

OBȚINEREA DE ENERGIE REGENERABILĂ (ETANOL ȘI BIOGAZ) PRIN PROCESAREA ÎN CASCADĂ A COCENILOR DE PORUMB

Teodor VINTILĂ, Adrian TRULEA, Szuzsana LACZKO, Simina-Ileana NEO

Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară, Timișoara

REZUMAT. Scopul principal al acestui experiment a fost acela de a analiza posibilitatea utilizării cocenilor de porumb epulzați în procesul de producere a etanolului drept materie primă într-un nou ciclu tehnologic în care se urmărește producerea de biogaz. Drept inocul și cosubstrat, s-a folosit un amestec de nămol activ provenit de la un fermentator de biogaz dintr-o fermă de vaci și dejecțiile proaspete de vacă. Rezultatele arată că prin adăugarea cocenilor de porumb nepretratați, mărunțiți la 10 mm, volumul de biogaz obținut crește cu 32,2 ml/100 ml mediu de fermentație față de șarja martor. Prin adăugarea bagasei de coceni pretratați mecanic și epulzați în procesul de obținere a etanolului, volumul de biogaz crește cu 158,7 ml/100 ml mediu de fermentație. Aceste date indică faptul că se produce o cantitate mai mare de energie prin procesarea în cascadă, combinând cele două tehnologii: producerea de etanol lignocelulozic, urmată de producerea de biogaz, față de procesarea separată a cocenilor la etanol sau biogaz.

Cuvinte cheie: coceni de porumb, biogaz, bioetanol, fermentație anaerobă, reziduuri agricole.

ABSTRACT. The main purpose of the experiment was to compare the biogas yield from corn stalks with the biogas yield from corn stalks bagasse resulted from the process of lignocellulosic ethanol production. Mixture of liquid sludge from a cattle-farm biogas plant and fresh cattle manure was used as inoculums and co-substrate. The results indicates that by addition of unpretreated corn stalks, chopped in 10 mm particles, the gas yield is improved with 32,2 ml/100 ml fermentation medium compared with control. By addition of mechanical pretreated corn stalks bagasse resulted after the process of bioethanol production, the gas yield increased with 158,7 ml/100 ml fermentation medium compared with control batch. These results indicates that more energy is produced if the corn stalks are processed in cascade, by the combination of the two technologies: lignocellulosic ethanol production followed by biogas production of the resulted corn stalks bagasse, comparing with separate processing of corn stalks to ethanol or biogas.

Keywords: corn stalks, biogas, bioethanol, anaerobic fermentation, agricultural waste.

1. INTRODUCERE

În situația politică și economică actuală ne confruntăm cu creșteri necontrolate ale prețului țițeiului și a altor resurse energetice naturale. Criza de energie mondială, accentuată de modificările climatice au reprezentat un semnal de alarmă și au generat în rândul comunităților științifice internaționale dezbateri care au avut drept scop identificarea de noi tehnologii pentru obținerea biocombustibililor pe cale naturală. Scopul cercetătorilor este acela de a identifica soluții care să permită obținerea de biocombustibili din resurse regenerabile care să poată fi utilizați atât în industria transporturilor, dar și în termoficare, pentru sistemele de încălzire a locuințelor.

Inițial, cercetătorii au propus ca materia primă folosită pentru obținerea de biocombustibili să fie reprezentată de plantele energetice, care au conținut ridicat de glucide sau poliglucide (cereale, plantele

oleaginoase, plantele zaharoase). Plantele enumerate însă reprezintă materie primă de bază pentru asigurarea hranei necesare oamenilor și animalelor. Efectul negativ al utilizării acestora atât ca materie primă pentru obținerea biocombustibililor dar și pentru producerea hranei este creșterea prețului alimentelor.

Pentru a se evita acest neajuns, s-a găsit soluția obținerii biocombustibililor din subproduse sau deșeuri organice agroindustriale, ce conțin celuloză și care pot fi hidrolizate la monoglucide, care pot fi apoi fermentate cu ajutorul diferitelor microorganisme la etanol, butanol, acetonă, metan, hidrogen și alți compuși combustibili sau cu altă utilitate. Procesul de digestie anaerobă este foarte des întâlnit în medii naturale ca sedimente oceanice (J. ROUSE & al. [1]), stomacul rumegătoarelor, turbării (J. RAPPORT & al. [2]).

