

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Școala Doctorală de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Departamentul de Inginerie Chimică și Biochimică



Nr. Decizie Senat ____/____

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

*EVALUAREA ȘI OPTIMIZAREA PRODUCȚIEI DE BIOGAZ DIN
DEȘEURI AGRO-INDUSTRIALE*

*ASSESING AND OPTIMIZATION OF BIOGAS PRODUCTION
FROM AGRO-INDUSTRIAL WASTE*

Autor: Ing. Andreea-Daniela NISTOR (DIMA)

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Oana-Cristina PÂRVULESCU

COMISIA DE DOCTORAT

Funcția	Titlu, Prenume, Nume	Afilieră
Președinte	Prof. dr. ing. Ileana RĂU	Universitatea POLITEHNICA din București
Conducător de doctorat	Prof. dr. ing. Oana-Cristina PÂRVULESCU	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Prof. dr. ing. Tănase DOBRE	Universitatea POLITEHNICA din București
Referent	Prof. dr. ing. Claudia Irina MUNTEAN	Universitatea OVIDIUS din Constanța
Referent	Prof. dr. ing. Ioan MĂMĂLIGĂ	Universitatea Tehnică GHEORGHE ASACHI din Iași

București, 2022

CUPRINS

MULȚUMIRI	7
REZUMAT	8
ABSTRACT	10
SCOPUL ȘI STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT	12
DEFINIȚII, SIMBOLURI ȘI ABREVIERI	14
CÂTEVA DEFINIȚII ÎN CONTEXTUL TEHNOLOGIEI BIOGAZULUI	14
LISTĂ DE SIMBOLURI	16
LISTĂ DE ABREVIERI	19
LISTĂ FIGURI	22
LISTĂ DE TABELE	25
CAPITOLUL 1. STUDIU CRITIC AL DATELOR DE LITERATURĂ	26
1.1. NOȚIUNI INTRODUCATIVE ȘI PREMISELE CERCETĂRII	26
1.2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PROCESULUI DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ	29
1.2.1. Importanța fermentației anaerobe	29
1.2.2. Substraturi utilizate în fermentația anaerobă	30
1.2.3. Biochimia fermentației anaerobe	33
1.2.4. Producții de fermentație - biogazul, digestatul lichid și digestatul solid.....	35
1.2.5. Factorii care influențează fermentația anaerobă	37
1.2.5.1. Factori caracteristici substratului/amestecului de fermentare.....	38
1.2.5.2. Parametri independenți (factori) ai procesului.....	48
1.2.6. Strategii de creștere a producției de biometan.....	53
1.2.6.1. Co-fermentația anaerobă.....	54
1.2.6.2. Pretratarea substratului	57
1.2.6.3. Modelarea matematică a procesului de (co-)fermentație anaerobă.....	61
1.3. CLASIFICAREA INSTALAȚIILOR UTILIZATE PENTRU PRODUCEREA BIOGAZULUI	63
1.3.1. Instalații gospodărești, agricole și industriale	63
1.3.2. Instalații de laborator pentru determinarea potențialului de metan	67
CAPITOLUL 2. STUDIU DE CAZ - STADIUL SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA	
2.1. PREZENTARE GENERALĂ A SECTORULUI DE BIOGAZ DIN ROMÂNIA .70	
2.2. PROVOCĂRI ALE SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA	72

2.2.1.	Obstacole legislative	72
2.2.2.	Obstacole financiare.....	73
2.2.3.	Cercetarea.....	74
2.2.4.	Colaborarea.....	75
2.2.5.	Sprijinul administrației.....	75
2.2.6.	Pregătirea în domeniu	76
2.3.	PROPUNERI DE SUSȚINERE A DEZVOLTĂRII SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA	77
CAPITOLUL 3.	CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	80
3.1.	CONSIDERENTE CU PRIVIRE LA ORGANIZAREA CERCETĂRII EXPERIMENTALE.....	80
3.2.	SUBSTRATURI DE FERMENTAȚIE. DESCRIERE GENERALĂ	81
3.2.1.	Reziduuri de cartof (PW)	81
3.2.2.	Reziduuri de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW)	81
3.2.3.	Gunoii de grajd (CD) și gunoii de pasăre (PM).....	82
3.2.4.	Porumb de siloz (CS)	82
3.2.5.	Șrot de floarea-soarelui (SSC).....	83
3.2.6.	Microalge.....	84
3.2.7.	Inocul	84
3.3.	METODE DE ANALIZĂ	85
3.3.1.	Determinarea conținutului total de solide (<i>TS</i>) și a conținutului de solide volatile (<i>VS</i>)	85
3.3.2.	Determinarea conținutului de carbon (% <i>C</i>).....	87
3.3.3.	Determinarea conținutului de azot (% <i>N</i>).....	88
3.3.4.	Determinarea pH-ului	90
3.3.5.	Determinarea simultană a conținutului de C, N, S, O, N	90
3.3.6.	Determinarea volumului de biogaz obținut	90
3.3.7.	Determinarea concentrației de metan din biogazul obținut.....	92
3.3.8.	Instalații de laborator pentru determinarea BMP și modul de lucru	93
3.3.8.1.	Instalație de laborator utilizând camera climatică (I-EXP-1)	93
3.3.8.2.	Instalație de laborator pentru teste BMP utilizând baie de apă (I-EXP-2)	94
3.4.	Valorificarea reziduurilor de la procesarea cartofilor prin fermentație anaerobă și influența aditivării substratului cu extracte microalgale de <i>Chlorella</i> sp. și <i>Spirulina</i> sp. asupra procesului (EXP-1)	96
3.4.1.	Obiective	96
3.4.2.	Modul de lucru.....	96
3.4.2.1.	Prepararea amestecului de fermentație și efectuarea testelor BMP.....	96
3.4.2.2.	Determinarea potențialului teoretic de biometan (TBMP)	97

