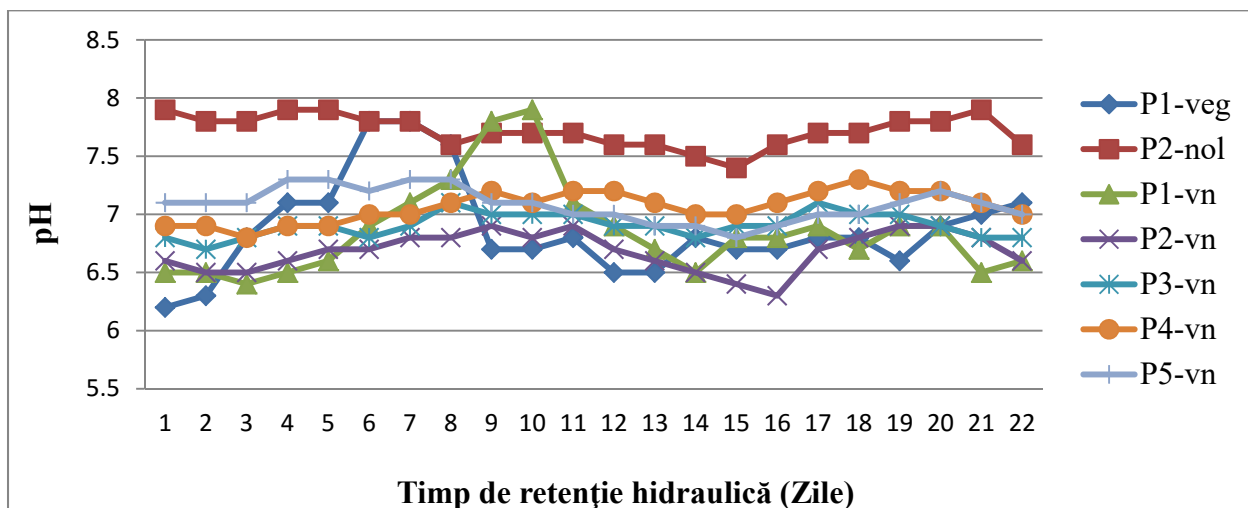


Figura 7.2 Variația pH-ului digestatului celor șapte probe utilizate

În Figura 7.3 este prezentată diferența de presiune în sistemul de colectare a gazului, luându-se în considerare faptul că recipientul de colectare a gazului a fost golit de la o zi la alta atunci când era cazul. Valoarea medie a presiunii înregistrate a celor șapte sisteme de colectare a biogazului este de ~1 bar. Există o corelație semnificativă între stabilirea tipului de instalație de biogaz utilizat, materia primă și presiunea produsă în timpul procesului. În funcție de presiunea statică produsă în timpul procesului de fermentare anaerobă se stabilește atât cantitatea de biomasă încărcată cât și sistemul de colectare și depozitare temporară a gazului produs [17].

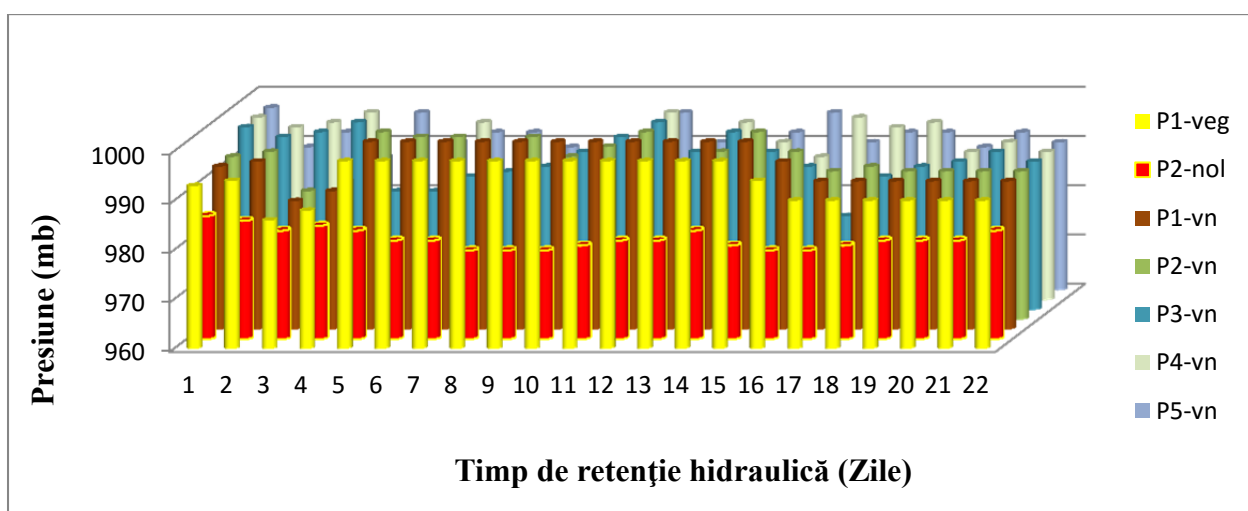


Figura 7.3 Variația de presiune înregistrată a biogazului rezultat din fermentarea anaerobă a celor șapte probe utilizate

7.3.1 Rezultatele analizei biogazului obținut

Pe durata desfășurării procesului de fermentare anaerobă au fost măsurate zilnic următoarele gaze: CH₄, CO₂, CO, O₂ și H₂S. Variația acestor gaze înregistrate pentru fiecare probă în parte sunt prezentate în figurile ce urmează.

Figura 8.4 prezintă variația concentrației de metan, a celor două tipuri de biomasă utilizată în procesul de co-digestie. După cum se poate observa, calitatea biogazului în ceea ce privește concentrația de metan, este de 2,7 ori mai mare decât concentrația de metan obținută în cazul probei de nămol de epurare (P2-nol).

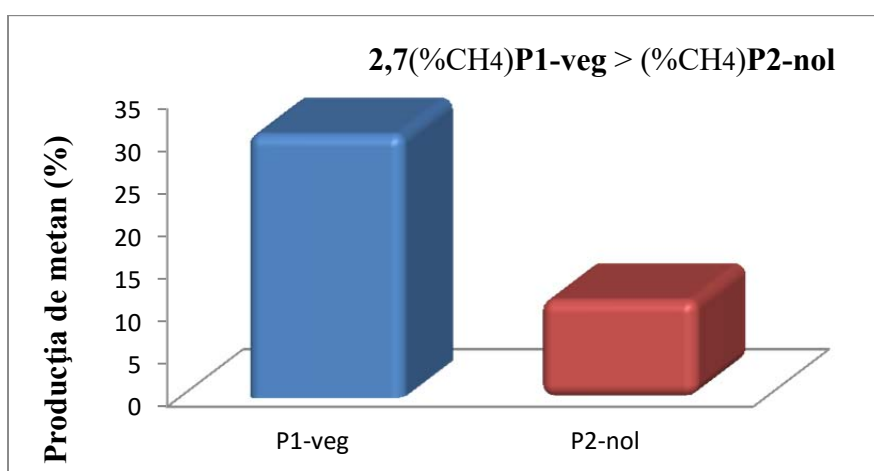


Figura 7.4 Comparația concentrației de metan obținută dintre probele P1-veg și P2-nol

Datorită faptului că nămolul de epurare tratat anaerob prezintă bacterii metanogene, acesta a fost ales ca fiind utilizat drept inoculum în procesul de co-digestie anaerobă a resturilor vegetale. Pentru a stabili cantitatea eficientă de nămol de epurare utilizat în procesul de digestie anaerobă a deșeurilor vegetale, au fost efectuate cinci raporturi de amestec dintre cele două surse de biomasă și anume: 19:1, 9:1, 6:1, 4:1, 3:1 (Tabelul 7.1).

Variația concentrației de metan a celor cinci probe de amestec înregistrată este prezentată în Figura 8.5. De aici se poate concluziona, într-un prim aspect, că timpul de retenție hidraulică pentru regimul de lucru stabilit este de 20 de zile deoarece începând cu ziua a 19-a concentrația de metan a încetat din evoluție. De asemenea, se mai poate concluziona faptul că proba P1-nv prezintă cea mai mare concentrație de metan față atât de celelalte probe de amestec cât și față de proba P1-veg în care nu s-a folosit nămol de epurare în amestec. Diferența procentuală a concentrației de metan a celor cinci probe raportate la concentrația probei P1-veg, sunt prezentate în Tabelul 7.10.

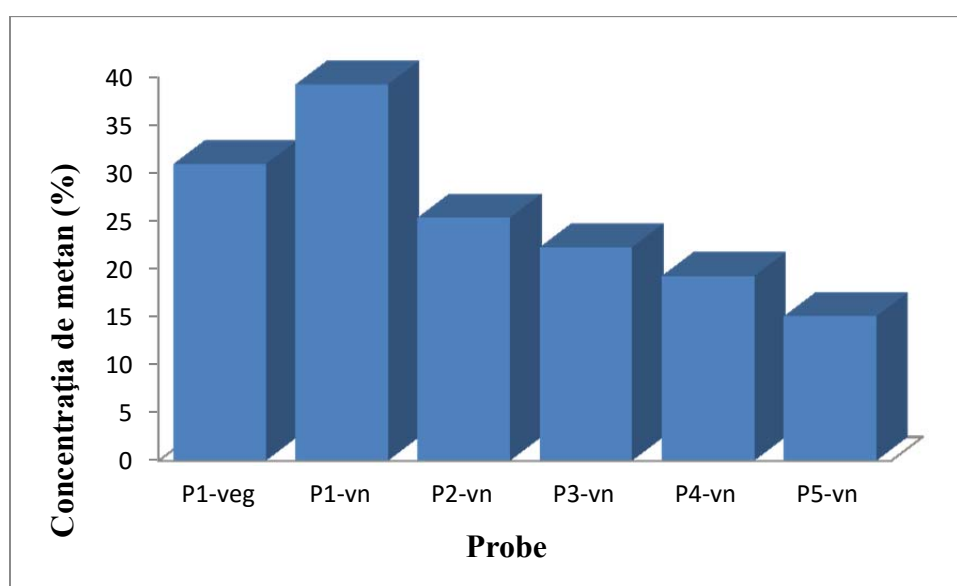
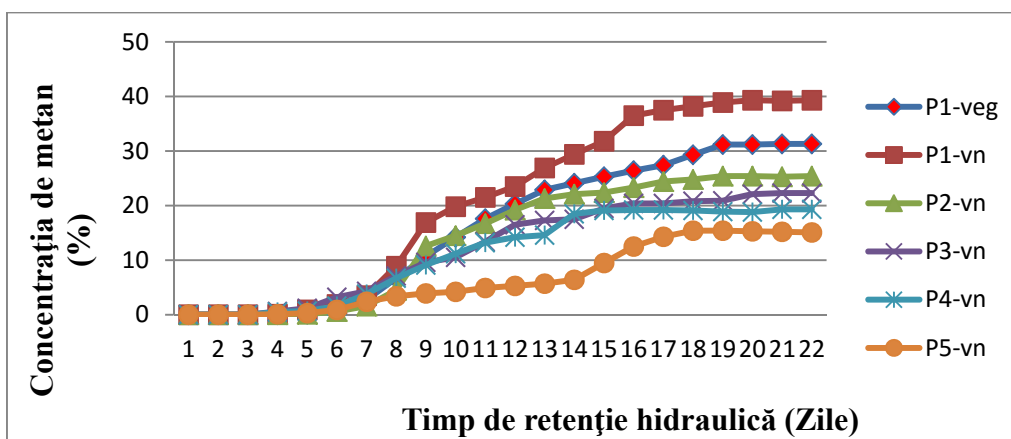


Figura 7.5 Variația concentrației de metan înregistrată pe întreg proces pentru probele P1-veg, P1-vn, P2-vn, P3-vn, P4-vn, P5-vn

Tabelul 7.10 Comparația procentuală a concentrației de metan a celor cinci probe raportate la concentrația probei P1-veg

Probe	Metan (%)	Diferență procentuală
P1-veg	31	

P1-vn	39,3	26,78%
P2-vn	25,4	-18,06%
P3-vn	22,3	-28,06%
P4-vn	19,3	-37,74%
P5-vn	15,1	-51,29%

După cum se poate observa proba P1-vn a produs o concentrație de metan mai mare cu 26,78% față de proba P1-veg. Spre deosebire de celelalte probe de amestec, acestea au produs o concentrație de metan mai mică de metan față de proba P1-veg, luată drept referință. Cu cât cantitatea de nămol de epurare este mai mare cu atât concentrația de metan produsă este mai mică. Acest aspect este datorat faptului că nămolul de epurare tratat anaerob are în componența sa, metale grele [18]. Diferite studii au demonstrat că prezența metalelor grele în substraturile utilizate pentru procesul de fermentare anaerobă, poate duce la inhibarea producției de metan [19, 20].

În Figura 7.6 se prezintă variația concentrației de dioxid de carbon a celor șapte probe utilizate în procesul de fermentare anaerobă. Din acest grafic se poate observa că, concentrația de dioxid de carbon are o variație relativ constantă în cadrul fiecărei probe.

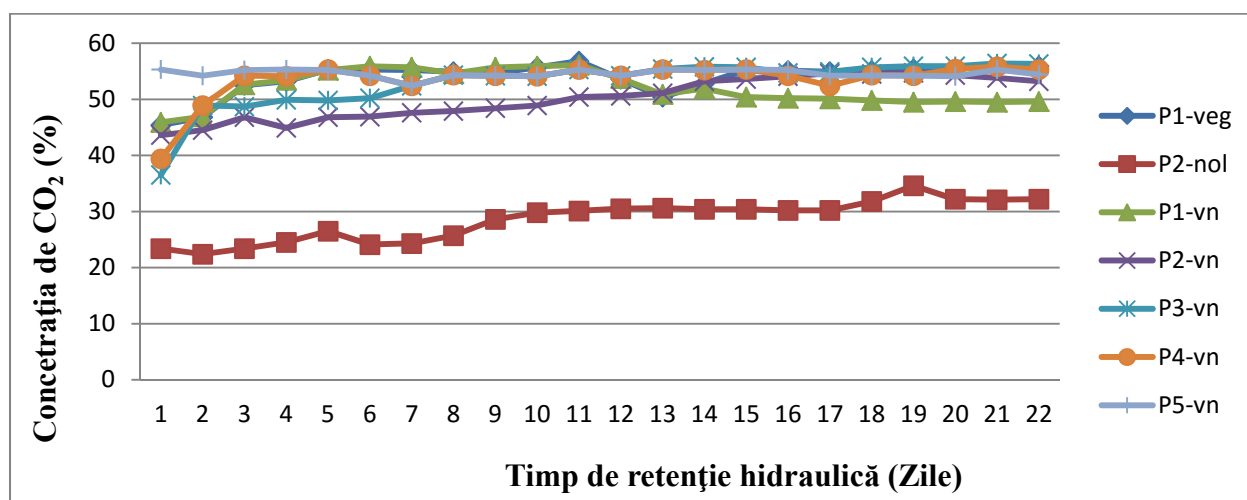


Figura 7.6 Variația concentrației de dioxid de carbon înregistrată pe întreg parcursul procesului, pentru probele: P1-veg, P2-nol, P1-vn, P2-vn, P3-vn, P4-vn, P5-vn

Din analiza graficului de variație a concentrației de hidrogen sulfurat (H_2S) (Figura 7.7) se poate concluziona faptul că, cu cât variază această concentrație din zilele 3-11 cu atât crește concentrația de metan. Prezența hidrogenului sulfurat se datorează degradării

proteinelor [21]. În Figura 7.8 este prezentată variația concentrației de monoxid de carbon, de unde se poate observa o scădere a acestuia în etapa de acetogeneză datorită interacțiunii acestuia cu hidrogenul sulfurat formându-se acidul acetic (formula 7.1). În această etapă, monoxidul de carbon mai interacționează cu moleculele de apă formându-se metan și dioxid de carbon (formula 7.2)

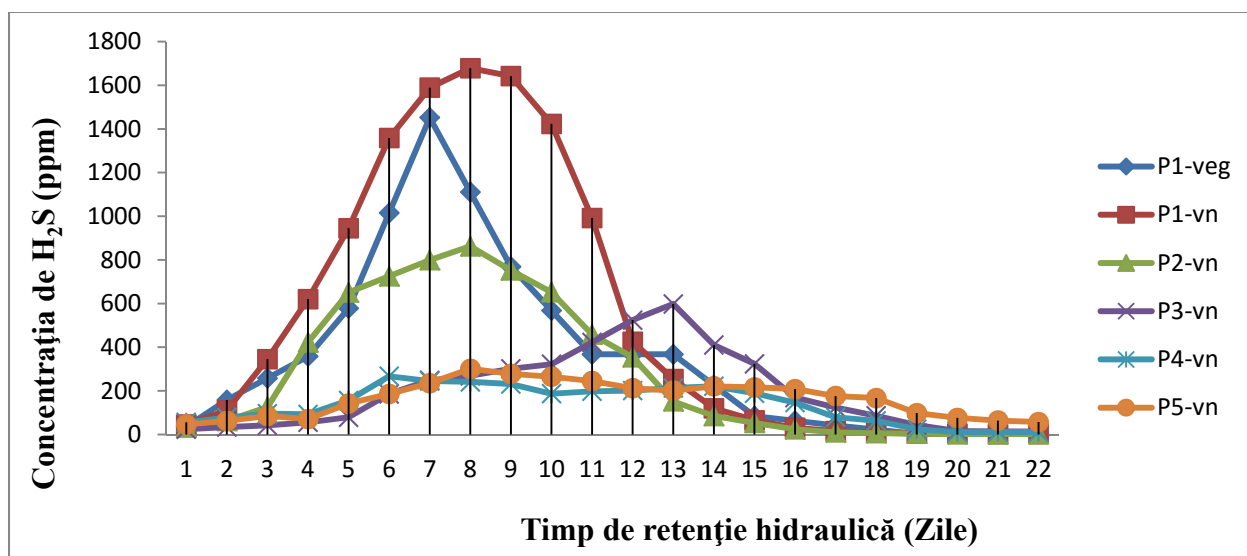


Figura 7.7 Variația concentrației de hidrogen sulfurat înregistrată pe întreg parcursul procesului, pentru probele: P1-veg, P1-vn, P2-vn, P3-vn, P4-vn, P5-vn

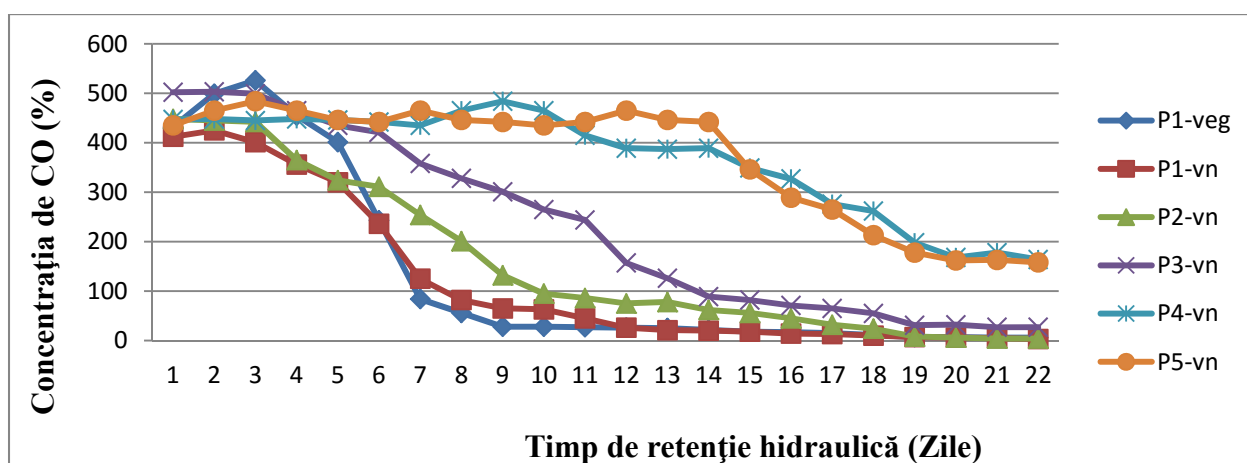


Figura 7.8 Variația concentrației de monoxid de carbon înregistrată pe întreg parcursul procesului, pentru probele: P1-veg, P1-vn, P2-vn, P3-vn, P4-vn, P5-vn

7.4 Concluzii parțiale

Utilizarea fracției organice vegetale din deșeurile menajere drept materie primă în producția de biogaz, reprezintă un potențial ridicat la nivelul României. Datorită faptului că reziduurile vegetale au în componență materiale lignocelulozice, este recomandat utilizarea diferitelor tipuri de pretratamente sau diferitelor tipuri de inoculum, în vederea creșterii biodegradabilității materiei prime, implicit a randamentului de metan.