O gamă largă de reziduuri organice pot fi folosite ca materie primă în procesul de digestie anaerobă: (G. SHELEF, & al. [3]; I.R. ILABOYA, & al. [4]),

iar cercetările recente indică faptul că reziduurile agricole celulozice pot fi folosite drept substrat pentru producerea de energie regenerabilă atât la nivel regional, național dar și global (T. VINTILĂ & S. NEO [5], T. VINTILA, & al. [6], SC PROJECT DEVELOPER [7]). Cocenii de porumb reprezintă din punct de vedere cantitativ un reziduu agricol important generat pretutindeni pe glob în urma recoltării plantelor ajunse la maturitate (T. VINTILA & S. NEO [5]). Studii științifice indică faptul că acest tip de reziduu agricol poate fi convertit în etanol (Z. CUI & al. [8], L. LUO & al. [9]) - la momentul actual procesul tehnologic de conversie fiind deja aplicat la nivel de stație pișarjă (<http://www.iogen.ca> [10], <http://ens-newswire.com> [11]). Cocenii de porumb pot fi folosiți și ca materie primă pentru producerea de biogas (V.NIKOLIC & T. VINTILĂ [12], X. LI & al. [13], S. NEO & al. [14]). Este important de studiat posibilitatea utilizării substraturilor epuizate deja în cursul procesului de obținere a etanolului lignocelulozic drept materie primă pentru producerea de biogaz, ca parte a unui proces tehnologic derulat în cascadă.

Obiectivul principal al acestei lucrări științifice este acela de a analiza posibilitatea utilizării cocenilor de porumb epuizați în procesul de producere a etanolului drept materie primă într-un nou ciclu tehnologic în care se urmărește producerea de biogaz. Drept inocul și substrat de fermentație s-au utilizat nămolul activ recoltat de la un bioreactor dar și dejecțiile de vacă recoltate în ziua începerii experimentului.

2. MATERIAL ȘI METODĂ

2.1. Materii prime utilizate

Pentru obținerea de biogaz s-a folosit drept materie primă atât bagasă, sau coceni de porumb epuizați în procesul de obținere a bioetanolului (rezultați într-un experiment anterior), cât și coceni de porumb ca atare, recoltați la momentul în care planta a ajuns la maturitate biologică. Ca inocul s-a folosit un amestec de digestat obținut de la fermentatorul de biogaz care funcționează în incinta Stațiunii Didactice a USAMVBT și dejecții proaspete de vacă.

2.2. Pretratarea materiilor prime și realizarea schemei experimentale:

LI: cocenii de porumb. Cocenii au fost recoltați, uscați și mărunțiți astfel încât să obținem particule cu dimensiunea mai mare de 10 mm. Biomasa mărunțită a fost folosită direct ca substrat pentru producerea biogazului.

LII: bagasă pretratată mecanic. În acest caz cocenii de porumb au fost inițial pretratați cu scopul de

a fi folosiți ca materie primă pentru producerea de bioetanol: (măcinare la particule cu dimensiuni mai mici de 2 mm, autoclavare la 1 bar pentru sterilizare, hidrolizare cu un complex enzimatic celulozolic (Novozyme NS22086) și fermentare cu ajutorul drojdiilor *Sacharomices cerevisiae*. La finalul procesului de producere a bioetanolului, s-a separat fracțiunea solidă de cea lichidă prin centrifugare. Partea solidă centrifugată a fost uscată la etuvă la 105°C, apoi remărunțită și depozitată la temperatura camerei până la momentul folosirii în cadrul acestui experiment.

LIII: bagasă pretratată fizico-chimic. Și în această situație biomasa a fost folosită într-un experiment anterior care a avut drept scop producerea de bioetanol. Biomasa a fost mărunțită în fragmente cu dimensiuni de 2-3 cm, umectată cu NaOH 2% și autoclavată la 2 bari timp de 30 de minute, apoi a fost spălată alternativ cu apă și H₂SO₄ entru a ajunge la pH 5,1. Proba a trecut printr-o nouă autoclavare la 1 bar (pentru sterilizare), hidrolizare cu același complex enzimatic NS22086 și fermentare cu ajutorul drojdiilor *Sacharomices cerevisiae*. Și în acest caz la finalul procesului de producere a bioetanolului, s-a separat fracțiunea solidă de cea lichidă prin centrifugare, partea solidă centrifugată a fost uscată la etuvă la 105°C, apoi măcinată și depozitată la temperatura camerei până la momentul folosirii în cadrul acestui experiment.