3.4.2.3. Modelare cinetică	98
3.4.3. Rezultate și discuții	98
3.4.3.1. Caracteristicile deșeurilor de cartof.....	98
3.4.3.2. Potențialul teoretic de biometan.....	98
3.4.3.3. Producțiile experimentale de biogaz și de biometan.....	99
3.4.3.4. Biodegradabilitatea la metan.....	103
3.4.3.5. Modelare cinetică	104
3.4.4. Concluzii	107
3.5. Creșterea producției de biogaz a unor materiale reziduale prin optimizarea proporției substraturilor și prin adăugarea de microalge (EXP-2)	108
3.5.1. Obiective	108
3.5.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru	108
3.5.3. Rezultate și discuții	110
3.5.4. Concluzii	114
3.6. Optimizarea compoziției substratului în co-fermentația anaerobă a amestecurilor ternare de reziduuri agro-industriale utilizând planul factorial Central Composite (EXP- 3) 115	115
3.6.1. Obiective	115
3.6.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru	115
3.6.2.1. Planul experimental, analiza statistică și optimizarea procesului	117
3.6.2.2. Potențialul teoretic de biometan și biodegradabilitatea substraturilor	118
3.6.3. Rezultate și discuții	118
3.6.3.1. Caracteristicile substraturilor și ale inoculului.....	118
3.6.3.2. Cinetica experimentală și simulată a procesului de AcoD	119
3.6.3.3. Modele statistice.....	121
3.6.3.4. Potențialul teoretic de biometan și biodegradabilitatea substraturilor	126
3.6.3.5. Efectele sinergice și antagoniste ale AcoD.....	126
3.6.4. Concluzii	127
3.7. Influența iradierii cu raze gama asupra producției de biometan din șrot de floarea- soarelui (EXP-4)	129
3.7.1. Obiective	129
3.7.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru	129
3.7.3. Rezultate și discuții	131
3.7.3.1. Producția experimentală de biogaz și biometan.....	131
3.7.3.2. Modelare cinetică	133
3.7.4. Concluzii	141
3.8. Evaluarea potențialului de biometan al șrotului de floarea-soarelui îmbogățit cu enzime (EXP-5)	142
3.8.1. Obiective	142

3.8.2.	Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru	142
3.8.3.	Rezultate și discuții	144
3.8.3.1.	Caracterizarea fizico-chimică a substratului	144
3.8.3.2.	Producții experimentale și simulate de biogaz și biometan	145
3.8.3.3.	Procentul de metan în biogaz	148
3.8.4.	Concluzii	149
CONCLUZII GENERALE.....		150
PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRII		154
CONTRIBUȚII PERSONALE.....		156
BIBLIOGRAFIE.....		159

Cuvinte cheie:

biogaz, biorafinare, energie regenerabilă, fermentație anaerobă, pretratare, recuperare deșeuri

CAPITOLUL 1. STUDIU CRITIC AL DATELOR DE LITERATURĂ

1.1. NOȚIUNI INTRODUCATIVE ȘI PREMISELE CERCETĂRII

Rezervele limitate de combustibili convenționali, dar și emisiile în creștere de gaze cu efect de seră care duc la fenomene climatice extreme, necesitând soluții pentru tranziția de la energia obținută din combustibili fosili la cea produsă din combustibili regenerabili fără amprentă de carbon (Kapoor et al., 2019).

Există un interes tot mai mare la nivel mondial pentru utilizarea reziduurilor de biomasă ca materie primă pentru producția de energie verde, precum și pentru obținerea de produse cu valoare adăugată (Casoni et al., 2018). În plus, multe dintre materialele reziduale nu au însă utilitate și trebuie eliminate în așa fel încât să nu inducă poluarea mediului sau să pună în pericol sănătatea publică (Katsuyama, 1979). Totodată, deversarea necontrolată a deșeurilor organice exercită o presiune colosală asupra mediului, reprezentând o importantă sursă de poluare ce accentuează încălzirea globală (Li et al., 2018). Deșeurile organice pot genera nenumărate riscuri pentru sănătate și mediu, deoarece o serie de contaminanți periculoși sunt răspândiți în aer, sol și apă, în timp ce nutrienții precum nitrații și fosfații provoacă eutrofizarea apei (Mateescu și Constantinescu, 2010). În consecință, abordarea unor strategii de gestionare durabilă a deșeurilor este de o reală importanță pentru a face față provocărilor de mediu actuale. Valorificarea deșeurilor pentru obținerea de energie electrică oferă noi posibilități pe piața energetică, dar ridică probleme majore de competitivitate între producători, exercitând presiuni pentru creșterea eficienței instalațiilor utilizate.

Dintre strategiile posibile de valorificare a deșeurilor utilizate în prezent, fermentația anaerobă (AD) este aplicată în mare măsură pentru conversia deșeurilor organice în biogaz, aducând valoare economică în aplicații pe scară largă (Achinas și Euverink, 2019). Lucrarea de față abordează diferite aspecte ale tehnologiei AD care reprezintă o alternativă avantajoasă pentru eliminarea controlată a deșeurilor organice și o soluție pentru producerea de energie regenerabilă pentru furnizarea de electricitate, agent termic, gaz pentru transport și gaz combustibil, oferind totodată importante beneficii economice și de mediu (Angelidaki et al., 2018; Scarlat et al., 2018).

1.2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PROCESULUI DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ

1.2.1. Importanța fermentației anaerobe

Fermentația anaerobă este o metodă biochimică eficientă de degradare a materialelor organice biodegradabile, descompunerea acestora fiind realizată în lipsa aerului și în prezența unor microorganisme specifice, obținându-se ca produși de fermentare biogazul, digestatul lichid și digestatul solid. Datorită multiplelor sale avantaje, AD este în prezent utilizată pe scară largă pentru tratarea și recuperarea energiei din mai multe tipuri de materii prime de biomasă, precum culturi energetice, resturi lemnoase, iarbă și alte plante, reziduuri agricole și forestiere, partea organică a deșeurilor municipale sau industriale etc. (Cioabla et al., 2013).

Bio-transformarea materiei organice în gaz metan bogat în energie este considerată atât o bună practică pentru reducerea poluării mediului, cât și o strategie pe termen lung pentru găsirea de surse alternative de energie și combustibili regenerabili în scopul dezvoltării economice și a securității energetice (Mateescu și Constantinescu, 2010; Cogan și Antizar-Ladislaó, 2016; Chen et al., 2008; Esposito et al., 2012; Franke-Whittle et al., 2014; Pagés Díaz et al., 2011; Siddique și Wahid, 2018).