Experimentul de față a evidențiat, în primul rând, potențialul de producere a biogazului rezultat din fermentarea anaerobă a celor 8 tipuri de reziduuri vegetale stabilite. Astfel, potențialul de metan rezultat este de 31% vol./15,99% TS. De asemenea, acest experiment a scos în evidență efectul co-digestiei anaerobe a reziduurilor vegetale în diferite raporturi de amestec cu nămolul de epurare tratat anaerob. Din analiza gazelor rezultate se poate concluziona că nămolul de epurare poate fi folosit drept inoculum în procesul de fermentare anaerobă, în raport de 19:1 (biomasă : nămol). Acest raport de amestec a îmbunătățit randamentul concentrației de metan cu ~27% față de concentrația de metan obținută în cazul probei vegetale.

În cele ce urmează este prezentat efectul amestecătorului instalației de biogaz asupra randamentului de metan obținut prin co-digestia anaerobă a reziduurilor vegetale.

Cap.8 Evaluarea randamentului de producere a biogazului din co-digestia anaerobă a deșeurilor vegetale și a nămolurilor de epurare fermentat anaerob utilizând o instalație de laborator cu amestecător

În scopul de a determina efectul amestecării substraturilor stabilite asupra randamentului de producere a biogazului, biomasa a fost supusă la trei tipuri de regimuri de lucru în funcție de tipul de amestecare, și anume:

- fără amestecare;
- cu amestecare semicontinuă;
- cu amestecare continuă.

8.1 Pregătirea probei

În acest experiment, biomasa utilizată a fost alcătuită din următoarele reziduuri vegetale: coji de rădăcină de pătrunjel, coji de păstârnac, coji de morcov, coji de țelină, coji de roșii, coji de castraveți, coji de ceapă și coji de cartofi. Aceste reziduuri au fost tocate cu

ajutorul unui blender până la dimensiuni de ~2mm. Drept inoculum a fost utilizat nămol de epurare tratat anaerob în raport de 19:1.

Datorită faptului că biomasa utilizată este supusă la trei experimente succesive, ce se desfășoară pe perioada a 20 de zile, fiecare experiment în parte, și ținând cont de faptul că materia organică stabilită nu poate fi conservată pe TRH-ul stabilit fără a-și schimba caracteristicile chimice, la începutul fiecărei etape experimentale de producere a biogazului se vor determina următoarele caracteristici chimice: TS, VS, pH și umiditate.

Caracteristicile chimice ale probelor de reziduuri vegetale stabilite, implicit mixat cu inoculum-ul stabilit sunt prezentate în Tabelul 8.1.

Tabelul 8.1 Caracteristicile chimice a probei de biomasă utilizată

Probă	TS %	VS%	pH	Umiditate %
P _{et1} -vegn	16,02	6,2	6,6	83,98
P _{et2} -vegn	16,86	5,9	6,9	83,14
P _{et3} -vegn	15,96	6,6	6,5	84,04

8.2 Metode și materiale de lucru

Amestecul format din reziduuri vegetale a fost supus procesului de fermentare anaerobă utilizând instalația de biogaz de laborator pilot I. Pentru a identifica efectul amestecătorului instalației de biogaz asupra randamentului de metan, acest experiment s-a desfășurat în trei etape succesive, diferența constând în regimul de lucru privind tipul de amestecare efectuat. În Tabelul 9.2 sunt prezentate regimurile de lucru a celor trei etape de lucru.

Tabel 8.2 Regimul de lucru a celor trei etape stabilite

Etapa I	Etapa II	Etapa III
Fără amestecare	Amestecare semicontinuă (1h la 5h)	Amestecare continuă

Timp de retenție hidraulică – 20 zile
 Temperatură – 35±3°C
 Umiditate – 95%
 Biomasă încărcată – 3kg

Biogazul rezultat este colectat în pungă specială de gaz și analizat calitativ prin intermediul analizorului portabil Biogaz5000. Gazele luate în considerare sunt: CO₂, O₂, CH₄, H₂S și CO.

Temperatura digesterului, pH-ul digestatului și cele 5 gaze analizate au fost monitorizate zilnic.

8.3 Măsurători și rezultate experimentale

În cele ce urmează se vor prezenta măsurătorile realizate pe instalația pilot I de producere a biogazului a celor trei etape experimentale stabilite. Centralizarea măsurătorilor efectuate sunt prezentate în figurile 8.3, 8.4 și 8.5.

Ca și în cazul experimentului efectuat în capitolul 8, rezultatele experimentale obținute pe instalația pilot II se concretizează în două categorii, și anume:

- Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului;
- Rezultatele analizei biogazului obținut.

8.3.1 Rezultatele monitorizării parametrilor caracteristici procesului

În figurile următoare se vor reprezenta grafic, comparativ, variațiile parametrilor procesului de fermentare anaerobă a celor trei etape experimentale. În Figura 8.1 este prezentat graficul de temperatură înregistrat zilnic al digesterului. După cum se poate observa, temperatura pe întreg proces, pentru cele trei etape analizate, s-a menținut constantă, variind cu $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

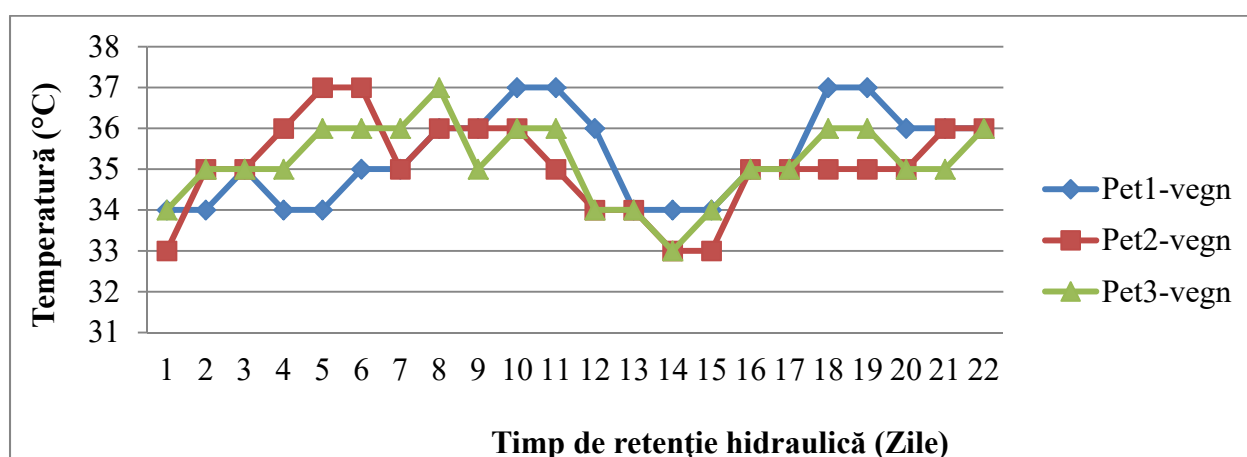


Figura 8.1 Variația temperaturii digesterului

Variațiile pH-ului celor 3 probe utilizate, înregistrate pe parcursul procesului de obținere a biogazului, sunt prezentate în Figura 9.2. În prima etapă experimentală în care procesul s-a desfășurat fără amestecător, variația pH-ului s-a menținut relativ neutră pe întreg proces fiind cuprinsă între $6,6 \div 7,2$. În comparație cu etapele în care s-a aplicat operația de amestecare asupra substraturilor, acestea fiind în regim semicontinuu și continuu, valoarea pH-ului a coborât până la slab acid, înregistrând valori cuprinse între $5,2 \div 7,4$. Acest fapt poate duce la instabilitatea procesului de producere a biogazului.

Ca și în cazul experimentului prezentat la capitolul 7, valoarea medie a presiunii înregistrate a sistemului de colectare a biogazului este de ~ 1 bar. În Figura 8.2 este prezentată variația presiunii gazului, înregistrată în momentul analizării zilnice a acestuia în cadrul celor trei etapizări efectuate.

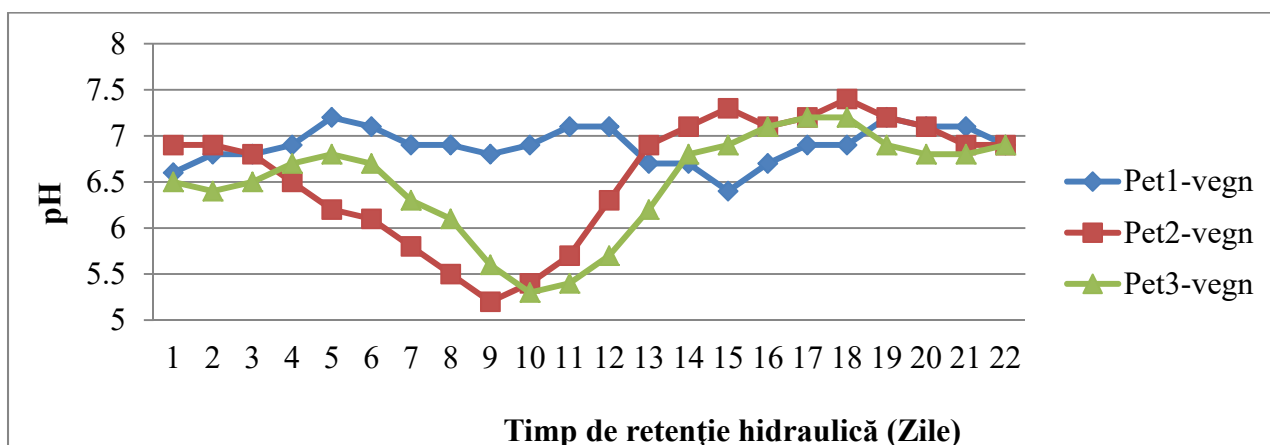


Figura 8.2 Variația pH-ului digestatului, înregistrată pentru cele trei etape experimentale

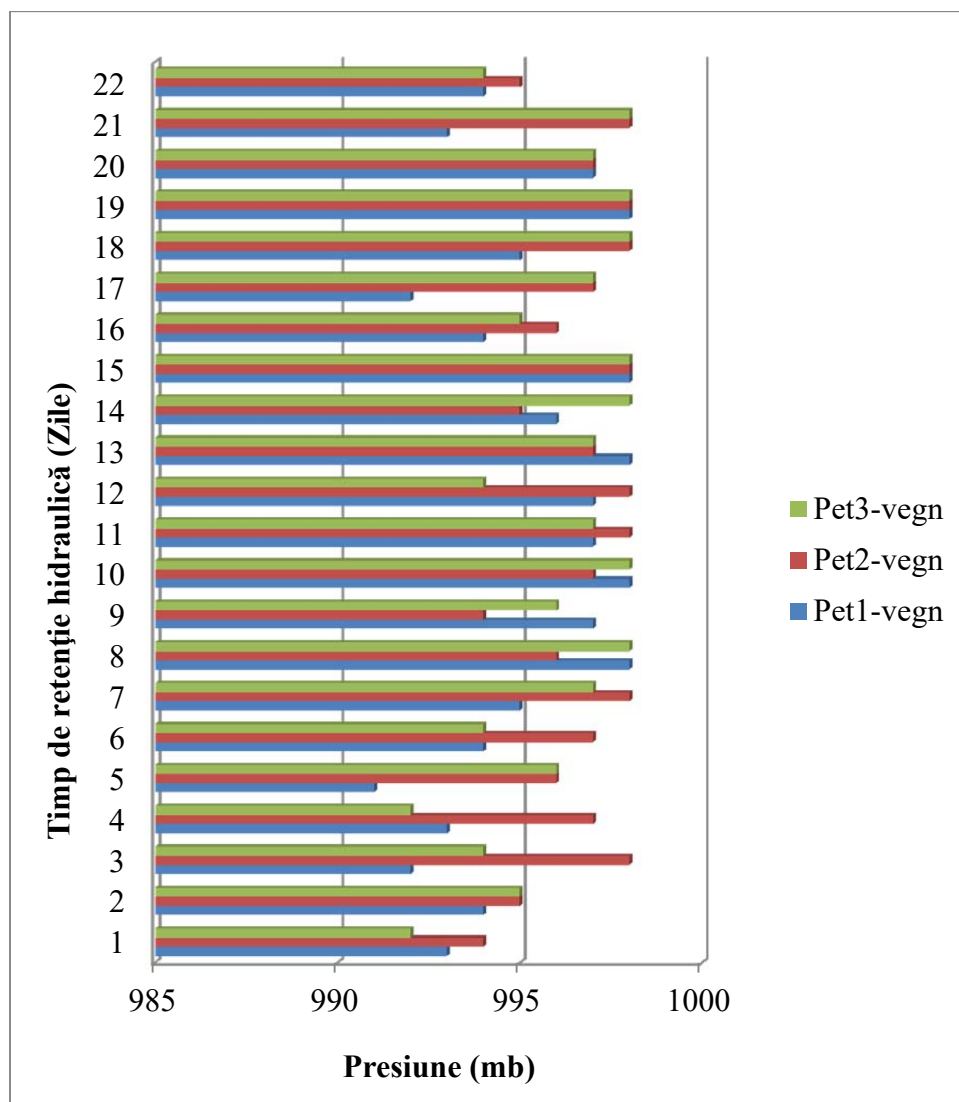


Figura 8.3 Variația de presiune înregistrată pentru instalația pilot I de biogaz

8.3.1 Rezultatele analizei biogazului obținut

Pe durata desfășurării procesului de fermentare anaerobă au fost măsurate zilnic următoarele gaze: CH_4 , CO_2 , CO , O_2 și H_2S . Analiza comparativă a variațiilor acestor gaze înregistrate pentru fiecare probă în parte sunt prezentate în figurile ce urmează.

Utilizarea amestecătorului în procesul de obținere a biogazului, a dus la minimizarea TRH-ului (timp de retenție hidraulică) cu 15% datorită faptului că operația de amestecare continuă asupra substraturilor a determinat o creștere a biodegradabilității materialului organic în etapa de hidroliză. Mai mult de atât, acest fapt a dus și la o creștere a randamentului de metan cu 7,8% în cazul etapei experimentale 3, față de proba în care nu s-a utilizat amestecătorul (etapa experimentală 1). Diferența procentuală de producere a metanului dintre regimurile de amestecare semicontinuă și continuă este mai puțin

semnificativă, aceasta fiind de doar 3,87% $P_{et3-vegn}$ față de $P_{et2-vegn}$, deși ambele etape experimentale au dus la scăderea TRH-ului cu 15% față de $P_{et1-vegn}$. În Figura 8.4 este reprezentat grafic concentrația de metan produsă în cele trei etape experimentale, iar în Figura 8.5 se prezintă comparativ producția de metan a acestor experimente analizate.

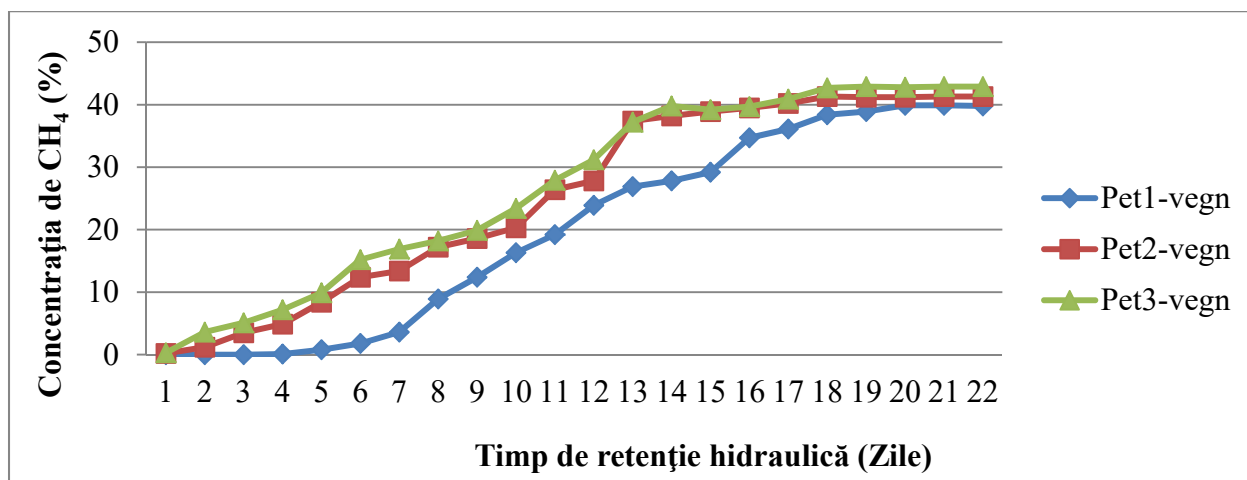


Figura 8.4 Variația producției de metan a celor trei etape experimentale

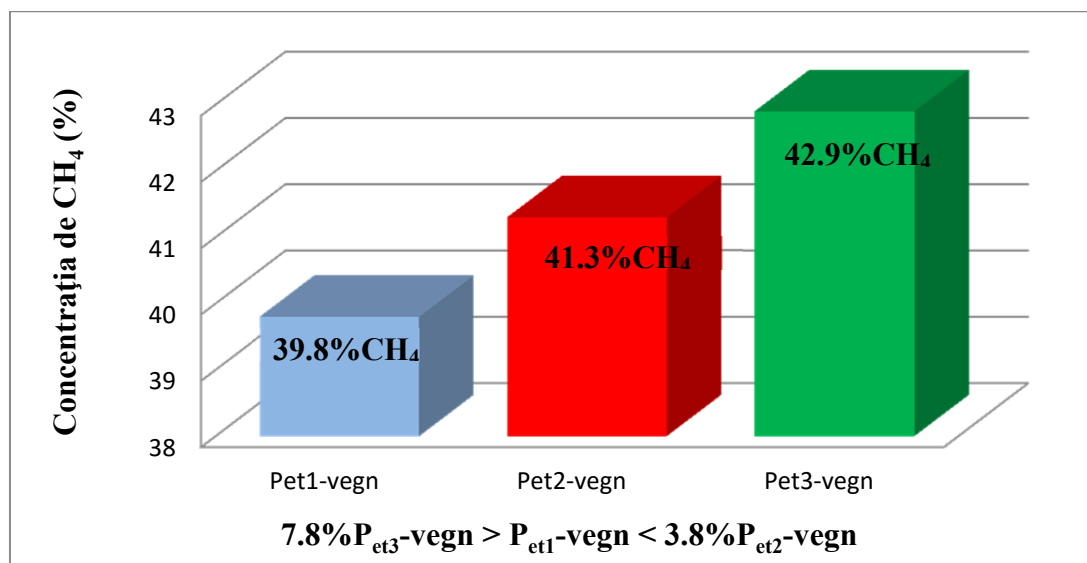


Figura 8.5 Reprezentarea comparativă a producției de metan a celor trei etape experimentale

Luând în considerare atât îmbunătățirea randamentului de metan cât și minimizarea TRH-ului, se poate spune că utilizarea operației de amestecare în etapa de hidroliză a procesului de obținere a biogazului poate fi folosită drept pretratament al biomasei. Dezavantajul utilizării acestei operații constă în consumul de energie electrică generat de motorul ce angrenează amestecătorul. O alternativă de soluționare a acestui dezavantaj

constă în implementarea unui ciclu de producere și utilizare a biogazului produs. Astfel, această alternativă fiind bazată pe utilizarea parțială a biogazului colectat în co-generare de energie și căldură, necesare instalației de producere a biogazului.