Sorturile de biomasă procesate la modul descris anterior au fost amestecate cu inocul lichid și dejecții proaspete de vacă și introduse în flacoane cu capacitatea de 2.000 ml. Raportul de participare a fiecărui substrat a fost astfel calculat încât substanța uscată regăsită în amestecul supus fermentației să fie de 8% în cazul tuturor variantelor experimentale.

Tabelul 1. Schema de organizare a experimentului

Codul șarjelor experimentale	Tipul de biomasă utilizat
M	Control (inocul format din digestat și dejecții proaspete de vacă)
LI	Coceni de porumb (nepretratați) și inocul
LII	Bagasă (coceni de porumb epuizați în procesul de producere a etanolului), pretratată mecanic și inocul
LIII	Bagasă pretratată fizico-chimic și inocul

Capacele flacoanelor experimentale au fost prevăzute cu două furtunuri flexibile de cauciuc, după cum urmează: Un furtun nu este în contact cu substratul supus fermentării, capătul liber al acestuia fiind racordat la un balon special destinat recoltării biogazului produs. Cel de-al doilea furtun a fost imersat în faza lichidă a substratului supus digestiei iar la capătul liber a fost fixată o seringă de 100 ml destinată recoltării probelor în vederea determinării valorii pH-ului.

2.3. Parametrii optimi necesari pentru realizarea fermentației

- La începutul experimentului pH-ul a fost ajustat astfel încât să fie create condițiile optime pentru inițierea fermentației (pH-6,8). Pe întreaga perioadă experimentală determinarea pH-ului s-a realizat cu ajutorul pH-metrului Consort C932.

- Flacoanele experimentale au fost incubate la 37°C.

- Agitarea flacoanelor experimentale s-a făcut timp de 5 minute/24 ore.

- Determinarea concentrațiilor de metan și dioxid de carbon s-a realizat cu ajutorul unui echipament cu senzori de gaze BlueSens (fig. 1).

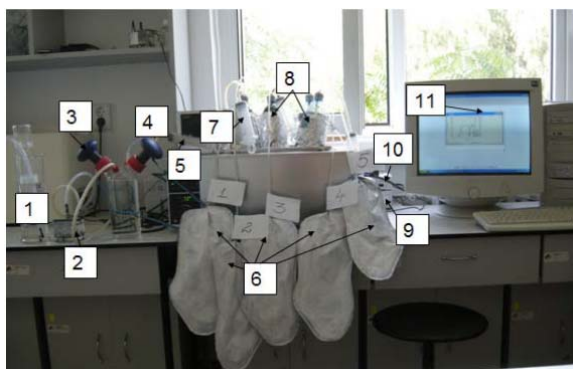


Fig. 1 Recoltarea datelor cu ajutorul echipamentului Blue Sens: 1 – cilindru gradat; 2 – contor de gaz; 3 – senzor de CH₄; 4 – senzor de CO₂; 5 – seringă recoltare gaz; 6 – baloane pentru recoltare gaz; 7 – seringă recoltare probe lichide; 8 – flacoane experimentale; 9, 10 – caseta de conectare a contoarelor și a senzorilor de gaz la calculator pentru colectarea datelor; 11 – software BACVIS.

2.4. Metode de analiză

Substanța uscată a biomasei și a digestatului rezultat în urma proceselor de fermentație a fost determinată prin uscarea la etuvă la 105°C. Concentrația în metan și dioxid de carbon a biogazului rezultat în timpul fermentațiilor s-a măsurat cu ajutorul sistemului BlueSens™, dotat cu senzori de gaze și soft de prelucrare a datelor generate în timp real. Biogazul produs în fiecare flacon experimental a fost stocat în baloane special destinate acestui scop. Baloanele pe măsura umplerii lor au fost golite cu ajutorul unei seringi, fiind apoi injectat în interiorul sticlei speciale prevăzute cu senzorii de metan și dioxid de carbon. Informațiile generate de cei doi senzori au fost transmise casetei de conectare a contoarelor și senzorilor de gaz la calculator, unde a fost generat un fișier care conține informații numerice și care este convertit cu ajutorul software-ului BACVIS într-o reprezentare grafică (fig. 1).