Beneficiile producerii biogazului sunt multiple, printre care reducerea importurilor de combustibili convenționali, asigurarea încălzirii, a gazului de consum și a energiei electrice către consumatorii din zonele izolate în special și susținerea agriculturii ecologice, prin faptul că reziduul fermentat generat ca produs secundar al AD este un fertilizant natural valoros (Tambone et al., 2010). Astfel, fermentația anaerobă poate aduce o multitudine de beneficii economice și ecologice, mai ales în cazul aplicării acestora în procesele industriale de generare a energiei, combinând recuperarea energiei regenerabile a biogazului cu tratarea durabilă a unei varietăți uriașe de deșeuri biodegradabile, provenite de la stațiile de epurare a apelor uzate municipale, din agricultură, din diverse procese menajere sau industriale etc. (Cioabla et al., 2017; Galvão, 2014; Jørgensen, 2009; Molino et al., 2013). Totodată, în timp, s-a dovedit că AD este o metodă mai adecvată pentru eliminarea deșeurilor organice umede decât alte tehnici de tratare a deșeurilor care sunt mult mai consumatoare de energie, precum incinerarea sau piroliza (Dumitrel și colab. et al., 2017; Yan și colab. et al., 2017).

1.2.2. Substraturi utilizate în fermentația anaerobă

Resursele utilizate pentru producția de bioenergie sunt în special culturile agricole, deșeurile și subprodusele agroindustriale, produsele lignocelulozice, dejecțiile animaliere, algele și alte plante acvatice sau apele reziduale încărcate organic, cum ar fi nămolurile de canalizare municipale, apele reziduale din industria zootehnică etc. (Sayara și Sánchez, 2019). Reziduurile agroindustriale reprezintă una din materiile prime cele mai avantajoase pentru AD, având o serie întreagă de beneficii (Bharathiraja et al., 2016).

1.2.3. Biochimia fermentației anaerobe

AD este un proces biochimic complex în care reacțiile biochimice de degradare a materiei organice și de formare a produșilor se desfășoară succesiv și în paralel, având patru etape biochimice cheie. Reprezentarea grafică simplificată a procesului AD este redată în Figura 1.1.

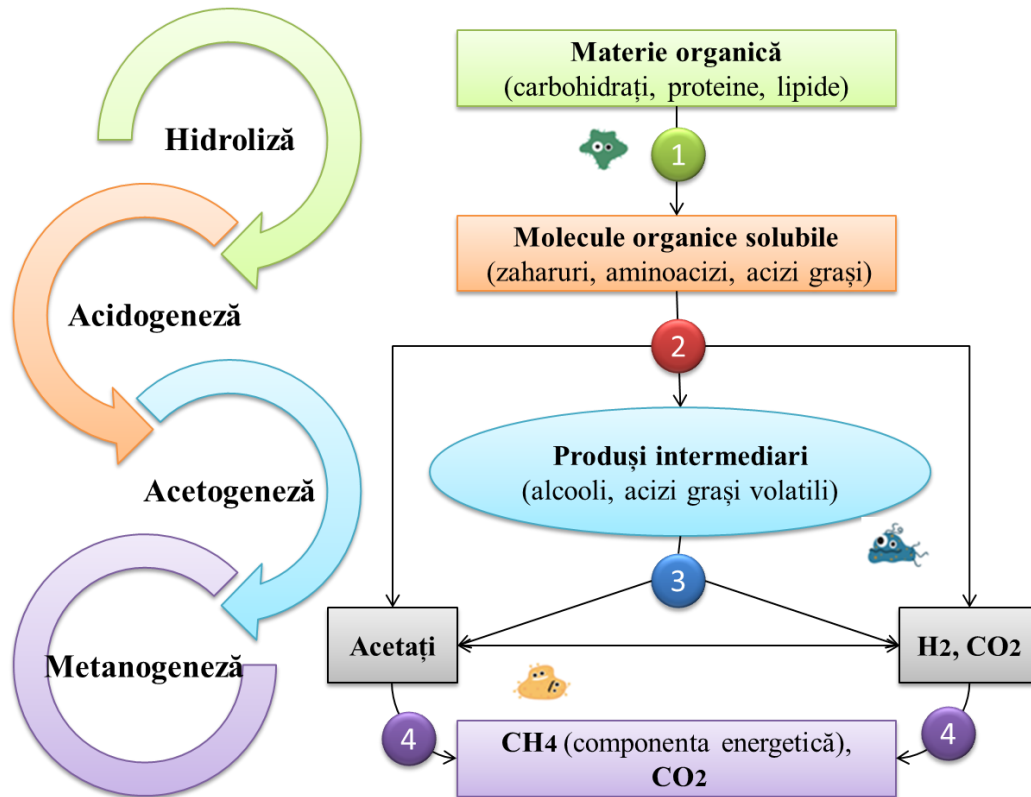


Figura 1.1. Schema simplificată a etapelelor biochimice ale fermentației anaerobe (adaptare după Dussadee et al., 2016; Angelidaki et al., 2002)

1.2.4. Producții de fermentație - biogazul, digestatul lichid și digestatul solid

În urma procesului AD se obțin principalii produși de degradare, biogazul și digestatul. Reprezentarea grafică a produșilor AD și a utilizărilor acestora este redată în Figura 1.2.