În Figura 8.6 este prezentată variația concentrației de dioxid de carbon (CO_2). În cazul celor trei probe, concentrația de CO_2 a fost relativ constantă pe întreg procesul de producere a biogazului, variind între 45,3÷56,7% CO_2 - în cazul probei $P_{\text{et1-veg}}$, 46,2÷49,8% CO_2 - în cazul probei $P_{\text{et2-veg}}$ și 46,6÷49,5% CO_2 - în cazul probei $P_{\text{et3-veg}}$.

Variația concentrației de O_2 înregistrată pe parcursul celor trei procese de obținere a biogazului, a fost într-o continuă scădere datorită consumului chimic de oxigen de către microorganismele generate pe parcursul fermentării anaerobe (Figura 8.7).

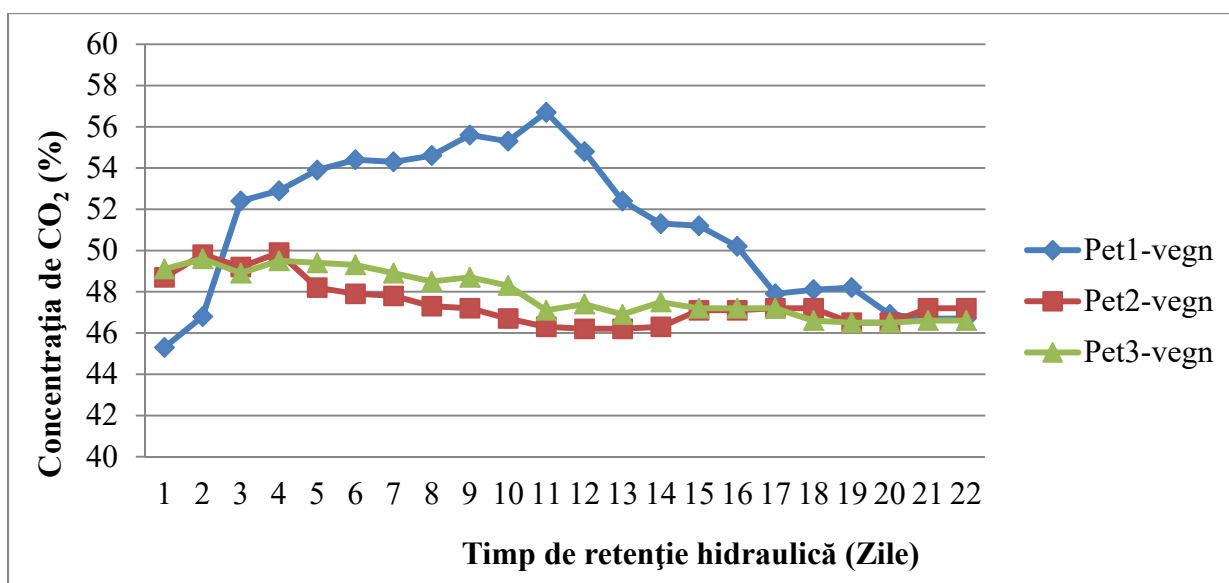


Figura 8.6 Variația producției de dioxid de carbon a celor trei etape experimentale

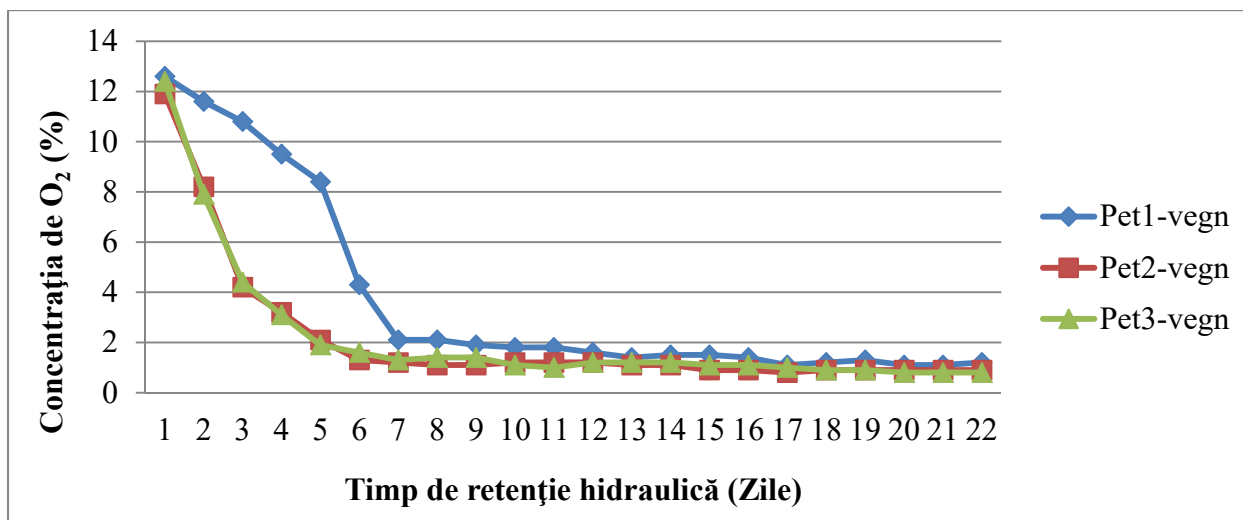


Figura 8.7 Variația producției de dioxid de carbon a celor trei etape experimentale

Efectul operației de amestecare a substraturilor organice asupra generării concentrației de hidrogen sulfurat constă în rapiditatea de producere a acestuia, datorită creșterii biodegradabilității materialului organic. Astfel, pragul superior al concentrației de hidrogen sulfurat a fost atins cu trei zile mai devreme în cazul probei $P_{et3-veg}$ față de proba $P_{et1-veg}$, fapt care a dus la minimizarea TRH-ului. Variația concentrației de hidrogen sulfurat, produsă în procesele celor trei etape experimentale, este prezentată în Figura 8.8, de unde se poate observa că în primele 7 zile ale procesului, aceasta este invers proporțională cu variația concentrației de monoxid de carbon (Figura 8.9). Acest fapt datorându-se interacțiunii parțiale a monoxidului de carbon cu hidrogenul sulfurat, rezultând acidul acetic (formula 7.1), lucru demonstrat și în capitolul 7.

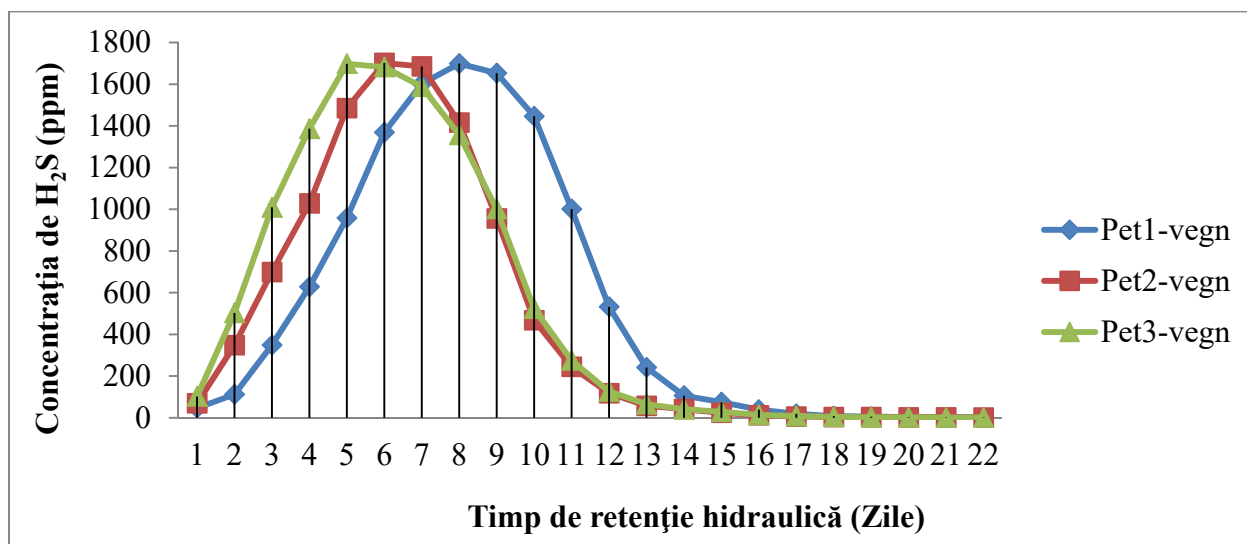


Figura 8.8 Variația producției de hidrogen sulfurat a celor trei etape experimentale

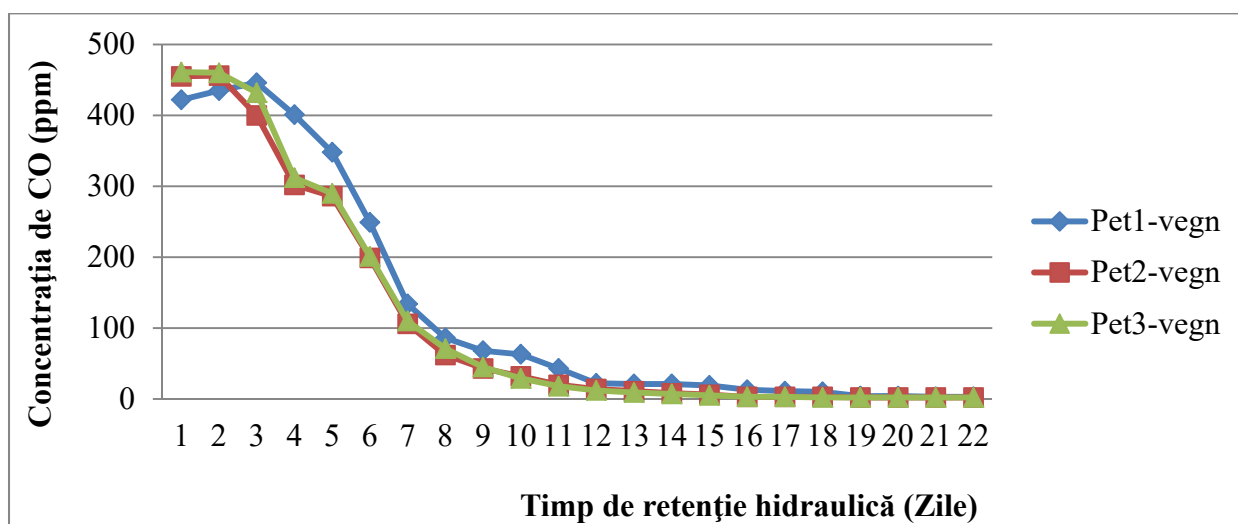


Figura 8.9 Variația producției de monoxid de carbon a celor trei etape experimentale

8.4 Concluzii parțiale

Utilizarea operației de amestecare asupra biomasei în timpul procesului de obținere a biogazului prezintă atât aspecte pozitive cât și negative, în funcție de materia primă utilizată, implicit de gradul de conținut al materialului lignocelulozic. În cele ce urmează sunt prezentate avantajele și dezavantajele principale utilizării operației de amestecare asupra biomasei.

Avantaje:

- minimizarea TRH-ului (timpul de retenție hidraulică);
- îmbunătățirea randamentului de biodegradabilitate a materialului lignocelulozic;
- creșterea randamentului concentrației de metan;
- omogenizarea substraturilor.

Dezavantaje:

- consum de energie;
- instabilitatea procesului datorată variației pH-ului;
- costuri pentru mentenanța ansamblului de amestecare.

Aplicarea operației de amestecare în procesul de producere a biogazului poate fi folosit și ca pretratament asupra biomasei lignocelulozice. În capitolul următor, se prezintă efectele diferitelor pretratamente asupra compoziției chimice a biomasei lignocelulozice.

Cap. 9 Evaluarea efectelor pretratamentului fizico-chimic asupra compoziției chimice a deșeurilor vegetale

În mare parte, dintre categoriile de biomasă identificate în literatura de specialitate, acestea conțin substanțe lignocelulozice, cum ar fi: reziduurile forestiere, reziduurile agricole, fracția organică a deșeurilor municipale și altele [22, 23]. Datorită conținutului de lignină, biomasa lignocelulozică necesită a fi pretrată în vederea creșterii randamentului de obținere a biocombustibililor în procesul de digestie anaerobă [24, 25]. Importanța operației de pretratare a biomasei constă strict în schimbarea compoziției chimice a acesteia în scopul de a crește biodegradabilitatea materiei prime. Capitolul 9 evidențiază efectele pretratamentului fizic și chimic asupra biomasei, formată din fracția organică vegetală din deșeurile menajere, la nivel de structură moleculară, utilizând spectroscopia prin infraroșu cu transformată Fourier.

9.1 Pregătirea probei

Pentru acest experiment a fost folosit un amestec de resturi vegetale din următoarele legume: rădăcină de pătrunjel, păstârnac, morcov, țelină, roșii, castraveți, ceapă și cartofi. Resturile vegetale utilizate provin de la cantina Universității “Vasile Alecsandri” din Bacău. Aceste probe au fost bine spălate pentru îndepărtarea pământului și tocate cu ajutorul unui blender până la dimensiuni de ~2 mm.

9.2 Materiale și procedură de lucru

9.2.1 Pretratarea biomasei

Amestecul de reziduuri vegetale a fost supus la 4 tipuri de pretratamente atât chimice cât și fizice. Pentru pretratarea chimică, substanțele utilizate au fost achiziționate de la Sigma Aldrich, acestea fiind: NaOH 30% (puriss. p. a. >98%, pellets), Uree și reactiv Schweizer. Biomasa a fost amestecată cu fiecare substanță chimică în raport de 1:10, rezultând astfel 3 probe pretratate chimic. Probele au fost ținute timp de 24h la temperatura de 5°C.

Pretratarea fizică a constat în expunerea materiei prime într-o autoclavă la o temperatură de 120°C timp de 20 min. Codul probelor rezultate sunt descrise în Tabelul 9.1.

Tabelul 9.1 Indexarea probelor analizate

Nr. Crt	Pretratament	Cod
1	NaOH30%	na1
2	Urea30%	ua1
3	React. Schweizer	sa1
4	Autoclavare	fa1
5	Netratat	ma1

Următoarea etapă a constat în uscarea celor 5 probe stabilite, la temperatura de 105°C până la masă constantă și măcinate până la stadiul de praf.

9.2.2 Metoda de analiză prin spectroscopie prin infraroșu cu transformata Fourier

Grupările funcționale a biomasei au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR. Toate spectrele au fost obținute cu ajutorul spectrofotometrului TENSOR 27, Bruker, Germania, utilizând metoda prin pastilare cu bromură de potasiu (KBr). Probele au fost

pastilate cu KBr în raport de 1:100, folosind pentru toate probele aceeași cantitate de KBr și aceleași condiții de preparare. Măsurătorile au fost efectuate în modul de transmisie unde au putut fi identificate benzile de vibrație în regiunea numerelor de undă între 4000 cm^{-1} – 550 cm^{-1} , utilizând 32 de scanări la rezoluția de 4 cm^{-1} . Fiecare probă a fost repetată de 3 ori în vederea determinării repetabilității răspunsului spectral. Pentru analiza spectrală a fost necesar să se efectueze diminuarea semnalului de zgomot a spectrelor cu ajutorul operației SMOOT prin metoda FFT Filter în 20 pct.

Drept referințe pentru analiza spectrală a biomasei analizate s-au determinat grupările funcționale a spectrelor, înregistrate prin aceeași metodă folosită pentru materia prima, a următoarelor substanțe pure analitice achiziționate de la Sigma Aldrich: lignină, hemiceluloză, celuloză și sucroză.

Analiza spectrala calitativă a fost realizată cu ajutorul softului Origin 8.5.1.

9.2.3 Metoda de analiză chemometrică

Analiza spectroscopică FTIR combinată cu analiza chemometrică, cum ar fi Analiza Componentelor Principale (ACP) reprezintă o metodă simplă și rapidă pentru a evidenția diferențele chimice și spectrale sau similaritatea în compoziția peretelui celular [26, 27]. Aceste două instrumente de analiză pot fi utilizate pentru a maximiza informațiile extrase dintr-un set de date. Tehnica ACP-ului se bazează pe reducerea numărului de variabile observate pentru a identifica un set mai mic de factori necorelați care reprezintă componentele principale, PCs-uri ce pot fi construite. Fiecărui PC rezultat îi este asociat un set de date care sunt direct legate de rapoartele intensităților relative. Fiecare spectru este „marcat” în funcție de gradul de corelare cu încărcarea fiecărui component principal. Prin urmare datele care au valori similare vor apărea grupate în reprezentarea grafică a scorurilor ACP, arătând ca ele posedă structură și caracteristici spectrale similare [28]. Gruparea prin tehnici multivariate se bazează pe asemănările dintre spectre [29]. Mai mult decât atât, tehnicile multivariate permit afișarea grafică a unui întreg set de date pentru o mai bună interpretare a datelor. De asemenea, ambele tehnici multivariate permit afișarea grafică a unui întreg set indicând astfel prezența sau absența grupărilor naturale între probe pentru o mai bună interpretare a bazelor de date [30].