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru monitorizarea evoluției pH-ului în perioada de desfășurare a fermentației anaerobe s-au recoltat probe din fiecare variantă experimentală din două în două zile. În cazul în care pH-ul a scăzut sub valoarea 5.5, corecția acestuia s-a realizat cu soluție de amoniac 10%.

În primele 4 zile experimentale s-a înregistrat scăderea pH-ului în cazul tuturor celor 4 variante experimentale fiind necesară corectarea acestuia la valoarea la 7,0 (fig. 2).

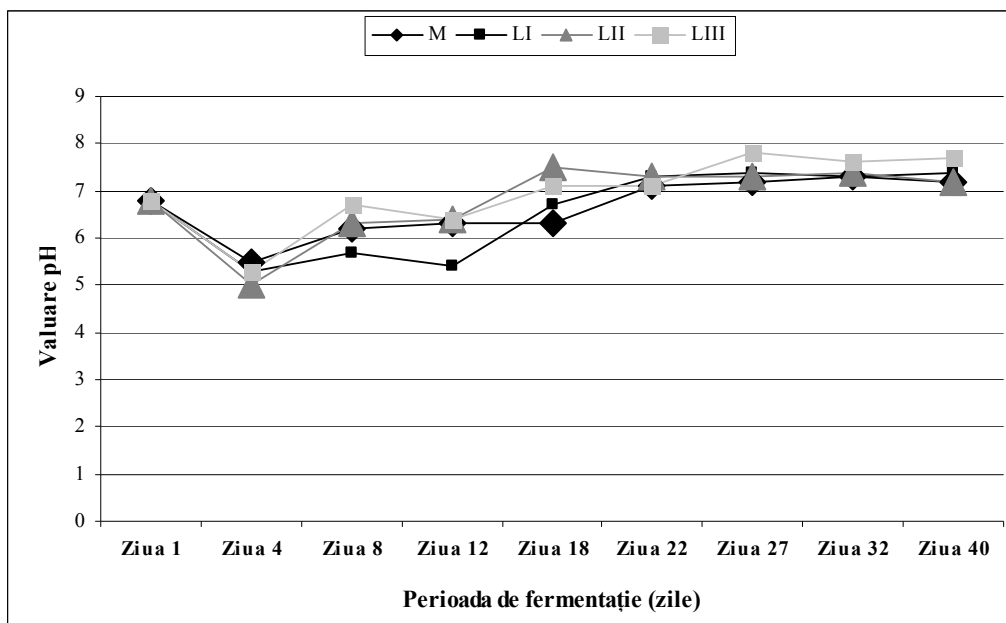


Fig. 2. Variația pH-ului pe parcursul fermentației anaerobe.

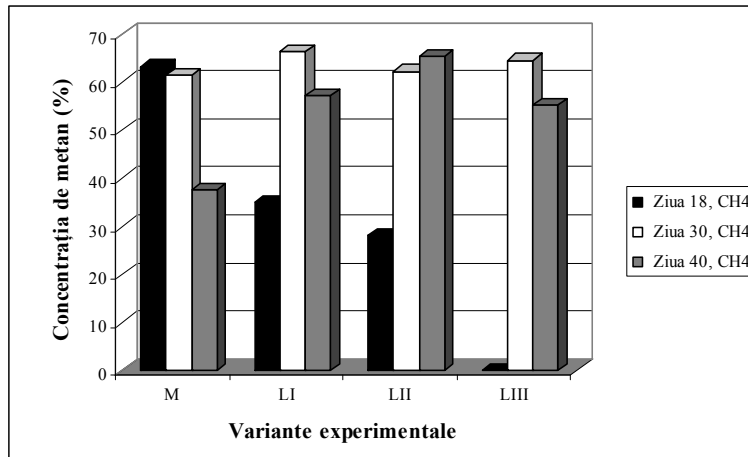


Fig. 3. Concentrația de CH₄ în cazul celor patru variante experimentale.