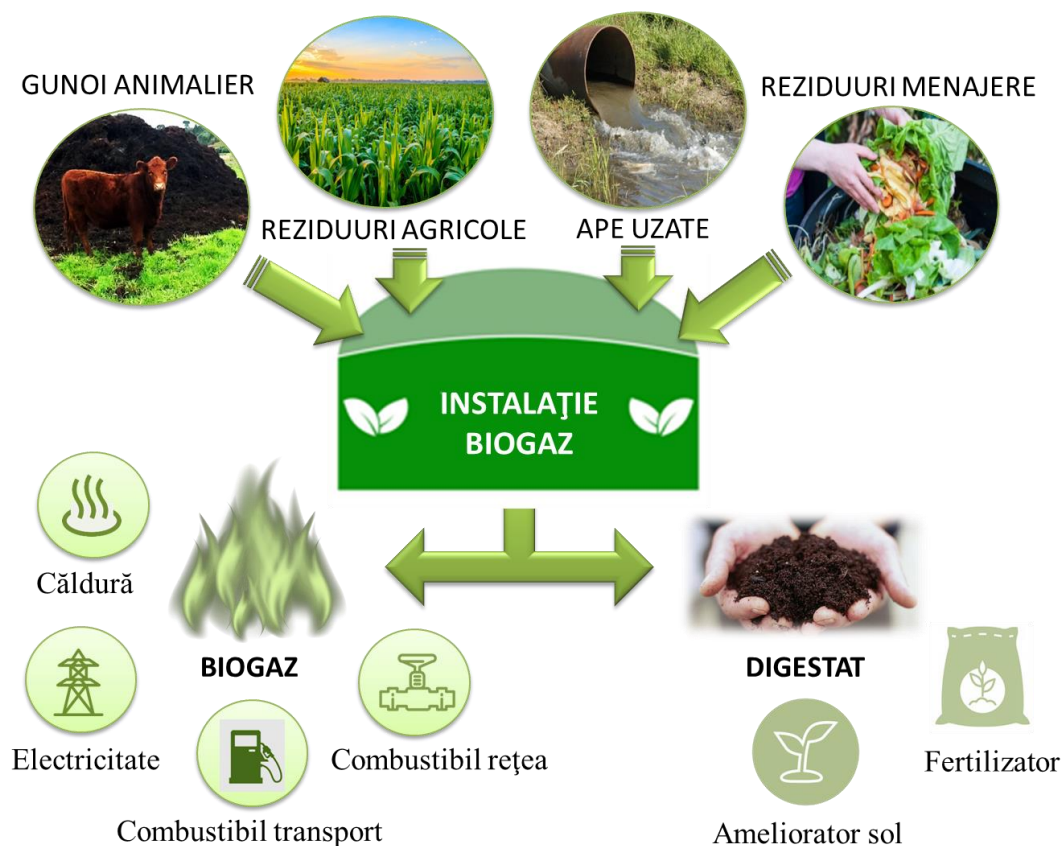


Figura 1.2. Principalele substraturi folosite în procesele AD, produșii de fermentație și utilizările acestora (adaptare după EESI, 2017)

1.2.5. Factorii care influențează fermentația anaerobă

Stabilitatea procesului AD depinde majoritar de echilibrul consorțiilor microbiene instaurat în fermentator sau, altfel spus, de asigurarea condițiilor optime specifice de viață ale tuturor microorganismelor fermentative, dintre care metanogenii au cerințele de mediu cele mai stricte.

Factorii de mediu, caracteristicile substratului și parametrii operaționali, influențează desfășurarea proceselor AD, afectând producția de biogaz și calitatea acestuia.

1.2.5.1. Factori caracteristici substratului/amestecului de fermentare

- 1.2.5.1.1. Nivelul pH-ului
- 1.2.5.1.2. Alcalinitatea
- 1.2.5.1.3. Potențialul Redox
- 1.2.5.1.4. Acizii grași volatili
- 1.2.5.1.5. Amoniacul și amoniul
- 1.2.5.1.6. Raportul C/N și substanțele nutritive
- 1.2.5.1.7. Alte praguri de inhibare

1.2.5.2. Parametri independenți (factori) ai procesului

Pentru construcția și funcționarea unei instalații de biogaz, o atenție sporită este acordată atât aspectelor tehnice, cât și celor economice. Alegerea designului sistemului (mărimea și tipul fermentatorului) sau a parametrilor operaționali se bazează întotdeauna pe un compromis între obținerea unui randament de biogaz cât mai mare și o economie justificată. În continuare, este discutată influența celor mai importanți factori de proces asupra AD.

- 1.2.5.2.1. Temperatura
- 1.2.5.2.2. Încărcarea organică și timpul de retenție hidraulică
- 1.2.5.2.3. Conținutul total de solide în fermentator
- 1.2.5.2.4. Agitarea
- 1.2.5.2.5. Mărimea particulelor

1.2.6. Strategii de creștere a producției de biometan

Deși tehnologia biogazului este deja o tehnologie matură, eficiența proceselor de conversie anaerobă a materialelor organice pentru producerea de biogaz necesită îmbunătățiri care să crească profitabilitatea investiției.

1.2.6.1. Co-fermentația anaerobă

Co-fermentația anaerobă (AcoD) a materialelor cu caracteristici complementare poate fi o opțiune foarte eficientă pentru a îmbunătăți performanța procesului. AcoD vizează, de obicei, echilibrarea raportului C/N, a pH-ului, a conținutului de solide, de micro- și macronutrienți, precum și îmbunătățirea capacității de tamponare, diluarea compușilor inhibitori/toxici din bioreactor și extinderea gamei de microorganisme implicate în proces. Co-fermentația poate asigura optimizarea procesului AD, îmbunătățind eficiența de biotransformare a substratului organic complex în biometan (Maile et al., 2016; Wang et al., 2012).

1.2.6.2. Pretratarea substratului

Creșterea competitivității instalațiilor de biogaz în sectorul biocombustibililor prin utilizarea pretratării substraturilor este o direcție tot mai studiată în literatura de specialitate. Cercetările din domeniu sunt orientate mai ales către dezvoltarea unor metode eficiente de descompunere a lanțurilor rigide de biopolimeri din materia primă (Meegoda et al., 2018).

1.2.6.3. Modelarea matematică a procesului de (co-)fermentație anaerobă

Modelarea matematică este un instrument eficient pentru proiectarea, controlul, optimizarea și prezicerea performanțelor operațiilor unitare și a proceselor chimice/biochimice (Batstone et al., 2002; Dima et al., 2019; Dobre et al., 2016; Nguyen et al., 2019; Stoica et al., 2015; Zahan et al., 2018).

1.3. CLASIFICAREA INSTALAȚIILOR UTILIZATE PENTRU PRODUCEREA BIOGAZULUI

1.3.1. Instalații gospodărești, agricole și industriale

Pe piețele dezvoltate, se remarcă existența instalațiilor de biogaz de dimensiuni mari și mijlocii, care folosesc tehnologii avansate de fermentație pentru obținere de biometan și alți produși cu valoare adăugată, multe din acestea cuplate cu unități de purificare. În regiunile mai puțin dezvoltate însă, pentru producerea biogazului se utilizează mai ales instalațiile mici și mijlocii (EU, 2017; Martinov et al., 2020).

1.3.2. Instalații de laborator pentru determinarea potențialului de metan

Instalațiile AD de laborator sunt utilizate pentru determinarea potențialului de biometan (BMP), cu scopul studierii proceselor fermentative, a valorii energetice a diferitelor substraturi sau pentru optimizarea procesului.