În această etapă analitică, un total de 30 de spectre, corespunzând celor 5 probe analizate, au fost prelucrate statistic cu ajutorul softului The Unscrambler 10.3. Full cross-validation a fost utilizat ca și metodă de validare. Fiecare lungime de undă a spectrului

analizat a fost tratată ca variabilă. Datorită numărului mare de variabile create în funcție de numerele de undă cuprinse între 4000 cm^{-1} și 550 cm^{-1} , spectrele au fost reduse la domeniul de benzi absorbite, respectiv: $3700\text{ cm}^{-1} - 2400\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$, $1499\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$, $1299\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$. Astfel a rezultat o matrice de dimensiunea 15×2413 . Matricea rezultată a fost supusă Analizei Componentelor Principale (ACP)..

9.3 Rezultate și discuții

9.3.1 Analiza spectroscopică calitativă

9.3.1.1 Analiza grupărilor funcționale a celulozei, hemicelulozei, ligninei și sucrozei

În scopul de a identifica grupările funcționale la nivelul structurii moleculare a biomasei analizate, au fost mai întâi identificate grupările funcționale a următoarelor substanțe pure: celuloza, hemiceluloza, lignina și sucroza, pe baza datelor din literatura de specialitate. Spectrele de transmisie din cele patru substanțe pure analitice înregistrate în regiunea $4000\text{ cm}^{-1} - 550\text{ cm}^{-1}$ sunt prezentate în Figura 9.1. Din cauza complexității spectrelor, pe baza datelor colectate, au fost identificate șapte benzi mari, așa cum este prezentat în Tabelul 9.2, utilizate în analiza probelor investigate. Caracteristicile particulare fiecărei substanțe pure analizate sunt prezentate în Tabelul 9.3

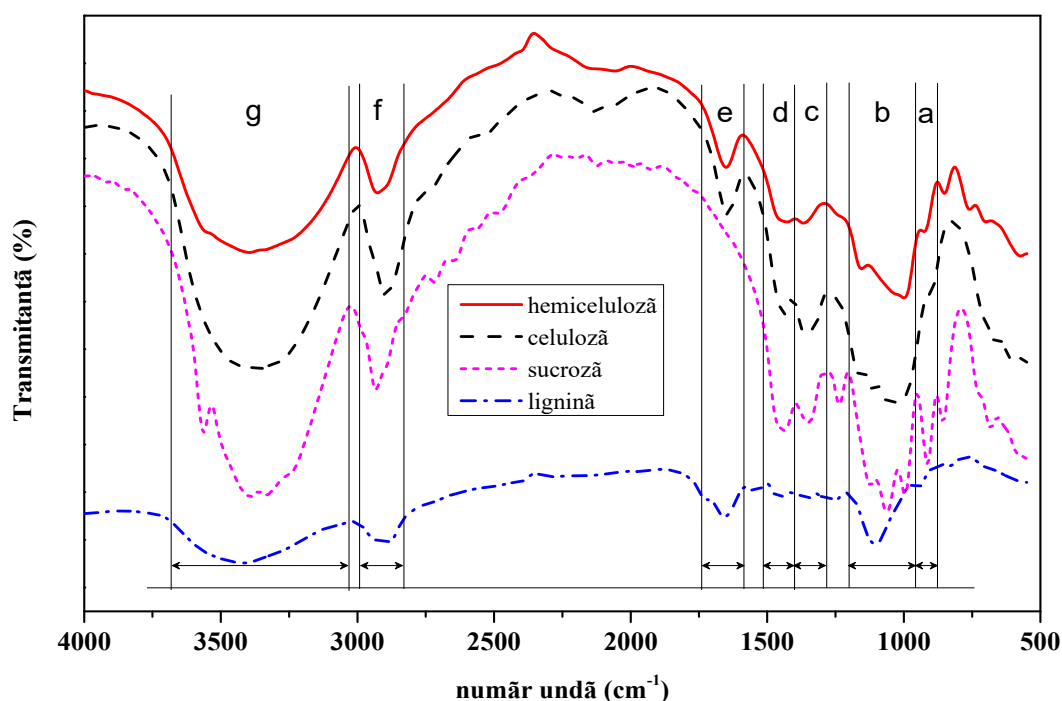


Figura 9.1 Spectrele de transmisie în infraroșu obținut pentru celuloză pură, hemiceluloză, lignină și zaharoză. Semnificația celor șapte zone (a la g) este explicată în Tabelul 9.2

Tabelul 9.2. Benzile de transmisie caracteristice ligninei, hemicelulozei, celulozei și sucrozei pure analitic.

Cod	Interval (cm ⁻¹)	Atribuire [6]
a	870-960	δ _{CH2}
b	960-1200	ν _{C-O} , δ _{C-O} , δ _{OH} , δ _{C-O-C}
c	1290-1400	δ _{CH} , ν _{COO}
d	1400-1500	δ _{CH2}
e	1600-1750	H ₂ O absorbed
f	2850-2980	ν _{CH}
g	3030-3600	ν _{OH}

Tabelul 9.3 Caracteristicile particulare ale benzilor de transmisie caracteristice ligninei, hemicelulozei, celulozei și sucrozei pure analitic.

Lignina (cm ⁻¹)	Hemiceluloza (cm ⁻¹)	Celuloza (cm ⁻¹)	Sucroza (cm ⁻¹)
-	-	-	3500 – 3800
3000 – 3800	3000 – 3800	3000 – 3750	3000 – 3500
2700 – 3000	2500 – 3000	2300 – 3000	2300 – 3000
1600 – 1800	1600 – 1800	1600 – 1900	-
-	-	1400 – 1600	1400 – 1700
*1200 – 1600	1270 – 1600	1270 – 1400	1300 – 1400
-	-	800 – 1270	1200 – 1250
-	-	-	950 – 1200
750 – 1200	870 – 1270	-	880 – 950
-	800 – 870	-	780 – 880

*benzi cu contur îngust de transmisie

9.3.1.2 Analiza modificărilor induse de pretratament asupra biomasei

Într-o primă etapă, spectrul de transmisie a probei netratate a fost investigată. Figura 9.2 prezintă spectrul de transmisie a probei netratate *mal*. Caracteristic acestui spectru este prezența a patru benzi de absorbție principale în regiunile: 2400 cm⁻¹ - 3700 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹

- 1800 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} - 1499 cm^{-1} și 800 cm^{-1} - 1299 cm^{-1} . Aceste benzi de absorbție sunt asociate cu prezența componentelor lignocelulozice: celuloza, hemiceluloza și lignina [7].

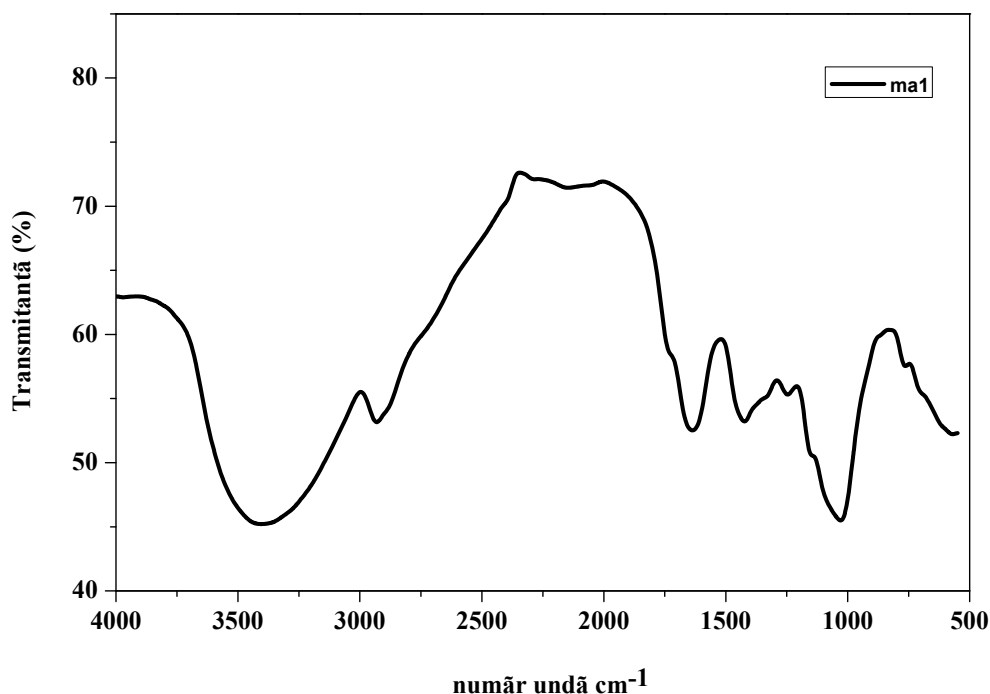


Figura 9.2 Spectrul de transmisie IR pentru proba netratată *ma1*

În urma analizei comparative, spectrul de transmisie al probei netratate a fost comparat cu spectrul obținut pentru fiecare probă tratată. Figura 9.3 prezintă spectrul probei netratate *ma1* și spectrul probei tratate cu hidroxid de sodiu (NaOH30%) *na1*. În urma analizei comparative, a spectrelor celor două probe se poate concluziona că pretratamentul cu NaOH a condus la modificări la nivelul vibrațiilor legăturilor O-H și CH₃ din regiunea 1200 cm^{-1} – 1290 cm^{-1} , respectiv 2800 cm^{-1} – 3000 cm^{-1} . În acest caz, pretratamentul cu NaOH a dus la ruperea legăturilor de lignină și scăderea în intensitate a lipidelor (Figura 9.3). O altă modificare substanțială a pretratamentului efectuat, face referire la maximul de absorbție prezent în spectrul probei netratate și anume la numărul de undă 1250 cm^{-1} care nu se regăsește în spectrul probei tratate. Asociat acestui peak este prezența zaharozei, amidă, fosfolipidele și acizii carboxilici, iar absența acestui peak indică modificări importante la nivel de structură moleculară. Toate celelalte modificări, deplasarea vârfului de la 1640 cm^{-1} la un număr de undă inferior, reducerea în intensitate a pikurilor de la 1430 cm^{-1} și 2927 cm^{-1} , indică modificarea vibrațiilor polimerilor celulozici [6].

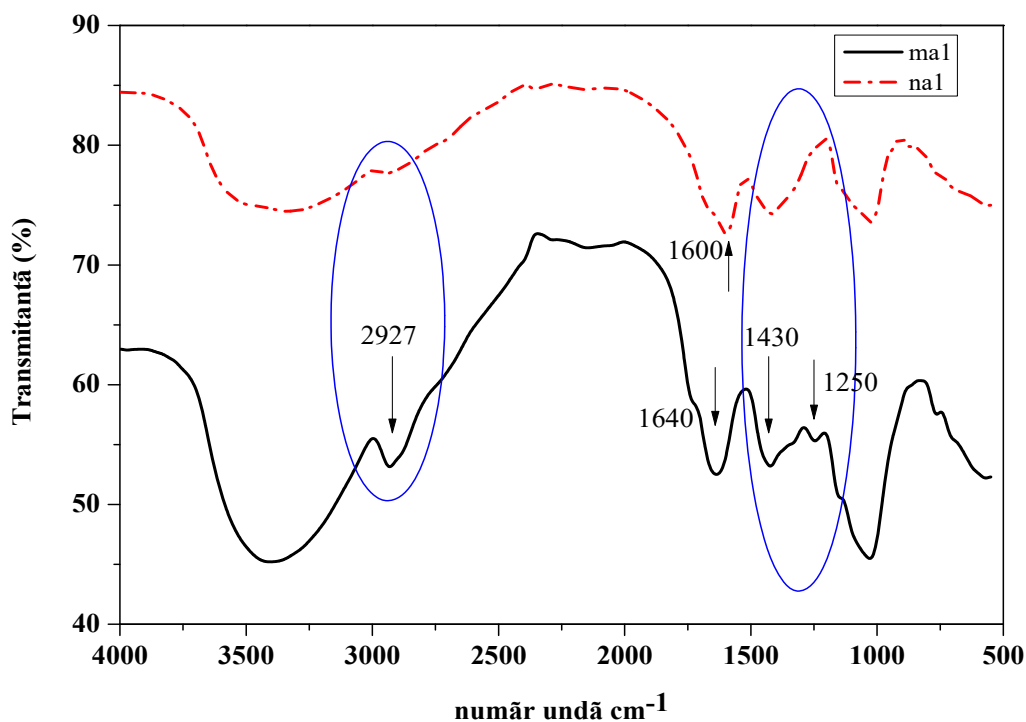


Figura 9.3. Spectrul de transmisie a probelor *mal* și *nal*

Referitor la pretratarea cu uree, spectrele de transmisie prezentate în Figura 9.4, prezintă modificări numai la nivelul intensității relative a peak-urilor. Benzile de absorbție în jurul numerelor de undă de 1000 cm^{-1} și 1430 cm^{-1} , asociat în principal cu grupările funcționale ale celulozei și hemicelulozei, scad în intensitate comparativ cu maximumul de la 1650 cm^{-1} . Cu privire la grupările funcționale specifice ligninei, nu au fost identificate modificări la nivel de structură moleculară.

Pretratamentul biomasei cu reactivul Schweitzer, a dus la modificări în spectrul de transmisie, similare cu cele produse de pretratamentul cu uree, dar în mod clar mai intens (Figura 9.5). Aceste modificări indică o acțiune mai puternică a reactivului Schweitzer asupra amestecului de reziduuri vegetale, față de pretratamentul cu uree.

După pretratamentul fizic prin autoclavare, nu s-au putut observa modificări substanțiale la nivel de structură moleculară (Figura 9.6).

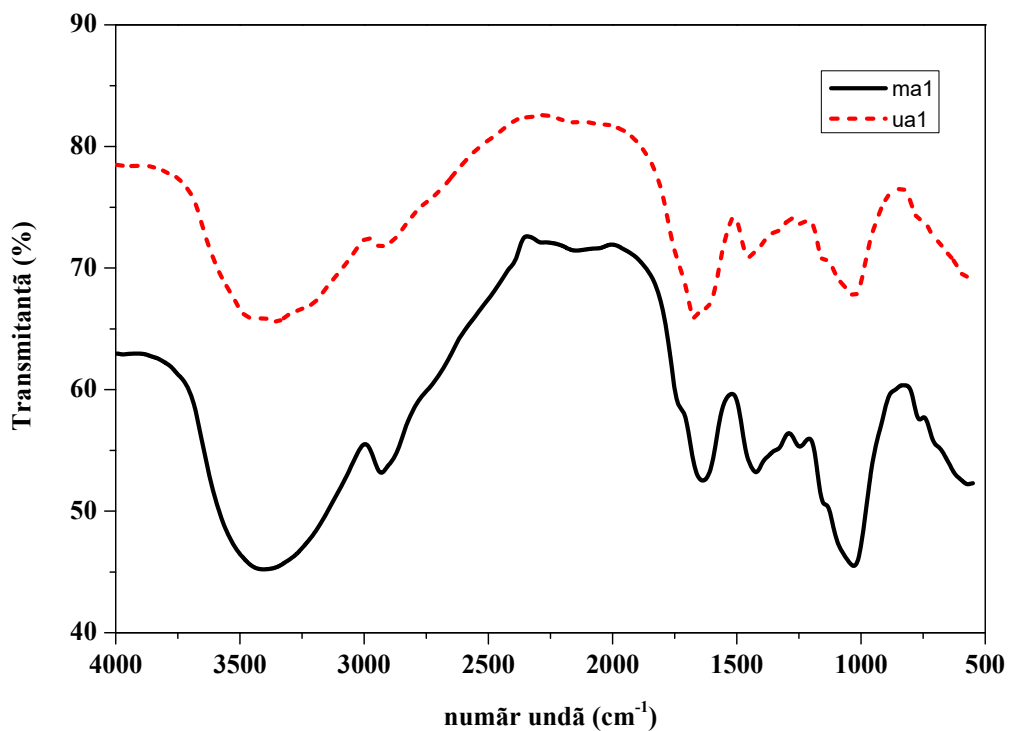


Figura 9.4. Spectrul de transmisie a probelor *ma1* și *ua1*

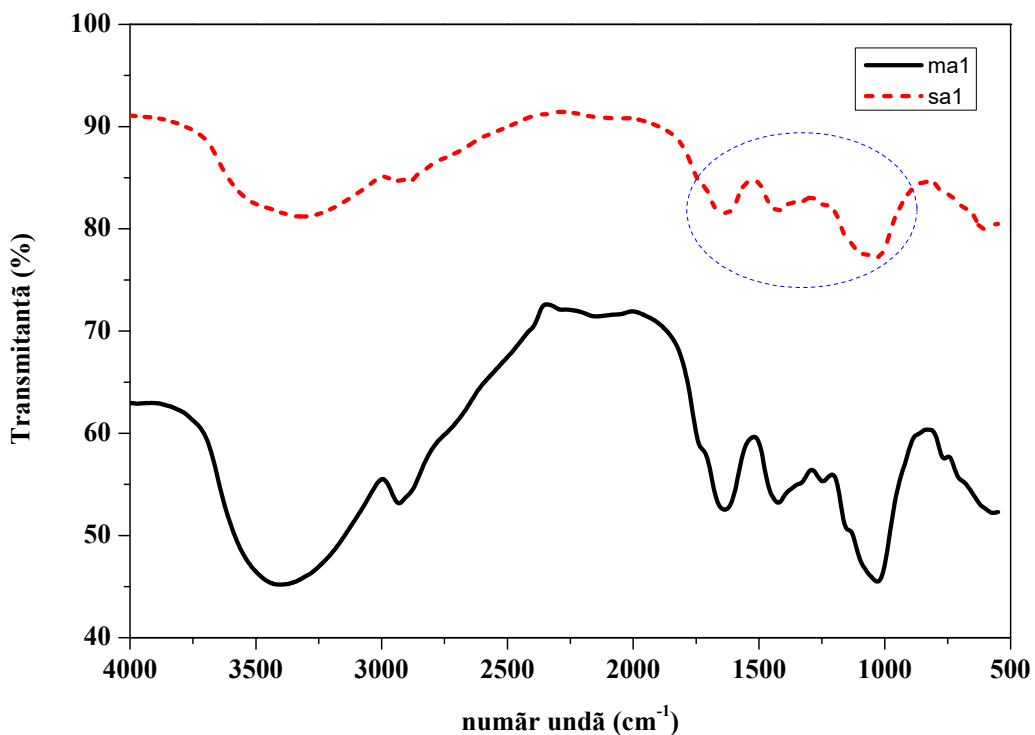


Figura 9.5. Spectrul de transmisie a probelor *ma1* și *sa1*

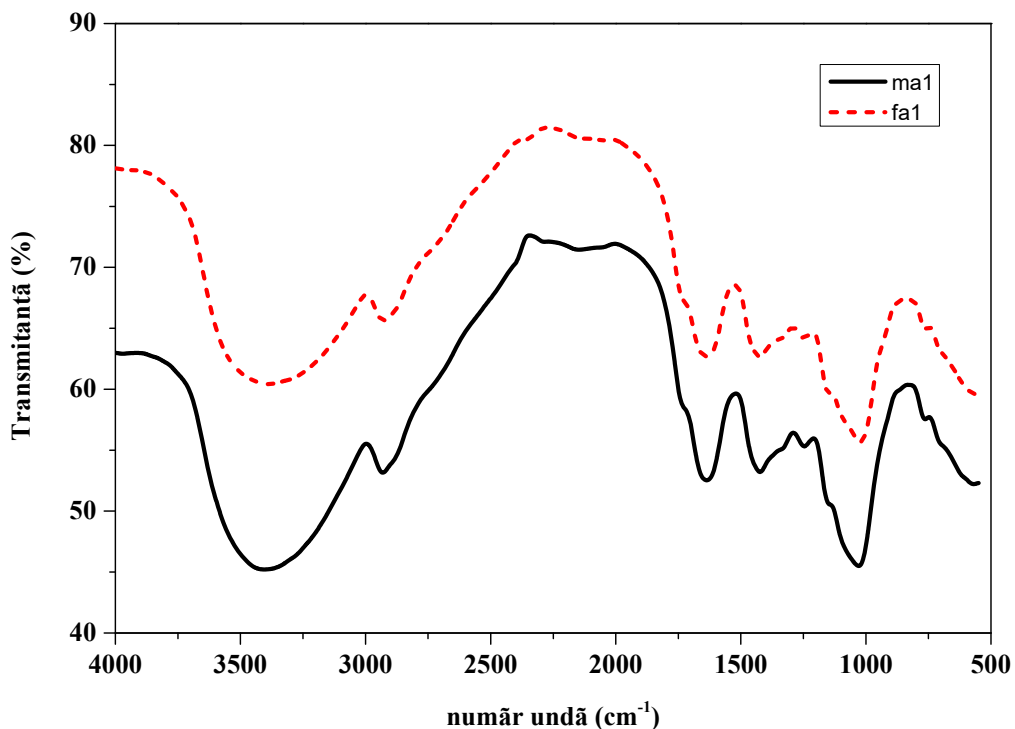


Figura 9.6. Spectrul de transmisie a probelor *ma1* și *fa1*

9.3.2 Analiza Componentelor Principale

Analiza Componentelor Principale a fost realizată pentru a explora relațiile dintre probelor de biomasă pretratate și spectrele de transmisie IR corespunzătoare pe baza seturilor de date.