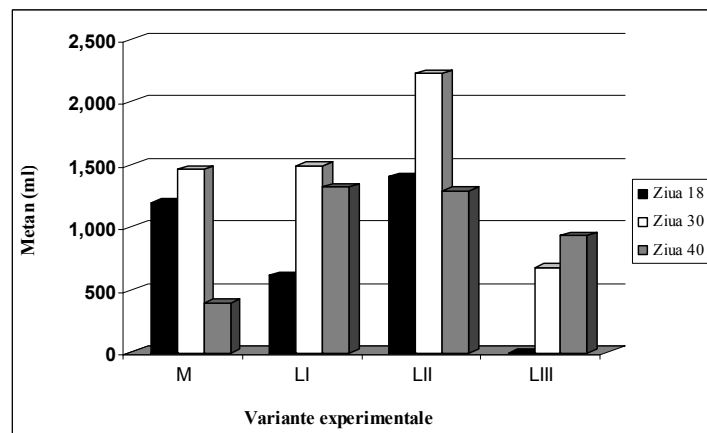


Fig. 4. Producția de biogaz în cazul variantelor experimentale

În cazul șarjei Martor (doar inocul format din digestat și dejecții de vacă), pH-ul a variat în limite optime pentru desfășurarea activității bacteriilor metanogene (pH: 5,5-7,3). Acest lucru este explicabil prin faptul că dejecțiile de vacă acționează ca un tampon împiedicând reducerea pH-ului ca urmare a acumulării acizilor organici în mediul de fermentație.

În intervalul experimental 15-40 de zile nu a fost necesară intervenția în vederea corectării pH-ului la niciuna dintre șarjele de fermentație, deoarece acesta s-a menținut în limitele optime realizării procesului de fermentație anaerobă (pH: 6,6-7,8).

Recoltarea biogazului colectat în baloanele experimentale a fost realizată la 18, 30 și respectiv 40 de zile de la începerea experimentului. Valorile redată în graficul de mai jos reprezintă concentrațiile maxime de CH₄ măsurate în cazul fiecărei variante experimentale cu ajutorul senzorilor BlueSens.

Concentrațiile maxime de CH₄ în cazul primei recoltări, variază între 28,25%, 34,97% și 63,23% în cazul variantelor LII, LI și Martor (fig 3). În cazul variantei LIII nu s-a produs biogaz. La cea de a doua

recoltare concentrațiile de biogaz înregistrate au variat între 61,47%, 62,23%, 64,52% și 66,29% în cazul Martorului, LII, LIII, și respectiv LI. Ultima recoltare a biogazului a indicat următoarele concentrații maxime de CH₄: 37,66%, 55,35%, 57,08% și 65,25% pentru Martor, LIII, LI și respectiv LII.

Experimentul a fost oprit după o perioadă de 40 de zile de fermentație anaerobă deoarece producția de biogaz în cazul tuturor șarjelor experimentale a devenit nesemnificativă. Rezultatele legate de producția de biogaz arată faptul că volumul de biogaz produs este mai mare la majoritatea variantelor experimentale după 30 de zile de fermentație (fig. 4). În cazul șarjei LIII, volumul de biogaz produs este mai mic decât în cazul șarjei Martor.

La prima recoltare cea mai mare cantitate de biogaz a fost obținută în cazul șarjei LII (1405 ml), pe când în cazul șarjei LIII nu s-a produs biogaz.

La cea de – a doua recoltare cea mai mare cantitate de biogaz a fost obținută în cazul șarjei LII (2225 ml) și cea mai mică producție de biogaz a fost realizată de către șarja LIII (683 ml). În cazul variantelor experimentale Martor și LI cantitățile de

OBȚINEREA DE ENERGIE REGENERABILĂ PRIN PROCESAREA COCENILOR DE PORUMB

biogaz produse au fost relativ egale: 1460 ml și respectiv 1490 ml.

La ultima recoltare de biogaz șarja LI a avut cea mai mare producție (1320) ml, fiind urmat de șarjele LII (1230 ml) și LIII (930ml). Cel mai mic volum de biogaz a fost obținut în cazul șarjei Martor (400 ml).

În cazul șarjelor Martor, LI și LII producția de biogaz a crescut în intervalul experimental 19-30 de zile, urmând ca în intervalul 30-40 de zile cantitatea de biogaz generată să scadă considerabil. Această scădere a producției de biogaz poate fi explicată prin faptul că microorganismele implicate în procesul de fermentație au consumat mare parte din substratul organic iar activitatea lor metabolică s-a redus. Creșterea producției de biogaz din intervalul 19-30 de zile este explicabilă prin faptul că în această

perioadă experimentală pH-ul mediului de fermentație s-a stabilizat între valorile 6,6-7,8-acesta fiind pH-ul optim în cazul microorganismelor metanogene.