CAPITOLUL 2. STUDIU DE CAZ - STADIUL SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA

2.1. PREZENTARE GENERALĂ A SECTORULUI DE BIOGAZ DIN ROMÂNIA

România este una din țările europene echilibrate din punct de vedere al disponibilității resurselor de energie primară și regenerabilă. Scopul studiului de caz este de a identifica factorii majori care au împiedicat dezvoltarea sectorului biogazului în România și care au încetinit implementarea proiectelor de biogaz de către agenții economici și/sau de către autoritățile locale. De asemenea, sunt discutate mai multe soluții corective posibile pentru depășirea obstacolelor, astfel încât mediul și economia națională să câștige din recuperarea energetică a bioresurselor.

2.2. PROVOCĂRI ALE SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA

Principalii factori care au influențat dezvoltarea industriei biogazului în România:

2.2.1. Obstacole legislative

2.2.2. Obstacole financiare

2.2.3. Cercetarea

2.2.4. Colaborarea

2.2.5. Sprijinul administrației

2.2.6. Pregătirea în domeniu

2.3. PROPUNERI DE SUSȚINERE A DEZVOLTĂRII SECTORULUI DE BIOGAZ ÎN ROMÂNIA

În România, adoptarea unui cadru de reglementare adecvat și stabil pentru a sprijini investițiile în proiecte de biogaz este o soluție care trebuie adoptată rapid la nivel guvernamental (EC, 2017).

Principalele recomandări pentru factorii de decizie din România cu privire la creșterea sectorului biogazului sunt rezumate în Figura 2.2.



Figura 2.1. Cele mai importante măsuri de implementat pentru dezvoltarea sectorului de biogaz în România (Mateescu și Dima, 2020)

CAPITOLUL 3. CONTRIBUȚII ORIGINALE

3.1. CONSIDERENTE CU PRIVIRE LA ORGANIZAREA CERCETĂRII EXPERIMENTALE

Activitatea experimentală a vizat valorificarea materiei reziduale existente la nivel local, respectiv utilizarea pentru AD a reziduurilor agricole și de fermă. Astfel, a fost investigată producția de biogaz a diferitelor amestecuri de biomasă, compuse din reziduuri de cartof (PW), reziduuri de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW), gunoi de grajd (CD), gunoi de pasăre (PM), porumb de siloz (CS) și șrot semințe de floarea-soarelui (SSC). Totodată, s-a avut în vedere exploatarea unor posibile strategii de creștere a producției de gaz combustibil, *e.g.*, tehnici inovative de pretratare a substratului sau de aditivare cu biostimulatori, folosirea modelării matematice pentru optimizarea amestecurilor de fermentare.

3.2. SUBSTRATURI DE FERMENTAȚIE. DESCRIERE GENERALĂ

În cadrul studiului experimental s-au folosit mai multe tipuri de materii prime și materiale:

- 3.2.1. Reziduuri de cartof (PW)**
- 3.2.2. Reziduuri de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW)**
- 3.2.3. Gunoi de grajd (CD) și gunoi de pasăre (PM)**
- 3.2.4. Porumb de siloz (CS)**
- 3.2.5. Șrot de floarea-soarelui (SSC)**
- 3.2.6. Microalge**
- 3.2.7. Inocul**

3.3. METODE DE ANALIZĂ

- 3.3.1. Determinarea conținutului total de solide (TS) și a conținutului de solide volatile (VS)**
- 3.3.2. Determinarea conținutului de carbon (% C)**
- 3.3.3. Determinarea conținutului de azot (% N)**
- 3.3.4. Determinarea pH-ului**
- 3.3.5. Determinarea simultană a conținutului de C, N, S, O, N**

3.3.6. Determinarea volumului de biogaz obținut

3.3.7. Determinarea concentrației de metan din biogazul obținut

3.3.8. Instalații de laborator pentru determinarea BMP și modul de lucru

3.3.8.1. Instalație de laborator utilizând camera climatică (I-EXP-1)

Testele de fermentație anaerobă din cadrul primului experiment au fost efectuate utilizând instalația I-EXP-1, utilizând cameră climatică.

3.3.8.2. Instalație de laborator pentru teste BMP utilizând baie de apă (I-EXP-2)

Instalația de laborator pentru teste BMP utilizând baie de apă (I-EXP-2) a fost folosită în cadrul activităților experimentale 2-5. Ansamblul experimental este redat în Figura 3.7.



Figura 3.7. Instalație experimentală pentru efectuarea testelor BMP: (1) baie de apă termostată; (2) sticlă de fermentare brună; (3) tub conector din teflon; (4) sac de colectare gaz multi-strat; (5) sistem de agățare (Dima et al., 2020)

3.4. Valorificarea reziduurilor de la procesarea cartofilor prin fermentație anaerobă și influența aditivării substratului cu extracte microalgale de *Chlorella* sp. și *Spirulina* sp. asupra procesului (EXP-1)

3.4.1. Obiective

Obiectivul principal al experimentului a fost de a evalua producția experimentală de biometan a reziduurilor de la procesarea cartofilor, prin teste de fermentație anaerobă în șarjă. De asemenea, s-a avut în vedere determinarea potențialului teoretic de biometan și a biodegradabilității substratului. Totodată, s-a investigat co-fermentația deșeurilor de cartofi cu extracte microalgale de *Chlorella* sp. și *Spirulina* sp. și efectul pe care cele două microalge îl exercită asupra producției de biogaz.

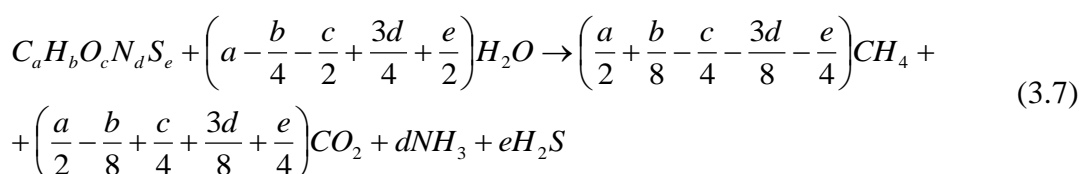
3.4.2. Modul de lucru

3.4.2.1. Prepararea amestecului de fermentație și efectuarea testelor BMP

În experiment s-au folosit ca substrat de fermentație reziduuri de cartofi (PW), constând din *cca.* 70% coajă și 30% pulpă de cartof. Durata totală a testelor de fermentare a fost de 21 de zile, aceasta fiind observată ca suficientă pentru o fermentație anaerobă adecvată a substratului.