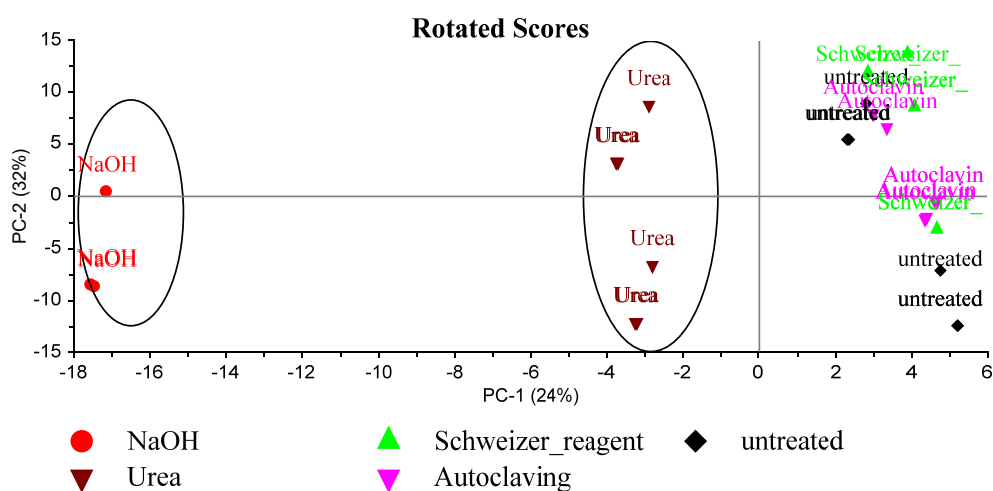
Regiunea numerelor de undă ce a fost supusă analizei ACP, este cuprinsă între 3700 cm^{-1} și 800 cm^{-1} . Cu toate acestea, regiunile de undă cel mai des utilizate în literatura de specialitate, aplicate acestei analize sunt 1200 cm^{-1} – 850 cm^{-1} și 1800 cm^{-1} – 1500 cm^{-1} . Prima regiune (1200 cm^{-1} – 850 cm^{-1}) este de obicei folosită pentru a interpreta datele spectrale, deoarece aceasta nu este practic influențată de benzi derivate din proteine și molecule de apă [31]. În schimb, a doua regiune (1800 cm^{-1} – 1500 cm^{-1}) se bazează pe prezicerea conținutului de substanțe pectice, deoarece vibrațiile corespund grupării funcționale de carbonil, esteri și carboxilice [31].

ACP a fost efectuată pentru a extrage informații și a observa diferențele calitative pentru toate probele cu spectrele de 3700-800 cm^{-1} (regiunea totală), și de a identifica domeniile în care pot fi evidențiate principalele diferențe. În cazul regiunii totale au fost extrase patru componente principale (PC-uri) care explică 95,5% din variația totală cu valori

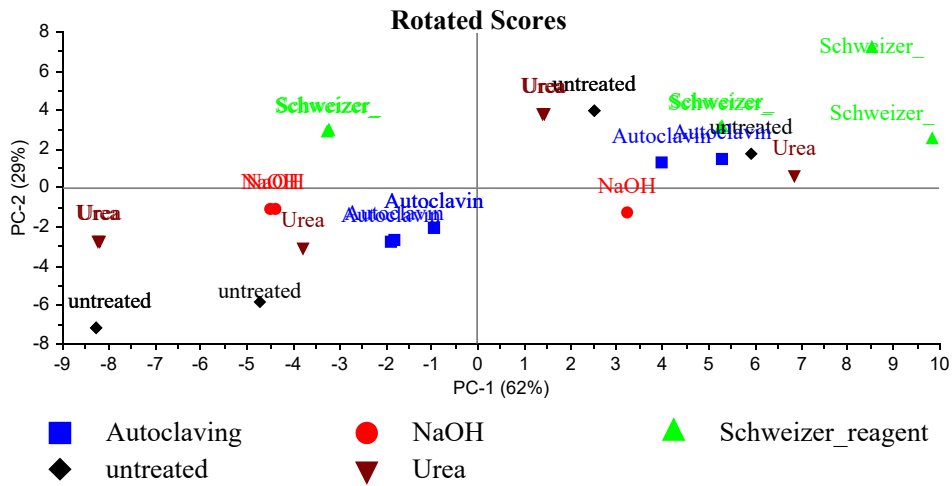
proprii mai mult de 1. Rezultatele ACP-ului sunt prezentate în funcție de variabilele stabilite (numerele de undă luate în considerare) și scorurile probelor.

Graficele rezultate în urma analizei ACP, sunt prezentate în Figura 9.7 a-e. Din regiunea totală investigată, în Figura 9.7a se observă ca probele tratate cu NaOH30% și Uree pot fi ușor de distins față de celelalte probe luate în calcul. Punctele ce reprezintă probele ma1, fa1 și sa1 sunt împrăștiate pe scară largă în întreaga zonă de reprezentare grafică, fiind dificil de corelat.

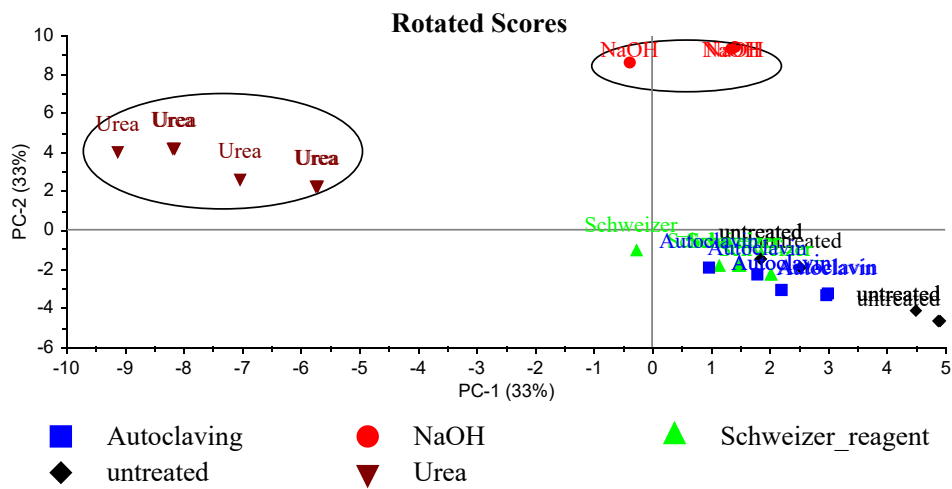
Pentru toate regiunile spectrale, PC1 explică 24% din varianță iar PC2 explică 32% din varianța totală (Figura 9.7a). Scorurile componentei PC1 care sunt responsabile pentru formarea clusterelor pentru regiunea spectrală totală sunt negative pentru probele tratate cu NaOH30% și uree. În acest caz, primul component principal (PC1) care explică doar 24% din varianța totală, face această diferență dintre probele analizate (Figura 9.7a). În concluzie, rezultă că răspunsul la nivel de structură moleculară a biomasei este evident diferit în urma pretratării chimice a acesteia cu uree și NaOH.



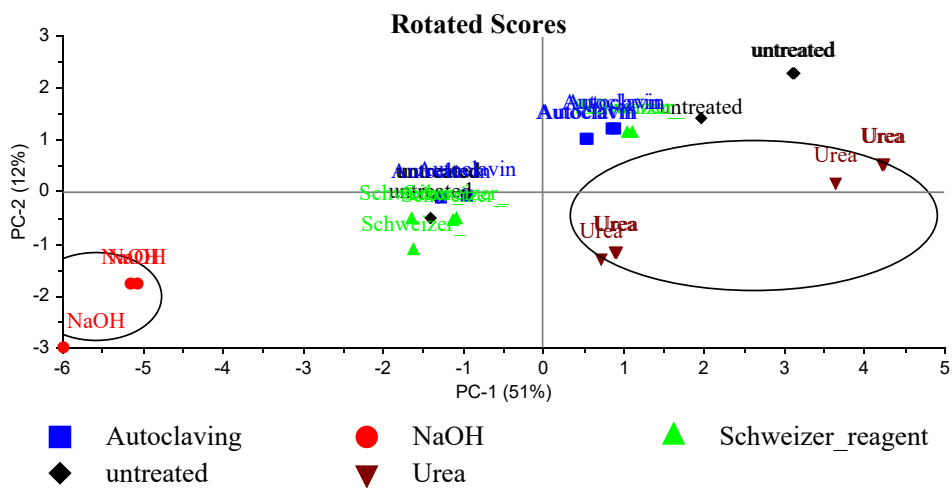
a)



b)



c)



d)

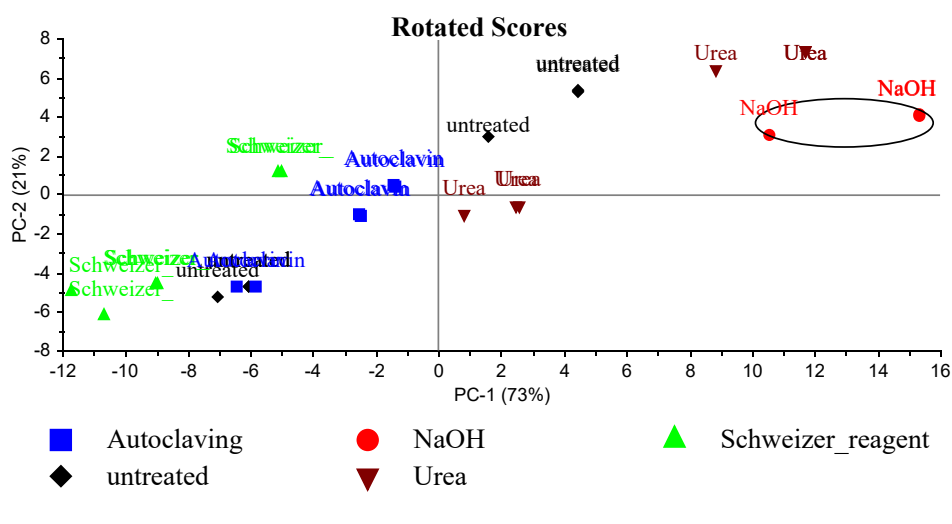


Figura 9.7. Rotated scores plot obținut în urma analizei ACP, atribuite probelor analizate care corespund tuturor regiunii spectrale (a), $2400\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$ (b), $1500\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ (c), $1300\text{ cm}^{-1} - 1499\text{ cm}^{-1}$ (d) and $800\text{ cm}^{-1} - 1299\text{ cm}^{-1}$ (e)

Analiza ACP a fost, de asemenea, efectuată pentru a extrage informații și de a evidenția diferența calitativă pentru probele cu regiunile spectrale $2400\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$ (b), $1500\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ (c), $1300\text{ cm}^{-1} - 1499\text{ cm}^{-1}$ (d) and $800\text{ cm}^{-1} - 1299\text{ cm}^{-1}$ (e). În regiunea spectrală $2400\text{ cm}^{-1} - 3700\text{ cm}^{-1}$ nu s-au putut identifica diferențe între pretratamentele efectuate asupra biomasei (Figura 9.7b).

Prin rotirea scorurilor rezultate a componentei PC1 față de PC2 se observă două clustere bine definite formate din probele na1 și ua1n identificate numai în trei regiuni, și anume: $1500 - 1800\text{ cm}^{-1}$ (c), $1300 - 1499\text{ cm}^{-1}$ (d) and $800 - 1299\text{ cm}^{-1}$ (e) (Figura 9.7c-e). Probele pretratate cu uree sunt caracterizate prin scoruri mari negative ale componentei PC1, în timp ce probele pretratate cu hidroxid de sodiu sunt caracterizate prin scoruri mari pozitive ale componentei PC2 (Figura 9.7c). Deci putem concluziona că componenta PC1 descrie modelarea și discriminarea influenței pretratamentului cu uree, iar componenta PC2 descrie modelarea și discriminarea influenței pretratamentului cu NaOH pentru regiunea $1500\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ (Figura 9.7c).

Dacă investigăm o a treia regiune, respectiv $1300\text{ cm}^{-1} - 1499\text{ cm}^{-1}$, se poate observa formarea a două clustere distincte. Cluster-ul care este corelat cu pretratamentul cu NaOH30% prezintă scoruri mari negative ale componentei PC1, spre deosebire de cluster-ul corelat cu proba pretratăată cu uree care prezintă scoruri mari pozitive ale aceleiași componente, (PC1) care explică 51% din varianță (Figura 9.7d). Din rotirea scorurilor obținute în urma analizei ACP, luând în considerare efectele tipurilor de pretratamente

corespunzând regiunii spectrale de $800\text{ cm}^{-1} - 1299\text{ cm}^{-1}$, se poate observa că probele pretratate cu NaOH30% prezintă scoruri mari pozitive al componentei PC1. Unele scoruri ale aceleiași componentă corespunzătoare probei pretratate cu uree, sunt foarte mici. Datorită acestui aspect putem concluziona că pretratarea cu uree a influențat structura moleculară a probei de biomasă în regiunea spectrală $800\text{ cm}^{-1} - 1299\text{ cm}^{-1}$ (Figura 9.7e).

În scopul de a identifica încărcările responsabile formării clusterelor probelor analizate s-a efectuat analiza ACP pentru regiunile cu cele mai mari scoruri ale componentelor determinate ce sunt corelate cu probele pretratate cu uree și NaOH. Din toată regiunea spectrală de $3700\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$, au fost selectate următoarele regiuni: $1714\text{ cm}^{-1} - 1717\text{ cm}^{-1}$, 1587 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} și 1591 cm^{-1} (Figura 9.8).

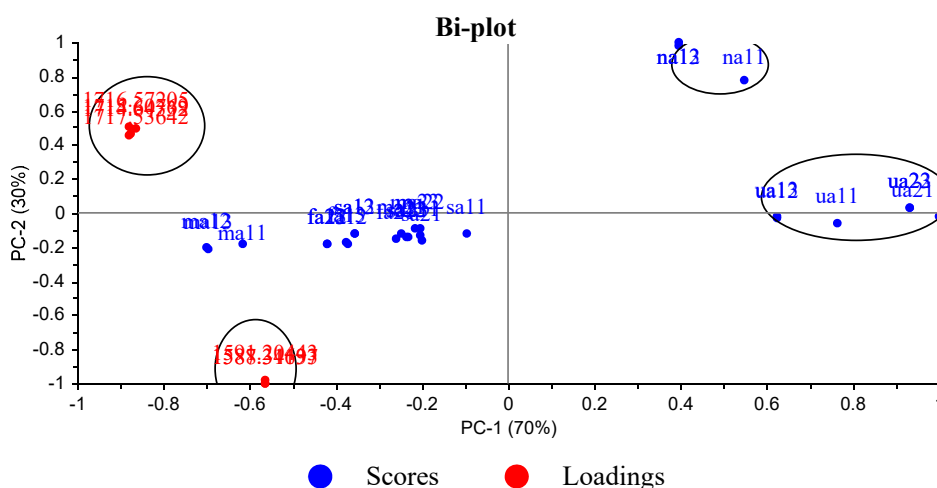


Figura 9.8 Bi-plot obținut prin ACP, prezentând corelația dintre tipurile de pretratamente aplicate și regiunile spectrale selectate: $1714\text{ cm}^{-1} - 1717\text{ cm}^{-1}$, 1587 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} and 1591 cm^{-1}

Din bi-plot prezentat în Figura 9.8 se poate observa că proba *ua1* reprezintă principala variabilă responsabilă pentru scorurile mari pozitive ale componentei PC1 care explică 70% din varianța totală. De asemenea, clusterul format de această probă *ua1* este negativ corelat cu regiunea spectrală de $1714\text{ cm}^{-1} - 1717\text{ cm}^{-1}$, domeniul caracteristic pentru Amide I (modulul vibrațional C=O). În plus, clusterul format datorită pretratarea cu NaOH30% este negativ corelat cu următoarele regiuni spectrale: 1587 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} și 1591 cm^{-1} , caracteristic domeniului responsabil pentru hidrocarburile aromatice a vibrațiilor inelului de fenil [32].

Rezultatele ACP-ului au arătat că pretratamentele biomasei cu Uree și NaOH30% au condus la modificări substanțiale a structurii moleculare a acesteia. Pretratamentul chimic cu reactivul Schweitzer și pretratamentul fizic prin autoclavare, nu au indus modificări substanțiale la nivel de structură moleculară.

9.3.3 Concluzii parțiale

Scopul acestui experiment derulat în capitolul 9, a fost de a identifica efectele diferitelor pretratamente chimice și fizice asupra structurii moleculare biomasei stabilite, din amestecul a opt tipuri de reziduuri vegetale, utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier.

Pretratamentele chimice aplicate materiei prime utilizate, au indus modificări clare la nivelul de vibrație moleculară, îndeosebi la gruparea funcțională caracteristică carbohidraților. Pretraterea cu Uree și NaOH30% au dus la cele mai importante modificări comparativ cu pretratamentul cu reactiv Schweizer, aspect ce trebuie luat în considerare în special în cazul în care materia primă este reprezentată de biomasă lignocelulozică. Din rezultatele analizei componentelor principale reiese că pretratamentele cu Uree și NaOH ale biomasei, influențează modificări asupra grupării de Amide I corespunzând absorbției în infraroșu a benzii $800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$.