În cazul șarjei LIII (bagasă, sau coceni de porumb pretratați fizico chimic în procesul de producere a bioetanolului) producția de biogaz înregistrată a fost mai scăzută comparativ cu celelalte trei șarjări. O explicație pentru această situație poate fi aceea că prin tratamentul fizico chimic aplicat cocenilor de porumb au fost generate substanțe inhibitoare care au afectat în mod negativ microbiota din inocul, ceea ce a dus la încetinirea sau chiar oprirea procesului de metnogenează.

Însumând volumele de biogaz rezultate în urma celor 3 recoltări am obținut cantitatea totală de biogaz pe întreaga perioadă experimentală pentru fiecare șarjă în parte (fig. 5).

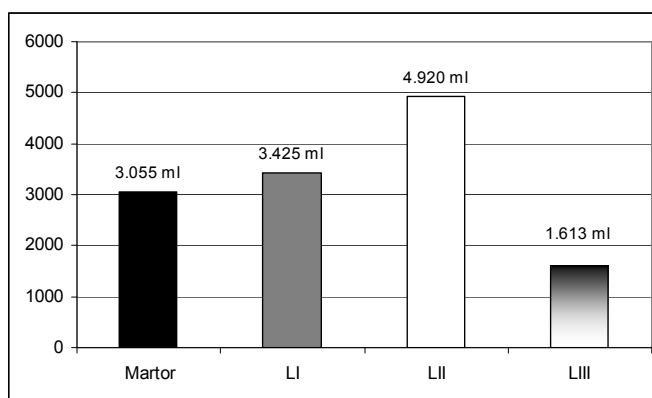


Fig. 5 Cantitatea totală de biogaz obținută în perioada experimentală

Tabel 2 Total energie produsă

	Etanol, g g^{-1}	Energia din etanol*, J g^{-1}	Biogaz, ml g^{-1}	Energia din biogaz**, J g^{-1}	Total energie produsă, J g^{-1}
Digestie anaerobă directă a cocenilor de porumb	0	0	131	2829	2829
Procesarea la etanol lignocelulozic	0.206	5500	0	0	5500
Procesarea cocenilor de porumb în cascadă (pretratare – hidroliză -fermentare etanolică - digestie anaerobă)	0.206	5500	189	4082.4	9582

* Calculat pentru 26700 J/g etanol [15].

** Calculat pentru un conținut energetic de 21.6 J/ml biogaz cu un conținut de 60% metan [15].

Aceste rezultate indică faptul că prin adăugarea cocenilor de porumb mărunțiți la 10 mm (LI) volumul de biogaz obținut crește cu 32,2 ml/100 ml mediu de fermentație față de șarja martor (Martor).

Prin adăugarea bagasei pretratate mecanic (LII) volumul de biogaz crește cu 158,7 ml/100 ml mediu de fermentație.

Adăugând bagasă pretrată fizico chimic (LIII) volumul de biogaz produs a scăzut cu 119,2 ml/100 ml mediu de fermentație comparativ cu șarja martor (Martor). În tabelul 2 sunt redate cantitățile de biocombustibili produși prin rocesarea cocenilor și energia conținută de către aceștia.

Dacă însumăm energia produsă în cele două cazuri de procesare directă a cocenilor de porumb, și anume digestia anaerobă pentru obținerea biogazului și conversia la etanol, obținem o cantitate mai mică de energie decât în cazul procesării în cascadă (pretratare, hidroliză și fermentație pentru producere de etanol urmată apoi de digestia anaerobă a bagasei pentru producere de biogaz). Se observă de asemenea în tabelul 2 că din bagase (coceni de porumb epuizați în procesul de obținere a etanolului) se obține o cantitate mai mare de biogaz decât din cocenii de porumb care nu au trecut prin procesele de pretratare, hidroiză și fermentare. Acest lucru

poate fi explicat prin faptul că pretratând enzimatic și hidrolizând cocenii de porumb înaintea fermentației etanolice substratul celulozic a devenit mult mai accesibil microorganismelor implicate ulterior în procesul de digestie anaerobă pentru obținerea de biogaz. Cu toate că în fermentația alcoolică, glucidele simple sunt consumate de către drojzii pentru a produce etanol, biopolimerii rămași neconsumați în bagase sunt mult mai ușor de consumat de microorganismele din etapa de fermentație anaerobă și metanogeneză. De asemenea, prin adăugarea drojdiilor necesare procesării substratului în etapa de fermentație etanolică s-a produs o creștere a încărcăturii organice care a fost valorificată de microorganismele implicate în procesul de fermentație pentru producerea de biogaz.