3.4.2.2. Determinarea potențialului teoretic de biometan (TBMP)

Potențialul teoretic de biometan al materialului, *TBMP* (mL/g VS), poate fi estimat folosind Ecuatiile (3.7) și (3.8) (Achinas și Everink, 2016; Boyle, 1976; Buswell și Muller, 1952; Deublein și Steinhauser, 2008; Feng et al., 2013; Herout et al., 2011; Nguyen et al., 2019).



$$TBMP = \frac{1000V_m \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right)}{M_{C_aH_bO_cN_dS_e}} \quad (3.8)$$

3.4.2.3. Modelare cinetică

Modelele Cone și Gompertz modificat sunt utilizate pe scară largă pentru a prezice dinamica producției de biometan (Feng et al., 2013; Nguyen et al., 2019; Hassan et al., 2017; Yu et al., 2019). Acestea sunt descrise de Ecuațiile (3.11) și (3.12).

$$Y_M(t) = \frac{Y_{M,m}}{1 + (kt)^{-n}} \quad (3.11)$$

$$Y_M(t) = Y_{M,m} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{r_m \exp(1)}{Y_{M,m}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.12)$$

3.4.3. Rezultate și discuții

3.4.3.1. Caracteristicile deșeurilor de cartof

Rezultatele analizelor fizico-chimice ale deșeurilor de cartofi sunt prezentate în Tabelul 3.1.

3.4.3.2. Potențialul teoretic de biometan

Indicii a , b , c și d din formula chimică $C_aH_bO_cN_d$ au fost determinați pe baza datelor centralizate în Tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Determinarea indicilor din formula chimică $C_aH_bO_cN_d$ pe baza analizei elementale

Elementul i	c_i (%)	x_i (g/g)	M_i (g/mol)	$R_i = x_i/M_i$ (mol/g)	R_i/R_N	
C	42,27	0,423	12,0107	0,03519	a	36,51
H	6,22	0,062	1,00784	0,06172	b	64,03
O	50,16	0,502	15,999	0,03135	c	32,53
N	1,35	0,014	14,0067	0,00096	d	1

3.4.3.3. Producțiile experimentale de biogaz și de biometan

Valorile $Y_{M,exp}(t)$ sunt redată în Figura 3.9. Datele prezentate indică faptul că proba de deșeuri de cartof fără adaos de microalge a generat volume cumulative de biogaz mai mici, dar producții cumulative de metan semnificativ mai mari comparativ cu probele de cartof cu adaos de extracte de microalge. Rezultatele au relevat un efect inhibitor al microalgelor asupra metanogenezei reziduurilor de cartof.

3.4.3.4. Biodegradabilitatea la metan

Biodegradabilitatea deșeurilor de cartofi, estimată în funcție de $Y_{M,m,exp} = EBMP = 148,24 \text{ mL/g VS}$ și $TBMP = 383 \text{ mL/g VS}$, folosind Ecuația (3.10) a fost de 38,7%, indicând faptul că procesele biochimice s-au confruntat cu unele influențe inhibitorii.

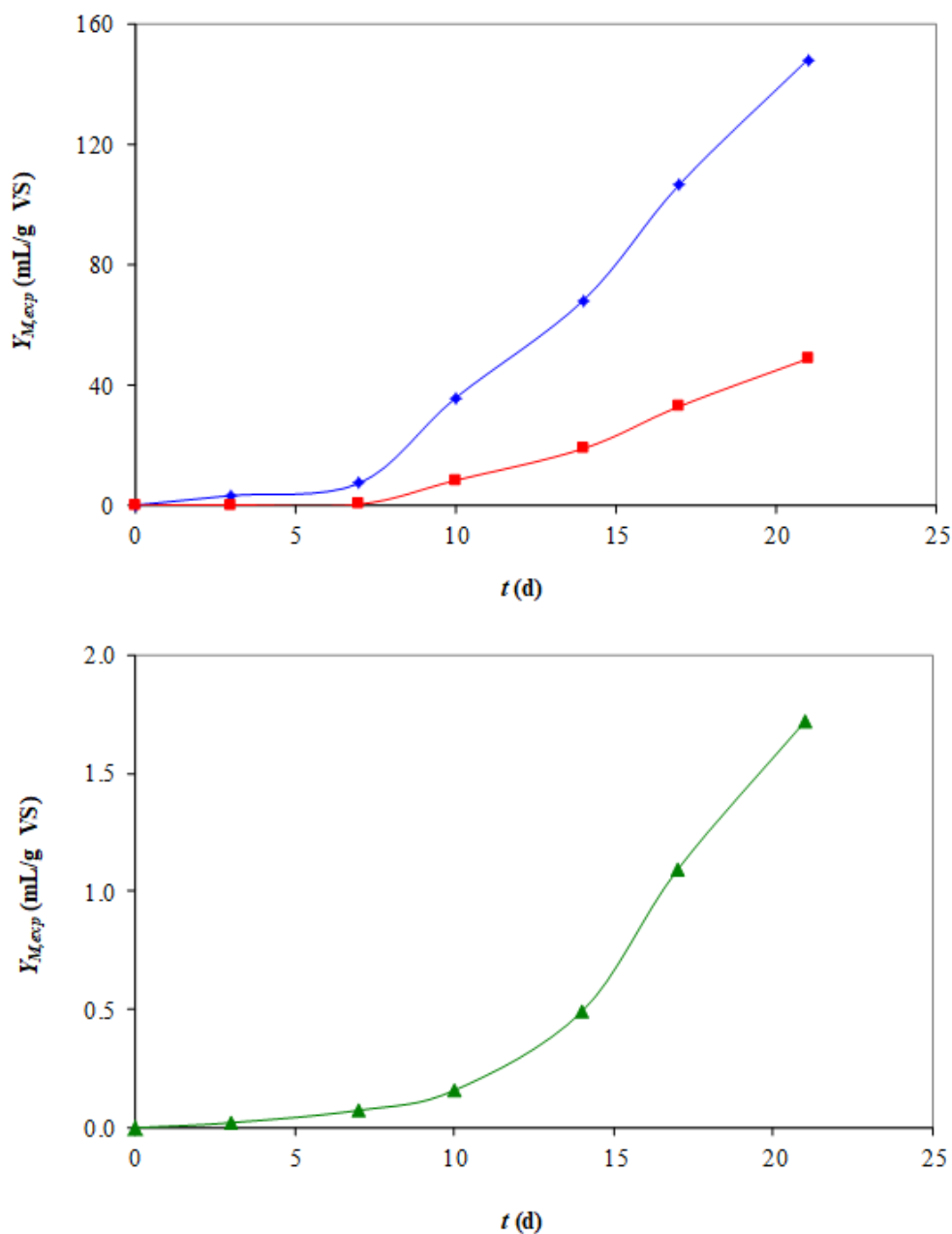


Figura 3.9. Variația în timp a producției experimentale cumulative de metan pentru PW (\diamond) și PW aditivate cu extracte de *Chlorella* sp. (\blacksquare) și *Spirulina* sp. (\blacktriangle)