În urma pretratamentul fizic prin autoclavare asupra biomasei nu au fost observate modificări substanțiale la nivel de structură moleculară.

Aceste rezultate preliminare au arătat că analiza prin spectroscopie în infraroșu și Analiza Componentelor Principale, pot evidenția influența pretratamentelor asupra compoziției chimice a deșeurilor vegetale. Următoarea etapă a cercetării se va axa pe eficiența producției de biogaz în funcție de aceste pretratamente aplicate biomasei vegetale.

Cap. 10 Evaluarea potențialului de producere a biogazului în funcție de pretratamentele aplicate biomasei stabilite

Datorită cantității generate la nivel regional a deșeurilor organice de origine vegetală, aceasta poate fi considerată un aspect de mediu ce poate fi convertit în energii regenerabile. Digestia anaerobă reprezintă cea mai adecvată tehnologie de valorificare a deșeurilor vegetale în scopul de producere a biogazului. Din literatura de specialitate, cantitatea de metan din biogaz, produsă în urma procesului de digestie anaerobă a deșeurilor

organice vegetale, este cuprinsă între 8-65%, în funcție de amestecurile de substraturi alese, implicit de tipurile de pretratament utilizate asupra biomasei [33-35]. Scopul acestui studiu este de a evidenția efectele pretratamentelor chimice și fizice asupra producției de metan, rezultată din fermentarea anaerobă a deșeurilor organice vegetale.

10.1 Pregătirea probei

Pentru această etapă experimentală a fost folosit același amestec de resturi vegetale utilizate și în experimentele derulate la capitolele precedente. Aceste deșeuri stabilite au fost bine spălate pentru îndepărtarea pământului și tocate cu ajutorul unui blender până la dimensiuni de ~2 mm.

Pentru fiecare probă stabilită s-a utilizat drept inoculum, nămolul tratat anaerob rezultat din procesul de epurare a apelor uzate menajere, preluat de la stația de epurare a apelor uzate municipale a orașului Bacău.

10.2 Procesul de pretratare a biomasei

Datorită faptului că în această etapă experimentală se urmărește efectul pretratamentului chimic și fizic a biomasei asupra randamentului de metan, s-au ales aceleași pretratamente utilizate în capitolul 9. Prin urmare, procesul de pretratare a biomasei este similar cu cel detaliat la punctul 9.2. Indexarea celor cinci probe realizate sunt detaliate în Tabelul 9.1.

10.3 Procesul de digestie anaerobă

Cele cinci probe cuprinzând pretratamentele chimice, fizice și proba martor, au fost supuse procesului de fermentare anaerobă, utilizând instalația de biogaz de laborator pilot II.

Parametrii de lucru stabiliți procesului de fermentare anaerobă sunt:

- HRT-20zile;
- $T=35\pm 3^{\circ}\text{C}$;
- umiditate – 95%;
- fără amestecare;
- $\text{pH} - 6\div 8$.

10.4 Metoda de analiză

Pentru fiecare probă în parte au fost determinate următoarele caracteristici chimice:

- TS (probele au fost uscate la temperatură constantă de 105°C);
- VS (probele au fost mineralizate în cuptor de calcinare la temperatură constantă de 550°C);
- pH (pH-metru WTW Inolab);
- umiditate (diferența de masă dintre masa inițială a probei și masa TS);
- cenușă (diferența de masă dintre TS și masa VS).

În vederea respectării condiției de umiditate a substratului, a fost necesară determinarea umidității biomasei și calcularea necesarului de apă adăugată cu ajutorul formulei 5.1.

Gazele rezultate în urma procesului de fermentare anaerobă au fost colectate în pungă speciale și măsurate calitativ cu ajutorul analizorului portabil Biogaz5000. Gazele luate în considerare pentru analiza calitativă sunt: CH₄, CO₂, CO, O₂ și H₂S. Aceste gaze au fost monitorizate zilnic pentru întregul proces, precum și temperatura digestoarelor și pH-ul digestatului fiecărei probe.

10.5 Rezultate și discuții

10.5.1 Caracteristicile materiei prime utilizate

Analiza compoziției materiei prime reprezintă prima etapă a procesului de digestie anaerobă. Caracteristicile principale a biomasei lignocelulozice sunt celuloza, hemiceluloza și lignina. Aceste caracteristici au fost analizate din punct de vedere calitativ asupra biomasei netratate și pretratate prin analiza FTIR (punctul 10.3.1).

Caracteristicile chimice a probelor utilizate ce au fost determinate TS, VS, umiditatea și pH. Datorită faptului că biomasa are umiditatea de ~ 84%, a fost necesară determinarea cantității de apă adăugată, pentru a respecta condiția de umiditate a substratului de 95%. Caracteristicile chimice și particularitățile substratului utilizat pentru experiment sunt detaliate în Tabelul 10.1, respectiv 10.2.

Tabelul 10.1 Caracteristicile probelor vegetale stabilite pentru procedul AD

Probă	TS %	VS%	pH	Umiditate %	Cenușă (%)
-------	------	-----	----	-------------	------------

ma1	15,68	5,7	6,4	84,32	94,3
na1	15,99	6,1	7,3	84,01	93,9
ua1	16,01	5,9	6,2	83,99	94,1
sa1	15,94	5,4	6,3	84,06	94,6
fa1	16,01	6,2	6,1	83,99	93,9
Inoculum	4,52	48,34	7,8	95,48	51,57

Tabelul 10.2 Particularitățile substratului stabilit pentru procesul de AD

Probă	Masă vegetală (g)	Inoculum (g)	Apă adăugată (ml)
ma1	1000	53	875
na1	1000	53	875
ua1	1000	53	875
sa1	1000	53	875
fa1	1000	53	875

10.5.2 Temperatura și pH-ul

Temperatura reprezintă un parametru al procesului de digestie anaerobă care joacă un rol important pentru randamentul producerii biogazului. Regimul de temperatură poate fi de trei feluri: psihofil (<25°C), mezofil (25-45°C) și termofil (45-70°C). Regimul optim de lucru ales în acest proces este de tip mezofil, cu o temperatură de 35°C. În funcție de variația temperaturii în decursul procesului, producția de biogaz poate fi inhibată [15]. În Figura 10.1 este prezentată variația temperaturii pe perioada procesului de fermentare, care a variat până la maxim $\pm 2^\circ\text{C}$.

Un alt parametru important al procesului de fermentare anaerobă, îl reprezintă pH-ul. Intervalul de pH optim pentru digestia mezofilă este cuprins între 6,8-8,8 unități. Amoniacul produs în timpul degradării proteinelor, crește valoarea pH-ului, în timp ce acumularea acizilor grași produși în etapa de acitogeneza, scade valoarea pH-ului [36]. O concentrație prea mare de acizi grași volatili, duce la inhibarea procesului. Variația pH-ului pe parcursul procesului de fermentare este prezentată în Figura 10.2. Aici se poate observa că variația pH-ului a fost cuprinsă între 5,8 și 10,5 unități. Pretratarea fizică a dus la o aciditate a materialului de la 6,8 la 5,8, într-un interval de 5-10 zile, în timp ce pH-ul probelor pretratate chimic, în aceeași perioadă, acesta a crescut de la 7,1 la 10,5 unități. În etapa de metanogeneza, probele pretratate chimic au avut pH-ul cuprins între 7,4 - 8,6, comparativ cu

pH-ul probei pretratate fizic, aceasta variind între 6,2 - 7, fapt care a avut impact asupra producției de metan.

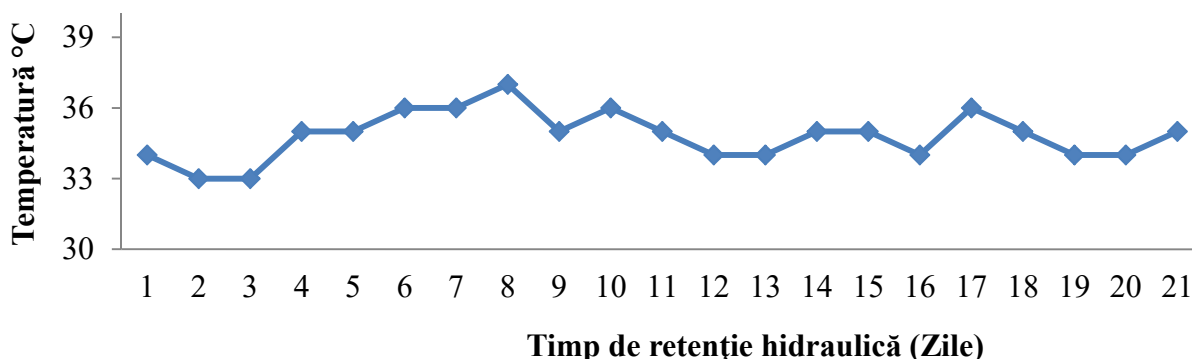


Figura 10.1 Variația temperaturii digestoarelor pe parcursul procesului de AD

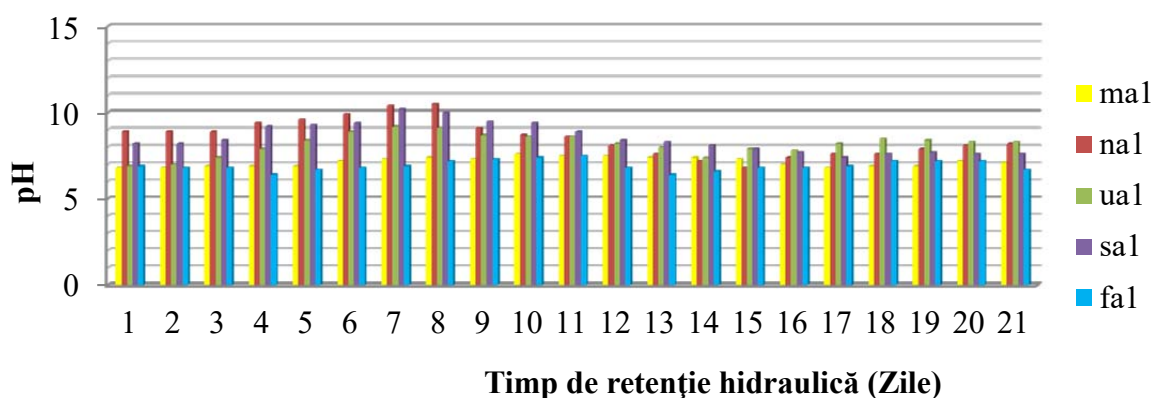


Figura 10.2 Variația pH-ului digestatului pe parcursul procesului AD

10.5.3 Analiza biogazului rezultat

Gazul rezultat în urma procesului de fermentare anaerobă, a fost colectat în pungi speciale și analizat din punct de vedere calitativ cu ajutorul analizorului Biogaz5000. Producția concentrației gazelor a fost monitorizată zilnic pe întregul proces. Efectul pretratamentelor asupra producției de metan este prezentat în Figura 10.3. Proba *nal* pretrată chimic cu NaOH, a crescut randamentul producției de metan cu 71,4% față de producția metanului rezultată în cazul probei netratate *mal*, fiind urmată de proba *ual* pretrată cu uree cu o creștere a randamentului de metan de 52,5%. Pretratamentul chimic al biomasei vegetale cu reactivul Schweizer, a dus la o creștere a randamentului concentrației de metan în biogazul produs, de 38,3% CH₄ față de proba netratată. În schimb, pretratamentul fizic față de cel chimic prezintă o creștere relativ mică a concentrației de

metan, fiind de 15,3% mai mare față de concentrația de metan înregistrată în cazul probei netratate.

Un alt efect al pretratamentelor chimice aplicate biomasei vegetale, a fost reducerea timpului de retenție cu 20% față de proba netratată. Acest fapt datorându-se efectului pretratamentului chimic asupra biodegradabilității materialului lignocelulozic. Variația concentrației de metan produsă pentru întreg procesul de obținere al biogazului a celor cinci probe stabilite, este prezentată în Figura 10.4. Din această figură se poate observa cum producția de metan începe din a treia zi, în cazul probelor pretratate chimic, iar încetarea procesului de producție începe cu ziua 16-17, spre deosebire de proba netratată și proba pretratată fizic care începe din ziua a 6-a și finalizează în ziua a 20-a.

Dintre pretratamentele aplicate biomasei, pretratamentele cu NaOH și Uree au crescut cel mai mult randamentul producției de metan față de celelalte pretratamente folosite. Aceste două tipuri de pretratamente au fost evidențiate și ca având cel mai semnificativ impact asupra modificării structurii moleculare a peretelui celular a biomasei utilizate, aspect demonstrat în capitolul 10. Deși în capitolul 10, unde, s-a studiat efectul pretratamentelor stabilite asupra caracteristicilor chimice ale biomasei, nu s-a evidențiat pretratamentul chimic cu reactivul Schweizer. În experimentul de față acest pretratament a crescut randamentul producției de metan cu un procentaj deloc neglijabil.

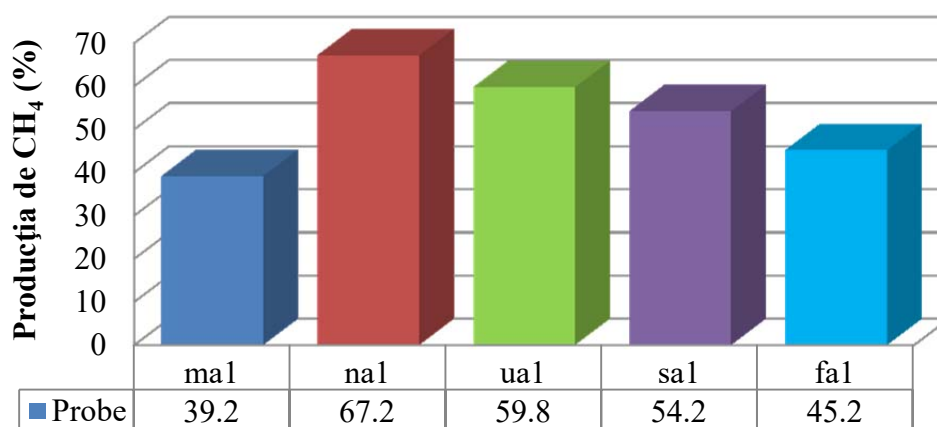


Figura 10.3. Concentrația de metan produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

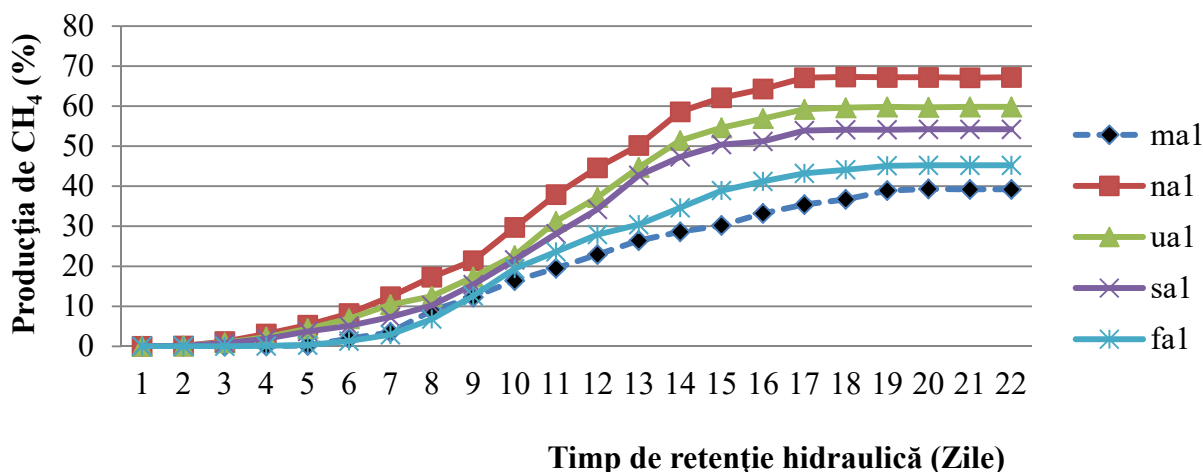


Figura 10.4. Variația concentrația de metan produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

Variația concentrației de CO_2 produs în cazul probelor *mal* și *fa1*, pe perioada procesului de fermentare anaerobă, a fost relativ constantă cu variații între 40 și 53% (Figura 10.5). În schimb, o variație observabilă s-a înregistrat în cazul probelor pretratate chimic, unde concentrația de CO_2 scade începând cu ziua a 9-a a procesului, ajungând de la concentrația de 55% CO_2 la 24% CO_2 în cazul probei *nal* și 30% CO_2 în cazul probelor *ua1* și *sa1*.

Concentrația de O_2 înregistrată a fost într-o continuă scădere pe perioada întregului proces, datorită activității microorganismelor (Figura 10.6). În ceea ce privește concentrația de hidrogen sulfurat (H_2S), aceasta a înregistrat valorile cele mai mari în zilele 6-9, peak-ul cel mai mare fiind în ziua a 8-a (Figura 10.7). Valorile înregistrate în această perioadă diferă de la o probă la alta, acestea fiind în următoarea ordine descrescătoare a probelor: *nal*-2452ppm H_2S , *ua1*-1989ppm H_2S , *sa1*-1687ppm H_2S , *fa1*-1587ppm H_2S și *mal*-1452ppm H_2S . Această ordine de valori înregistrate a peak-urilor cele mai mari, în cazul concentrației de H_2S , respectă ordinea descrescătoare a producției de metan înregistrată a celor cinci probe. Variația concentrației de H_2S produsă în timpul procesului de obținere a biogazului a celor cinci probe stabilite, este prezentată în Figura 10.7. Similar cu experimentele derulate în capitolul 7, producția concentrației de H_2S este invers proporțională cu concentrația monoxidului de carbon (CO) produsă în procesul AD a celor cinci probe experimentale (Figura 10.8). În etapa de acitogeneză, concentrația de CO scade de la 570ppm CO ajungând la 0 ppm până la sfârșitul procesului (Figura 10.8).