4. CONCLUZII

Reziduurile de coceni de porumb rezultate din procesul de producere a etanolului (bagasa), pot fi utilizate cu succes ca materie primă pentru producerea de biogaz.

Prin digestia anaerobă a bagasei obținută prin pretratarea mecanică a cocenilor se obține mai mult biogaz decât din cocenii care nu au trecut prin etapele de producere a etanolului lignocelulozic.

Prin digestia anaerobă a bagasei obținută prin pretratarea fizicochimică, s-a obținut mult mai puțin biogaz. Explicația acestui fapt este aceea că în procesul pretratării fizicochimice a cocenilor de porumb au fost generați produși inhibitori care au efecte negative asupra microorganismelor implicate în procesul de digestie anaerobă.

Cea mai mare cantitate de energie se obține prin procesarea în cascadă a cocenilor de porumb, aplicând următoarele etape de procesare: pretratare mecanică, hidroliză enzimatică, fermentare cu drojzii la etanol, separarea fazei solide, uscarea acesteia, inoculare cu inocul lichid și digestie anaerobă.

BIBLIOGRAFIE

- [1] J. Rouse, M. Ali, *Recycling of organic waste*. 2008 http://practicalaction.org/docs/technical_information_services/recycling_organic_waste.pdf
- [2] J. Rapport, R. Zhang, B. M. Jenkins, R. B. Williams, *Current Anaerobic Digestion Technologies Used for Treatment of Municipal Organic Solid Waste*, Elsevier Science Biomass and Bioenergy, 35 (3) 1263, 1272, (2011)
- [3] G. Shelef, H. Grynberg S. Kimchie, *High rate thermophilic aerobic digestion of agricultural wastes*, Biotechnology and Bioengineering Symposium, (11), 341, 342 (1981).
- [4] I.R. Ilaboya, F.F. Asekhame, M.O. Ezugwu, A.A. Erameh, F.E. Omofuma, *Studies on Biogas Generation from Agricultural Waste; Analysis of the Effects of Alkaline on Gas Generation*, World Applied Sciences Journal 9(5), 537, 545, (2010).
- [5] T. Vintila, S. Neo, *Biogas in Romanian Agriculture, Present and Perspectives*. Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies, 44 (1), 465,474 (2011).
- [6] T. Vintila, S. Neo, C. Vintila, *Biogas Production Potential from Waste in Timis County*, Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies, 45 (1), 366, 373 (2012).
- [7] Sc Project Developer (ProDev), *Screening the rise of fermentable wastes & market prices for energy and waste treatment in Romania*, PROBIOPOL Project, www.biogaz-romania.ro. (2008).
- [8] Z. Cui, C. Wan, J. Shi, R. W. Sykes, Y. Li, *Enzymatic Digestibility of Corn Stover Fractions in Response to Fungal Pretreatment*, Ind. Eng. Chem. Res, 51(21), 7153, 7159 (2012).
- [9] L. Luo, E. van der Voet, G. Huppes, *An energy analysis of ethanol from cellulosic feedstock–Corn stover*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (8), 2003, 2011 (2009). http://www.ioegen.ca/news_events/cellulose_ethanol_news/2006_06_29.html
- [10] <http://ens-newswire.com/2012/12/12/dupont-builds-giant-cellulosic-ethanol-biorefinery-in-iowa/> DuPont Builds Giant Cellulosic Ethanol Biorefinery in Iowa, Posted by News Editor in Energy, Latest News, RSS on December 12, (2012).
- [11] V. Nikolic, T. Vintilă, *Producerea și utilizarea biogazului pentru obținerea de energie*, Editura Mirton Timișoara, (2009).
- [12] X. Li, L. Li, M. Zheng, G. Fu, J.S. Lar, *Anaerobic Co-Digestion of Cattle Manure with Corn Stover Pretreated by Sodium Hydroxide for Efficient Biogas Production*, Energy Fuels, 23(9), 4635, 4639 (2009).
- [13] S. Neo, T. Vintilă, M. Bura, *Conversion of Agricultural Wastes to Biogas using as Inoculum Cattle Manure and Activated Sludge*, Animal Science and Biotechnologies, 45(1) 328, 334 (2012).
- [14] http://www.afdc.energy.gov/fuels/fuel_comparison_chart.pdf.