3.4.3.5. Modelare cinetică

Valorile parametrilor caracteristici modelelor Cone (Ecuția (3.11)) și Gompertz modificat (Ecuția (3.12)), estimate pe baza rezultatelor experimentale utilizând programul auxiliar Solver (Microsoft Excel) și a rădăcinii (pătrate a) erorii pătrate medii (RMSE) pentru substraturile supuse fermentării anaerobe sunt centralizate în Tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Parametri caracteristici ai modelelor cinetice

Model	Substrat	PW	PW și extract de <i>Chlorella</i> sp.	PW și extract de <i>Spirulina</i> sp.
	Parameteru			
Cone	$Y_{M,m}$ (mL/g VS)	277,15	80,03	2,63
	k (d ⁻¹)	0,050	0,053	0,054
	n	2,98	3,83	4,93
	RMSE (mL/g VS)	2,76	0,90	0,03
Gompertz modificat	$Y_{M,m}$ (mL/g VS)	245,83	83,75	3,28
	r_m (mL/g VS/d)	11,64	4,31	0,18
	λ (d)	7,89	9,48	11,09
	RMSE (mL/g VS)	2,78	0,90	0,04

3.4.4. Concluzii

Prezentul studiu a vizat evaluarea potențialului teoretic și experimental de biometan al reziduurilor de la procesarea cartofului, precum și studierea efectului aditivării substratului cu extracte microalgale de *Chlorella* sp. și *Spirulina* sp. asupra procesului de fermentație anaerobă a deșeurilor de cartofi. După 21 de zile de fermentare, s-a obținut o producție cumulativă de metan de 148,24 mL/g VS din deșeurile de cartofi inoculate cu gunoi de grajd fără extract de microalge, în timp ce din substraturile aditivate cu *Chlorella* sp. și *Spirulina* sp. s-au obținut producții mai mici, *i.e.*, 48,65 mL/g VS și 1,72 mL/g VS. Efectul inhibitor al extractelor de microalge asupra producției de metan se datorează probabil compușilor stabilizatori din compoziția extractului, precum și unui posibil efect toxic al amoniacului generat în exces de extractul bogat în azot. Biodegradabilitatea deșeurilor de cartofi a fost de 38,7%. Dinamica producției cumulative de metan a fost prezisă cu precizie de modelele Cone și Gompertz modificat iar rezultatele simulate cu cele 2 modele au fost aproape identice. Ambele modele cinetice ar putea fi utilizate pentru a proiecta, controla și optimiza procesul de fermentație anaerobă.

3.5. Creșterea producției de biogaz a unor materiale reziduale prin optimizarea proporției substraturilor și prin adăugarea de microalge (EXP-2)

3.5.1. Obiective

Experimentele de co-fermentație au avut ca scop identificarea compoziției optime a unui amestec complex, format din mai multe tipuri de biomasă reziduală. De asemenea, s-a urmărit determinarea influenței adăugării a 5% biomasă microalgală asupra fermentabilității substratului.

3.5.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru

În acest experiment au fost utilizate mai multe tipuri de reziduuri agroindustriale la pregătirea substraturilor supuse fermentației anaerobe. Substraturile de fermentație au fost furnizate de INCDCSZ Brașov și au constat din: deșeuri de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW), reziduuri de cartofi (PW), porumb de siloz (CS), gunoi de grajd (CD) și gunoi de pasăre (CM). Pulberea uscată de biomasă microalgală a fost furnizată de INCDCP-ICECHIM București.

Compoziția substratului pentru fiecare test este specificată în Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Compoziția substratului de fermentație pentru testele BMP

Test nr.	Compoziția substratului					Caracteristicile substratului			Aditiv
	BW (%)	PW (%)	CS (%)	CD (%)	CM (%)	TS (g/L)	VS (g/L)	C/N	Biomasă microalgală (%)
1	10	10	30	20	20	99,99	83,72	24,90	-
1A	10	10	30	20	20	99,99	83,72	24,90	5
2	10	20	10	40	20	100,08	81,49	24,31	-
2A	10	20	10	40	20	100,08	81,49	24,31	5
3	10	10	20	30	30	100,13	79,05	22,92	-
3A	10	10	20	30	30	100,13	79,05	22,92	5
4	5	10	20	40	25	99,86	78,99	21,57	-
4A	5	10	20	40	25	99,86	78,99	21,57	5

3.5.3. Rezultate și discuții

Variațiile în timp, t (d), ale volumului experimental cumulativ de biogaz, $V_{B,exp}$ (mL/g VS), și ale producției experimentale cumulative de metan, $Y_{M,exp}$ (mL/g VS) pentru cele 4

amestecuri de probe preparate pentru co-fermentație anaerobă, reprezentând un total de 8 probe cu și fără adăugarea de biomasă microalgală, sunt prezentate în Figurile 3.12. și 3.13.