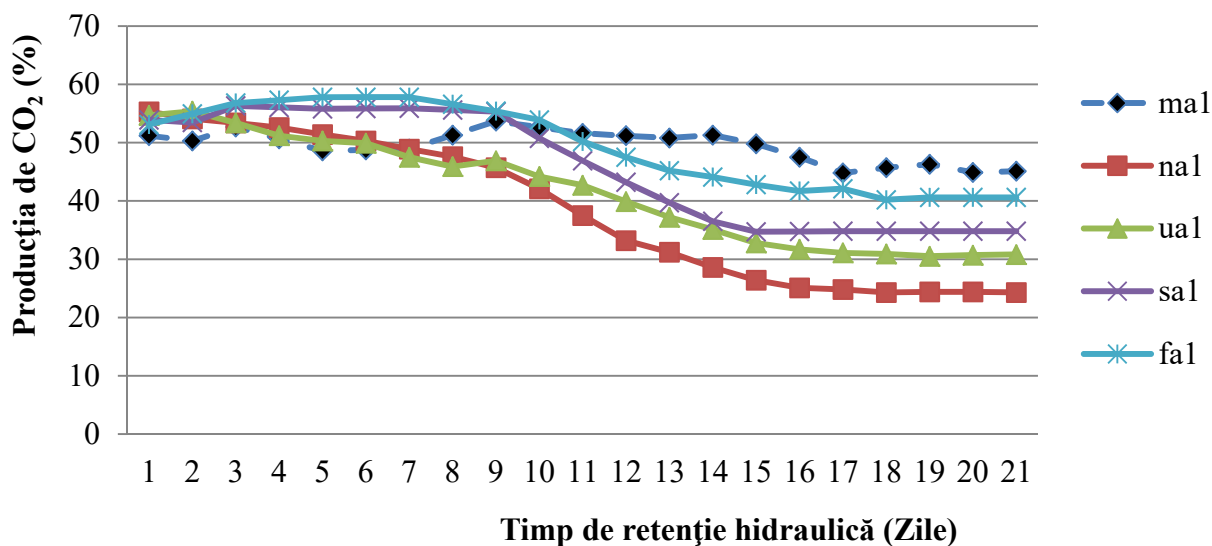


Figura 10.5. Variația concentrației de CO₂ produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

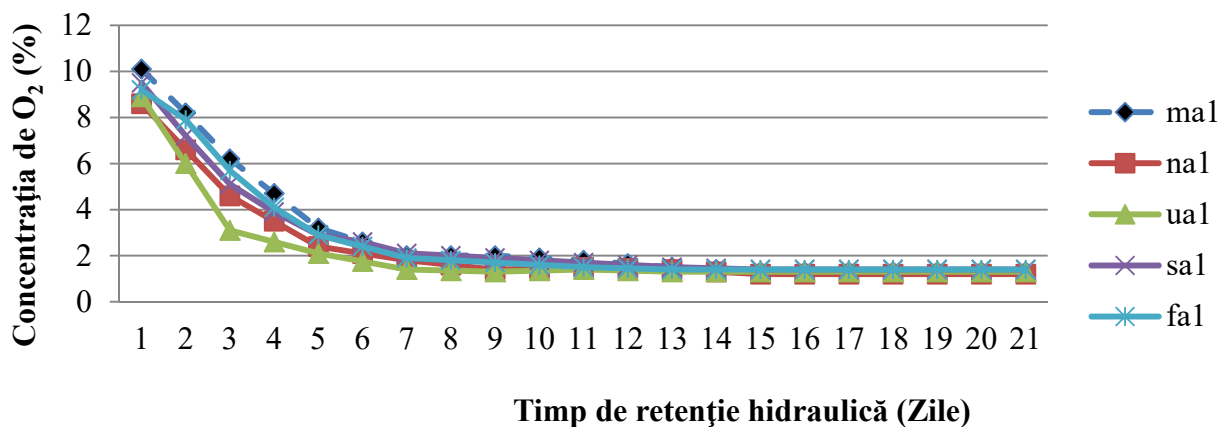


Figura 10.6. Variația concentrației de O₂ produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

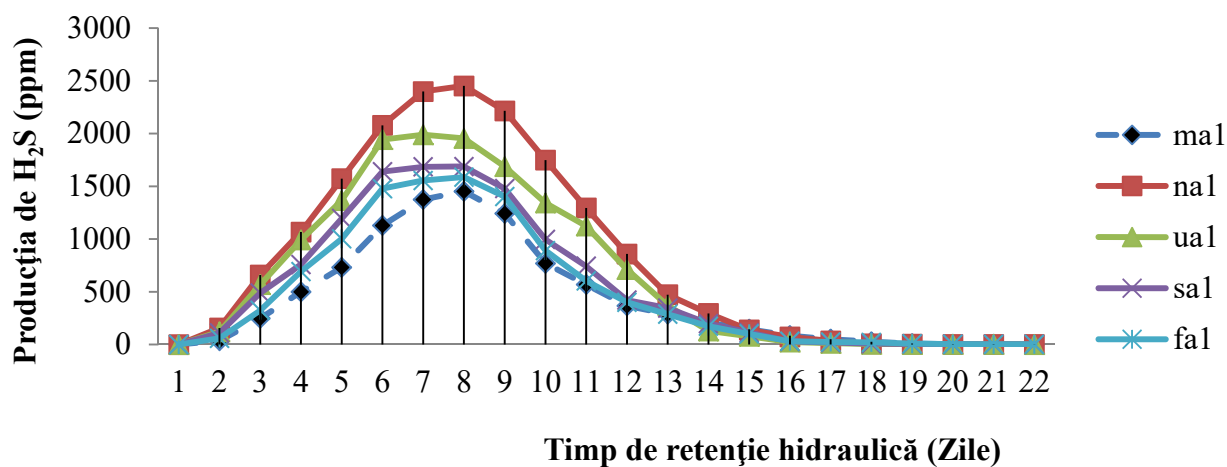


Figura 10.7. Variația concentrației de H₂S produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

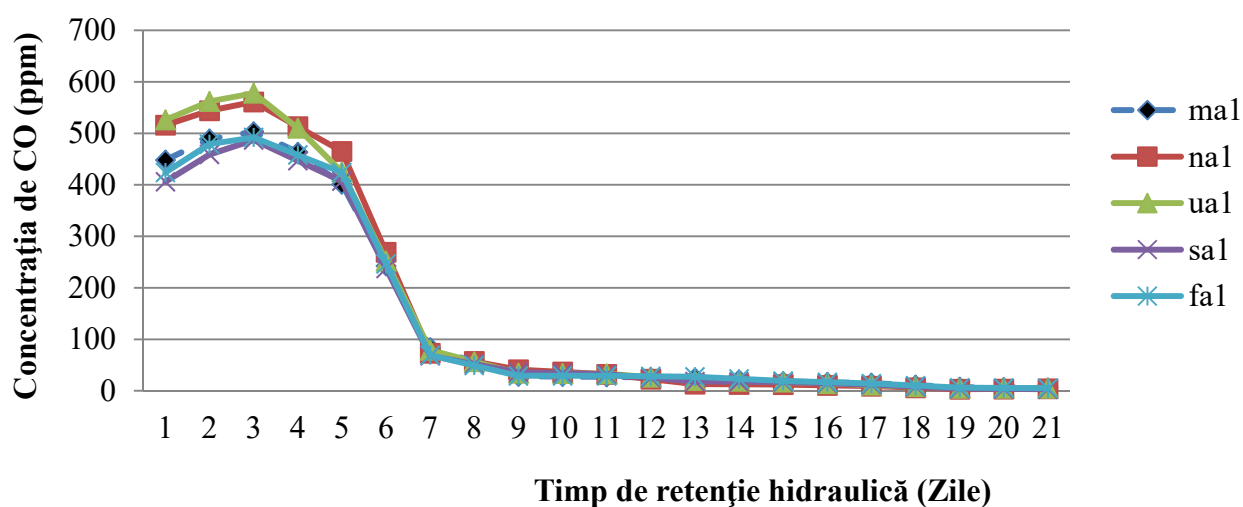


Figura 10.8. Variația concentrației de CO produsă în procesul AD a celor cinci probe stabilite

10.6 Concluzii parțiale

În capitolul 10 au fost studiate efectele diferitelor pretratamente chimice și fizice aplicate biomasei vegetale, asupra randamentului de producție al biogazului, implicit al metanului. Cea mai mare concentrație de metan obținută a fost evidențiată în cazul probei pretratate cu hidroxid de sodiu cu 71,4%vol./15,99%TS, fiind urmată de probele pretratate cu Uree și reactiv Schweitzer cu 52,5%vol./16,01%TS, respectiv 38,3%vol./15,94%TS, față de concentrația de metan produsă de proba netratată. În cazul probei pretratată fizic prin autoclavare s-a înregistrat un randament al producției de metan relativ scăzut în comparație cu pretratamentele chimice, acesta fiind cu 15,3%vol./16,01%TS mai mare față de proba netratată.

Toate pretratamentele utilizate în acest studiu au îmbunătățit randamentul de producție al metanului, respectiv al randamentului calitativ al biogazului. Ordinea producției de metan depinde de tipul de pre-tratament aplicat asupra biomasei vegetale, după cum urmează: NaOH>Uree>react. Schweitzer>Autoclavare.

Compoziția biogazului prezentată în Tabelul 10.3, cuprinde tipurile de gaze produse și analizate în urma procesului de fermentare anaerobă a reziduurilor vegetale pretratate, incluzând: metanul (CH₄), dioxidul de carbon (CO₂), monoxidul de carbon (CO) și hidrogenul sulfurat (H₂S).

Tabelul 10.3 Compoziția biogazului rezultată din fermentarea anaerobă a deșeurilor vegetale

Tipuri de gaze	Valoare
Metan (CH ₄)	39-67% din vol.
Dioxid de carbon (CO ₂)	24-57% din vol.
Monoxid de carbon (CO)	0-2 ppm
Hidrogen sulfurat (H ₂ S)	0-2 ppm

Îmbunătățirea randamentului de producție a metanului rezultat din procesul AD al deșeurilor vegetale, depinde atât de variația masică a tipurilor de reziduuri vegetale, cât și de tipurile de pretratament utilizate. Tehnologia de fermentare anaerobă reprezintă o soluție alternativă mult mai indicată de tratare a deșeurilor organice de origine vegetală în comparație cu metoda de compostare sau incinerare a acestora.

Cap. 11 Evaluarea potențialului de producere a biogazului din deșeuri de legume

Acest capitol prezintă centralizarea datelor experimentale privind atât potențialului de producere a biogazului din deșeuri de legume cât și potențialul energetic. Astfel, au fost luate în calcul rezultatele obținute, privind randamentul de metan, în urma utilizării inoculului, a tipurilor de regimuri de amestecare precum și a metodelor de pretratere fizico-chimice a biomasei.

Potențialul energetic pentru un metru cub de gaz a fost calculat în funcție de calitatea biogazului ținând cont de procentajul de metan din volumul total de gaz, aplicând următoarea formulă:

$$PE = \frac{\%CH_4 \cdot k}{50} \quad (\text{Kcal/m}^3) \quad (11.1)$$

unde,

PE – potențial energetic

k – coeficient în funcție de temperatura de lucru a biogazului:

- k (0°C)=4275
- k (20°C)=3962

Tabelul 11.1 Potențialul de producere a biogazului din deșeuri de legume raportat la potențialul energetic

Biomasă	Metodă investigată	CH ₄ (%)	Potențial energetic CH ₄ -20°C (kWh/m ³)
Reziduuri de legume	Fără amestecare	31	2,85
Reziduuri de legume + inoculum	<u>Reziduuri vegetale : namol</u>		
	19:1	39,3	3,62
	9:1	25,4	2,34
	6:1	22,3	2,05
	4:1	19,3	1,78
	3:1	15,1	1,39
	<u>Regimuri de amestecare</u>		
	Fără amestecare*	39,8	3,66
	Cu amestecare semicontinuă*	41,3	3,8
	Cu amestecare continuă*	42,9	3,95
	<u>Pretratarea biomasei</u>		
	Pretratare fizică – autoclavare*	45,2	4,16
	Pretratare chimică – NaOH*	67,2	6,19
	Pretratare chimică – Uree*	59,8	5,51
	Pretratare chimică – Reac. Schweizer*	54,2	4,99

*pentru fiecare experiment s-a folosit un raport de amestec biomasă:nămol de 19:1

Potențialul de producere a biogazului din deșeuri de legume depinde în mod direct atât de regimul de lucru cât și de tipurile de pretratamente aplicate biomasei. Aceste aspecte trebuie luate în considerare în vederea optimizării randamentului de producere a metanului, implicit a biogazului. În cazul studiului de față cel mai bun randament al producerii metanului s-a remarcat în urma pretratării biomasei cu hidroxid de sodiu, înregistrându-se un procentaj al metanului de 67,2% vol./15,99%TS. În acest caz potențialul energetic al acestuia este de 6,19 kWh/m³ la o temperatură de 20°C și de 6,68 kWh/m³ la o temperatură de 0°C a gazului.

Plecând de la cel mai bun randament de producere al metanului obținut s-a determinat potențialul energetic raportat la potențialul de reziduuri de legume calculat, după cum urmează.

- în funcție de conținutul total de solide și umiditate s-a determinat conținutul de carbon pentru 1000 kg reziduu de legume

$$TS = 16\% = 160 \text{ kg/TS}$$

$$C = 24\% = 0,24 \text{ kg C}$$

$$C_{1000\text{kg/TS}} = 160 \cdot 0,24 = 38,4 \text{ kg C}$$

- în urma analizei datelor din literatură procentajul de biodegradabilitate a carbonului este cuprins între 60÷70% [37-40]. În aceste calcule se va utiliza procentajul de 60% a biodegradabilității carbonului, în acest caz rezultă:

$$C_{\text{fix}} = 38,4 \cdot 0,6 = 23,04 \text{ kg C}$$

C_{fix} – masa carbonului convertit în biogaz

- luând în considerare cel mai bun randament de producere al metanului obținut, care este de 67,2%CH₄ și 24%CO₂, rezultă:

$$M_{\text{CH}_4\text{-C}} = 23,04 \cdot 0,67 = 15,44 \text{ kg C}$$

$$M_{\text{CH}_4} = 15,44 \cdot 16/12 = 20,54 \text{ kg CH}_4$$

$M_{\text{CH}_4\text{-C}}$ – masa metan-carbon în biogaz

M_{CH_4} – masa metanului în biogaz

1 mol gaz în condiții normale (STP) = 22,4 litri

16g CH₄ = 22,4 litri

20540g CH₄ = 20540/16 moli = 1284 moli CH₄

1284 · 22,4 = 28761,6 litri CH₄ = 28,8 m³ CH₄

1000 kg reziduuri de legume = 58,2 m³ CH₄

1m³ CH₄ = 36 MJ → 58,2 m³ CH₄ = 2095,2 MJ

Tabelul 11.2 Potențialul energetic al reziduurilor de legume, în funcție de conținutul de metan de 67,2%vol/16%TS

Reziduuri de legume (kg)	TS (%)	Grad de biograd.C (%)	C _{fix} (kg)	M _{CH₄-C} (kg)	M _{CH₄} (kg)	CH ₄ (m ³)	Conținut energetic (MJ)
1000	16	60	23,04	15,44	20,54	58,2	2095,2

PARTEA a-IV-a

Cap. 12 Concluzii finale

12.1 Concluzii cu privire la potențialul de biomasă vegetală, în România

Utilizarea fracției organice separată la sursă din deșeurile menajere în scopul producerii biogazului prezintă un potențial foarte ridicat. Valorificarea deșeurilor vegetale prin convertirea lor în energii regenerabile prezintă un studiu de interes atât pentru domeniile de cercetare cât și pentru dezvoltarea durabilă a societății.

Fracția organică vegetală din deșeurile menajere este reprezentată de resturile vegetale generate în gospodării. Sursele din care se pot colecta o cantitate mai mare de deșeurile vegetale sunt reprezentate de deșeurile generate în piețe, din industria alimentară, depozitele de legume etc.

Deșeurile vegetale sunt generate în cantități mari datorită dependenței de consum raportat la numărul populației, fapt ce reprezintă un aspect negativ asupra mediului.

În România, din cantitatea totală de deșeurile municipale colectate, 77% este reprezentată de deșeurile menajere. Mai mult de 50% din deșeurile menajere generate în gospodării este formată din materii biodegradabile, cum ar fi: reziduuri vegetale, reziduuri de fructe, resturi alimentare și resturi din grădină.

Cantitatea de reziduuri generată a celor opt tipuri de legume analizate, raportată la consumul mediu în funcție de numărul populației înregistrat în anul 2014, în România, reprezintă 16% din cantitatea totală a deșeurilor menajere, declarate de Institutul Național de Statistică.

Deșeurile organice menajere pot fi utilizate și sub formă de co-substraturi în instalațiile de co-digestie anaerobă, împreună cu nămolurile de epurare astfel obținându-se o creștere a potențialului de producere de biogaz.

12.2 Concluzii cu privire la caracterizarea chimică a biomasei netratate și pretratate

Compoziția chimică a biomasei reprezintă una din principalele parametri în contextul de creștere a randamentului de producere a bio-combustibililor. Aceasta este diferențiată în funcție de conținutul de lignină și glucide. În funcție de compoziția chimică, rata de descompunere a biomasei este strict influențată.

Raporturile masice de mixare a tipurilor de legume analizate prezintă modificări substanțiale cu privire la conținutul de lipide, celuloză și proteine. Acest aspect este influențat de raportul masic al reziduurilor de cartofi și roșii în amestec. Datorită acestora este foarte important de ținut cont în cadrul tehnologiei de obținere a biogazului.

Au fost investigate efectele pretratamentelor chimice cu NaOH, Uree și reactiv Schweizer și a pretratamentului fizic prin autoclavare asupra caracteristicilor chimice a biomasei vegetale. Pretratamentele chimice aplicate materiei prime utilizate a indus modificări clare la nivelul de vibrație moleculară, îndeosebi la gruparea funcțională caracteristică carbohidraților. Pretratarea cu Uree și NaOH30% au dus la cele mai importante modificări comparativ cu pretratamentul cu reactiv Schweizer, aspect ce trebuie luat în considerare în special în cazul în care materia primă este reprezentată de biomasă lignocelulozică. Din rezultatele analizei ACP reiese că pretratamentele cu Uree și NaOH a biomasei influențează modificări asupra grupării de Amide I corespunzând absorbției în infraroșu a benzii $800\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$.

În urma pretratamentul fizic prin autoclavare asupra biomasei nu au fost observate modificări substanțiale la nivel de structură moleculară.

Aceste rezultate preliminare au arătat că analiza prin spectroscopie în infraroșu și Analiza Componentelor Principale poate evidenția influența pretratamentelor asupra compoziției chimice a deșeurilor vegetale. Următoarea etapă a cercetării se va axa pe eficiența producției de biogaz funcție de aceste pretratamente aplicate biomasei vegetale.

12.3 Concluzii cu privire la evaluare efectelor raportului de amestecare dintre reziduurile vegetale și nămolul de epurare asupra randamentului de producere al metanului

În vederea determinării efectului de amestecare dintre fracția de origine vegetală și nămolurile de epurare asupra randamentului de biogaz, respectiv de metan, aceste două surse de biomasă au fost supuse, în diferite raporturi de amestec, procesului de co-digestie anaerobă. Raporturile de amestecare a celor două tipuri de biomasă sunt: 19:1, 9:1, 6:1, 4:1, 3:1 (vegetale:nămol).

În urma acestui experiment efectuat s-a evidențiat, în primul rând, potențialul de producere a biogazului rezultat din fermentarea anaerobă a celor 8 tipuri de reziduuri vegetale stabilite. Astfel potențialul de metan rezultat este de 31% vol./15.99% TS. În cazul probei de nămol, concentrația metanului produsă este de 11.5% vol./4.33% TS

De asemenea, acest experiment a scos în evidență efectul co-digestiei anaerobe a reziduurilor vegetale în diferite raporturi de amestec cu nămolul de epurare tratat anaerob. Din analiza gazelor rezultate se poate concluziona că nămolul de epurare poate fi folosit drept inoculum în procesul de fermentare anaerobă, în raport de 19:1 (biomasă : nămol). Acest raport de amestec a îmbunătățit randamentul concentrației de metan cu ~27% față de concentrația de metan obținută în cazul probei vegetale.

Spre deosebire de celelalte probe de amestec, acestea au produs o concentrație de metan mai mică de metan față de proba P1-veg, luată drept referință. Cu cât cantitatea de nămol de epurare este mai mare cu atât concentrația de metan produsă este mai mică. Acest aspect este datorat faptului că nămolul de epurare tratat anaerob are în componența sa metale grele.

Un alt aspect evidențiat este reprezentat de timpul de retenție hidraulică. Timpul de retenție hidraulică pentru regimul de lucru stabilit este de 20 de zile, deoarece începând cu ziua a 19-a concentrația de metan a încetat din evoluție.

12.4 Concluzii cu privire la evaluarea potențialului de producere a metanului în funcție de regimurile de mixare

În scopul de a determina efectul amestecării substraturilor stabilite asupra randamentului de producere a biogazului, biomasa a fost supusă la trei tipuri de regimuri de lucru funcție de tipul de amestecare, și anume:

- fără amestecare
- cu amestecare semicontinuă
- cu amestecare continuă

Utilizarea amestecătorului în procesul de obținere a biogazului a dus la minimizarea TRH-ului (timp de retenție hidraulică) cu 15%, datorită faptului că operația de amestecare continuă asupra substraturilor a determinat o creșterea a biodegradabilității materialului organic în etapa de hidroliză. Mai mult de atât, acest fapt a dus și la o creștere a randamentului de metan cu 7,8% în cazul etapei experimentale 3, față de proba în care nu s-a utilizat amestecătorul (etapa experimentală 1). Diferența procentuală de producere a metanului dintre regimurile de amestecare semicontinuă și continuă este mai puțin semnificativă aceasta fiind de doar 3,87% Pet3-vegn față de Pet2-vegn, deși amândouă etape experimentale au dus la scăderea TRH-ului cu 15% față de Pet1-veg.

Luând în considerare atât îmbunătățirea randamentului de metan cât și minimizarea TRH-ului, se poate spune că utilizarea operației de amestecare în etapa de hidroliză a procesului de obținere a biogazului poate fi folosit drept pretratament al biomasei. Dezavantajul utilizării acestei operații constă în consumul de energie electrică generat de motorul ce angrenează amestecătorul. O alternativă de soluționare a acestui dezavantaj constă în implementarea unui ciclu de producere și utilizare a biogazului produs. Astfel, această alternativă fiind bazată pe utilizarea parțială a biogazului colectat în co-generare de energie și căldură, necesare instalației de producere a biogazului.

Utilizarea operației de amestecare asupra biomasei în timpul procesului de obținere a biogazului prezintă atât aspecte pozitive cât și negative, funcție de materia primă utilizată, implicit de gradul de conținut al materialului lignocelulozic. În cele ce urmează sunt prezentate avantajele și dezavantajele principale, utilizării operației de amestecare asupra biomasei.

Avantaje:

- minimizarea TRH-ului (timpul de retenție hidraulică)
- îmbunătățirea randamentului de biodegradabilitate a materialului lignocelulozic
- creșterea randamentului concentrației de metan
- omogenizarea substraturilor

Dezavantaje:

- consum de energie
- instabilitatea procesului datorată variației pH-ului
- costuri pentru mentenanța ansamblului de amestecare

12.5 Concluzii cu privire la evaluarea potențialului de producere a metanului rezultat din co-digestia anaerobă a biomasei vegetale pretratate chimic și fizic

Datorită cantității generate la nivel regional a deșeurilor organice de origine vegetală, acestea pot fi considerate un aspect de mediu ce poate fi convertit în energii regenerabile. Digestia anaerobă reprezintă cea mai adecvată tehnologie de valorificare a deșeurilor vegetale în scopul de producere a biogazului. Din literatura de specialitate, cantitatea de metan din biogaz, produsă în urma procesului de digestie anaerobă a deșeurilor organice vegetale este cuprinsă între 8-65%, funcție de amestecurile de substraturi alese, implicit de tipurile de pretratament utilizate asupra biomasei. Scopul acestei etape

experimentale a fost de a evidenția efectele pretratamentelor chimice și fizice asupra producției de metan, rezultată din fermentarea anaerobă a deșeurilor organice vegetale.

Cea mai mare concentrație de metan obținută a fost evidențiată în cazul probei pretratate cu hidroxid de sodiu cu 71.4%vol./15.99%TS, fiind urmată de probele pretratate cu Uree și reactiv Schweitzer cu 52.5%vol./16.01%TS, respectiv 38.3%vol./15.94%TS, față de concentrația de metan produsă de proba netratată. În cazul probei pretratată fizic prin autoclavare s-a înregistrat un randament al producției de metan relativ scăzut în comparație cu pretratamentele chimice, acesta fiind cu 15.3%vol./16.01%TS mai mare față de proba netratată.

Toate pretratamentele utilizate în acest studiu au dus la îmbunătățirea randamentului de producție a metanului, respectiv al randamentului calitativ a biogazului. Ordinea producției de metan depinde de tipul de pre-tratament aplicat asupra biomasei vegetale, după cum urmează: NaOH>Uree>react. Schweitzer>Autoclavare.

Îmbunătățirea randamentului de producție a metanului rezultat din procesul AD a deșeurilor vegetale depinde atât de variația masică a tipurilor de reziduuri vegetale cât și de tipurile de pretratament utilizate. Tehnologia de fermentare anaerobă reprezintă o soluție alternativă mult mai indicată de tratare a deșeurilor organice de origine vegetală în comparație cu metoda de compostare sau incinerare a acestora.

Contribuții originale

- până în prezent, în România, nu sunt publicate studii pe co-digestie anaerobă din fracția organică vegetală din deșeurile menajere și nămolurile de epurare fermentate anaerob. Cele mai multe studii, acestea fiind într-un număr limitat în România, au fost făcute pe producerea biogazului din digestia anaerobă a gunoiului de grajd și a nămolurilor active și secundare, rezultate în urma epurării apelor uzate orășenești. Drept urmare acest studiu evidențiază potențialul de producere a biogazului din codigestia anaerobă a fracției organice vegetale din deșeurile menajere cu nămolurile de epurare fermentate anaerob;
- optimizarea randamentului de producere a metanului, în funcție de raporturile de amestecare dintre fracția organică de origine vegetală din deșeurile menajere și a nămolurilor de epurare tratate anaerob;
- optimizarea randamentului de producere a metanului, în funcție de regimul de amestecare;

- optimizarea randamentului de producere a metanului, în funcție de pretratarea fizico-chimică a fracției organice vegetale, având în vedere efectul pretratării asupra biodegradabilității materialului lignocelulozic și a randamentului hidrolizei;
- proiectarea și realizarea instalațiilor experimentale;
- evaluarea potențialului de producere a biogazului din deșeuri de legume;
- oportunitatea de valorificare a mai multor tipuri de reziduuri vegetale prin conversie energetică, reziduuri vegetale ce nu au fost investigate în nici un studiu;

Perspective

- ✓ Mixarea a mai multor tipuri de biomasă vegetală în vederea obținerii biogazului
- ✓ Mixarea a mai multor tipuri de reziduuri vegetale cu alte tipuri de biomasă în vederea obținerii biogazului
- ✓ Aplicarea diferitelor pretratamente fizico-chimice asupra biomasei
- ✓ Aplicarea diferitelor pretratamente fizico-chimice asupra substraturilor formate din reziduuri vegetale și nămol de epurare
- ✓ Co-digestia anaerobă a biomasei vegetale, utilizând regimuri de temperatură termofilică
- ✓ Evaluarea potențialului de producere a biogazului din deșeuri organice menajere, aplicat la scară industrială

Valorificarea rezultatelor obținute

Articole publicate în reviste cotate și proceedings-uri indexate ISI

1. **Andreea Cocarcea Rusei**, Ioana Stefanescu, Irina Ifrim, Gabriel Lazar, *Effects of different pretreatments on biomass composition evaluated by infrared spectroscopy*, Environmental Engineering and Management Journal, vol 15, nr. 3, pp.635-644, 2016;
2. Iulia Carmen Ciobotici Terry, **Andreea Cocarcea Rusei**, Marius Stamate, Iuliana Lazar, *Eco-innovative technologies for mitigating gaseous emissions from wastewater collection systems*, Environmental Engineering and Management Journal, vol 15, nr. 3, pp.613-625, 2016;
3. **Andreea Cocarcea**, Maria-Ema Faciu, Liliana Mata, Gabriel Lazar, Iuliana Lazar, *Educational virtual lab in biogas production – risk assessment scale proposal*, Proceedings of ICERI2015 Conference 16th-18th November 2015, Seville, Spain, pp.4954-4963, 2015, ISBN: 978-84-608 2657-6, Series ISSN: 2340-1095;

Proceedings Conferință Internațională

1. **Andreea Cocarcea**, Iuliana Lazăr, Gabriel Lazăr, *The correlation between the pretreatment methods of the biodegradable material and the yield of biogas production*, Proceedings of the Union of Scientists – Ruse, Fifth Conference Energy Efficiency and Agricultural Engineering, Ruse, Bulgaria, 17-18 May 2013, ISSN 1311-9974, p. 565-577;

Articole publicate în reviste indexate BDI

1. Stelian Cartacuzencu, **Andreea Cocarcea**, Sorina Zirnea, Alina Diaconescu, Valentin Nedeff, Iuliana Lazar, *Unconventional method for non-destructive leaf area determination*, Academic Journal of Science, ISSN: 2165-6282, 03(03), pp.83–92, 2014;

Prezentări în cadrul conferințelor Naționale și Internaționale

1. **Andreea Cocarcea**, Ema Faciu, Iuliana Lazar, Gabriel Lazar, Risk assessment of heavy metals on air pollutants in Bacau city, First International Conference on Moldavian Risks – From Global To Local Scale, 16-18 May, 2012, Bacau, Romania

2. **Andreea Cocarcea**, Irina Ifrim, Gabriel Lazar, Iulia Lazar, *The analysis of functional groups of lignocellulosic biomass by infrared spectral technique*, The Xth International Conference Constructive and Technological Design Optimization in the Machines Building Field: Applied Sciences Section, 23-25 May 2013, Bacau, Romania;

3. **Andreea Cocarcea**, Marius Popescu, Ciprian Sandu, Oana Acatrinei, Alina Diaconescu, Maria-Ema Faciu, *Environmental risk assessment lesson design using real life study case of aquatic system*, Second International Conference on Natural And Anthropogenic Risks, 4-7 June 2014, Bacau, Romania;

4. **Andreea Cocarcea (Rusei)**, Gigel Paraschiv, Lazar Gabriel, *Identification and prevention of potential risks in biogas technologies*, Second International Conference on Natural And Anthropogenic Risks, 4-7 June 2014, Bacau, Romania;

5. **Andreea Cocarcea (Rusei)**, Gabriel Buftia, Iulia Terry, Marius Stamate, *Design of lab biogas installations from recycled materials*, The XIth International Conference OPROTEH 4-6 June, 2015, Bacau, Romania;

6. Oana Acatrinei – Insuratelu, Petronela Bran, Dumitra Raducanu, **Andreea Cocarcea (Rusei)**, Rusu L., *Laboratory stands for composting waste materials*, The XIth International Conference OPROTEH 4-6 June, 2015, Bacau, Romania;
7. Gabriel Buftia, **Andreea Cocarcea (Rusei)**, Mioara Sandulache, Oana Patriciu, *Compositional analysis of lignocellulosic biomass by spectral indices*, The XIth International Conference OPROTEH 4-6 June, 2015, Bacau, Romania;
8. **Andreea Cocarcea (Rusei)**, Gabriel Buftia, Gabriel Lazar, *The effects of chemical and physical pretreatments of vegetable residues in methane production*, The XIth International Conference ELSEDDIMA, 26-28 May, 2016, Cluj-Napoca, Romania

Bibliografie selectivă

- [1] W. Verstraete, S. Morgan, S. Aiyuk, M. Waweru, K. Rabaey, G. Lissens, Anaerobic digestion as a core technology in sustainable management of organic matter, *Water Science Technology*, 52(1-2) (2005) 59-68.
- [2] A. Zuza, Modelarea și simularea digestoarelor anaerobe mezofile în producția de biogaz la stația de tratare a apelor uzate Cluj-Napoca în: *Chemical Engineering*, BABEȘ - BOLYAI University, Cluj-Napoca, 2015.
- [3] T. Grîu, Evaluarea și mărirea puterii calorice a biomasei lemnoase în: *Prelucrarea Lemnului și Designul Produselor din Lemn*, Universitatea Transilvania din Brașov, Brașov, 2014.
- [4] ANPM, Raport național privind starea mediului - anul 2012, în, Ministerul Mediului și Schimbărilor Climatice, București, 2013, pp. 171.
- [5] F.S. Siong, M. Murtedza, A.L.M.I.L. Nurul, S.S. Noor, N.S.S. Siti, Computer-assisted analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass, *Bioresource Technology*, 7 (2012) 5367-5380.
- [6] D. Ciolacu, F. Ciolacu, V. Popa, Amorphous cellulose structure and characterization, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45 (2011) 13.
- [7] F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang, Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review, *Applied Energy*, 104 (2013) 801-809.
- [8] F.I. Fitigau, Modificarea enzimatică a ligninei și a fracțiunilor de lignină obținute în urma pretratamentului biomasei lignocelulozice, în: *Inginerie Chimică*, Universitatea Politehnică Timișoara, Timișoara, 2014.
- [9] S. Luthfirda, H. Mayangsari, N. Mohammad, Protein identification using fourier transform infrared (FTIR), *ARPAPRESS*, 10 (2012).
- [10] S. Hartwig, B. Malgorzata, Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control, *ARPAPRESS*, Capitol 12 (2009) 321-353.
- [11] M. Popa, *Statistici multivariate aplicate în psihologie*, Editura POLIROM, Iasi, 2010.
- [12] M.G. Tordoff, M.A. Sandell, Vegetable Bitterness is Related to Calcium Content, *Appetite*, 52 (2009) 498-504.
- [13] F.A. Batzias, D.K. Sidoras, E.K. Spyrou, Evaluating livestock manures for biogas production: a GIS based method, *Renewable Energy*, 30 (2005) 1161-1176.

- [14] B. Ozkaya, A. Demir, M.S. Bilgili, Neural network prediction model for the methane fraction in biogas from field-scale landfill bioreactors, *Environmental Modelling & Software*, 22 (2007) 815-822.
- [15] L. Zhu, J.P. O'Dwyer, V.S. Chang, C.B. Granda, M.T. Holtzapple, Multiple linear regression model for predicting biomass digestibility from structural features, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4971-4979.
- [16] C. Pham, C. Vu, S. Sommer, S. Bruun, Factors affecting process temperature and biogas production in small-scale rural biogas digesters in winter in Northern Vietnam, *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 27 (2014) 1050-1056.
- [17] V. Nikolic, *Metanogeneză și Presiunea*, in, Institutul de Cercetari Alimentare, București, 2010.
- [18] D. Răducanu, Studii ecotoxicologice privind nămolul de epurare stabilizat anaerob, in: *Ingineria Mediului*, Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău, Bacău, 2014.
- [19] S. Panyadee, A. Petiraksakul, C. Phalakornkule, Biogas production from co-digestion of *Phyllanthus emblica* residues and food waste, *Energy for Sustainable Development*, 17 (2013) 515-520.
- [20] A. Mudhoo, S. Kumar, Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10 (2013) 1383-1398.
- [21] M. Syed, G. Soreanu, P. Falletta, M. Beland, Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review, *Wastewater Technology Centre*, 48 (2006).
- [22] C.-L. Cheng, Y.-C. Lo, K.-S. Lee, D.-J. Lee, C.-Y. Lin, J.-S. Chang, Biohydrogen production from lignocellulosic feedstock, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 8514-8523.
- [23] C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, S.K. Khanal, Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities, *Bioresource Technology*, 178 (2015) 178-186.
- [24] Y. Zheng, J. Zhao, F. Xu, Y. Li, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, *Progress in Energy and Combustion Science*, 42 (2014) 35-53.
- [25] A. Cocarcea, I. Lazar, G. Lazar, The correlation between pretreatment methods of the biodegradable material and the yield of biogas production, in: *International conference on energy efficiency and agricultural engineering*, Ruse, 2013, pp. 565-577.
- [26] Y. Liu, Z. He, M. Uchimiya, Comparison of Biochar Formation from Various Agricultural By-Products Using FTIR Spectroscopy, *Modern Applied Science*, 9 (2015) 246-253.

- [27] Y. Liu, Z. He, M. Shankle, H. Tewolde, Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy, *Industrial Crops and Products*, 79 (2016) 283-286.
- [28] F.I. Fitigau, Modificarea enzimatica a ligninei si a fractiunilor de lignina obtinute in urma pretratamentei biomasei lignocelulozice, in: *Inginerie Chimica, Universitatea Politehnica Timisoara, Timisoara*, 2014.
- [29] M. Chylińska, M. Szymańska-Chargot, B. Kruk, A. Zdunek, Study on dietary fibre by Fourier transform-infrared spectroscopy and chemometric methods, *Food Chemistry*, 196 (2016) 114-122.
- [30] F.d.S. Grasel, M.F. Ferrão, C.R. Wolf, Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153 (2016) 94-101.
- [31] M. Szymanska-Chargot, A. Zdunek, Use of FT-IR spectra and PCA to the bulk characterization of cellwall residues of fruits and vegetables along a fraction process, *Food Biophysics*, 8 (2013) 29-42.
- [32] Z. Movasaghi, S. Rehman, Y. Rehman, R. Ihtesham, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues, *Applied Spectroscopy Reviews*, 43 (2008) 134-179.
- [33] B. Sitorus, G. Sukandar, S.D. Panjaitan, Biogas Recovery from Anaerobic Digestion Process of Mixed Fruit -Vegetable Wastes, *Energy Procedia*, 32 (2013) 176-182.
- [34] E.A. Scano, C. Asquer, A. Pistis, L. Ortu, V. Demontis, D. Cocco, Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant, *Energy Conversion and Management*, 77 (2014) 22-30.
- [35] P. Viswanath, S. Sumithra Devi, K. Nand, Anaerobic digestion of fruit and vegetable processing wastes for biogas production, *Bioresource Technology*, 40 (1992) 43-48.
- [36] I.H. Franke-Whittle, A. Walter, C. Ebner, H. Insam, Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities, *Waste Management*, 34 (2014) 2080-2089.
- [37] H. Caliskan, A. Hepbasli, Energy and exergy prices of various energy sources along with their CO₂ equivalents, *Energy Policy*, 38 (2010) 3468-3481.
- [38] L. Cutz, P. Haro, D. Santana, F. Johnsson, Assessment of biomass energy sources and technologies: The case of Central America, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58 (2016) 1411-1431.

[39] C.J. Boreham, D.S. Edwards, J.M. Hope, J. Chen, Z. Hong, Carbon and hydrogen isotopes of neo-pentane for biodegraded natural gas correlation, *Organic Geochemistry*, 39 (2008) 1483-1486.

[40] S.C. Capareda, *Biomass Energy Conversion*, in, USA, Texas A&M University, 2014.