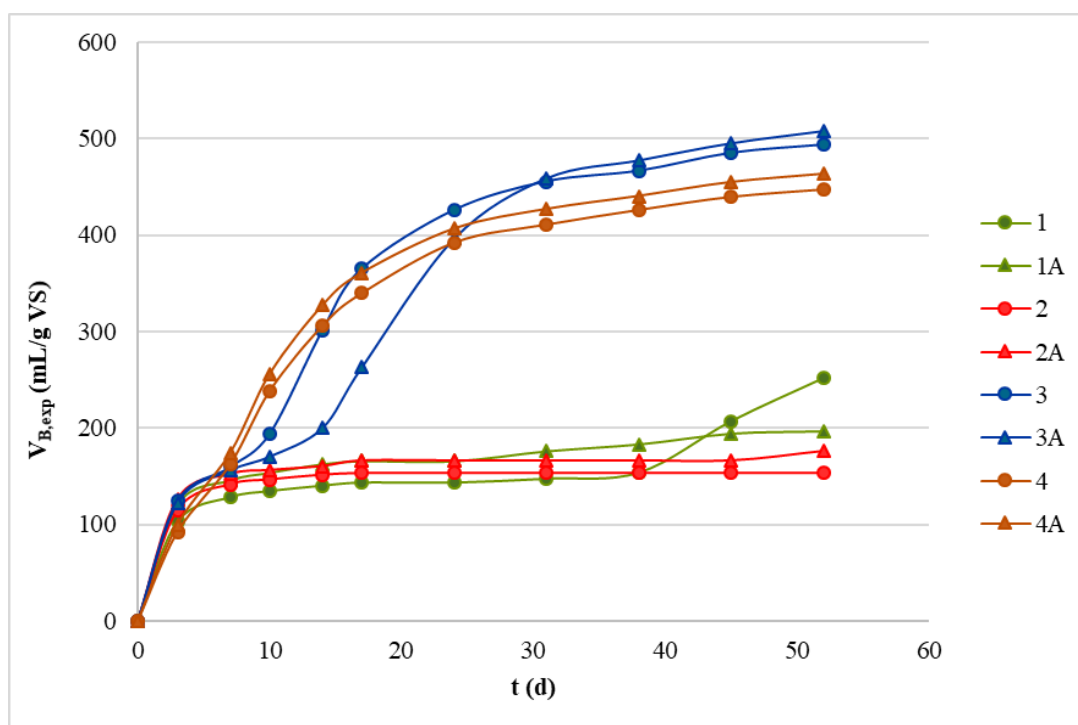


Figura 3.12. Volumul experimental cumulativ de biogaz (● probă neaditivată; ▲ probă aditivată)

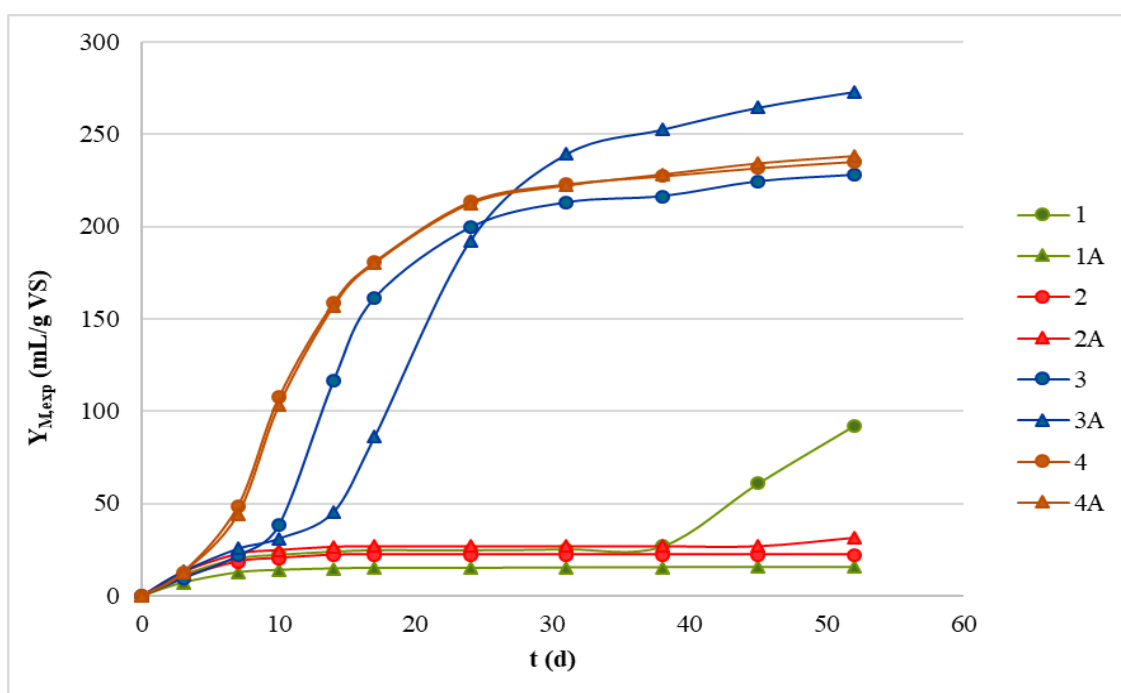


Figura 3.13. Producția experimentală cumulativă de metan (● probă neaditivată; ▲ probă aditivată)

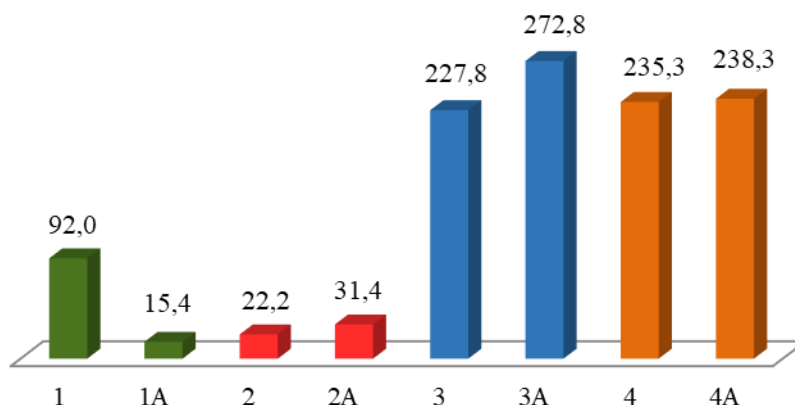


Figura 3.14. Potențialul de biometan (EBMP) al celor 8 probe (mL CH₄/g VS)

Figura 3.14. prezintă potențialul experimental de biometan (EBMP) al celor 8 probe, exprimat în mL CH₄/g VS, echivalent cu producția experimentală maximă (finală) de metan ($Y_{M,m,exp}$).

Cea mai mare valoare a EBMP, de 272,8 mL CH₄/g VS, a fost obținută pentru eșantionul 3A format din BW, PW, CS, CD, CM în raport 1: 1: 2: 3: 3, aditivat cu 5% biomasă microalgă, în timp ce cea mai mică valoare a EBMP, de 15,4 mL CH₄/g VS, a fost obținută pentru proba 1A constând din BW, PW, CS, CD, CM în raport 1: 1: 3: 2: 2, aditivat cu 5% biomasă microalgă. Este evident că natura materiilor prime din fermentator și prezența micronutrienților sunt factori esențiali în atingerea unui mediu de fermentație favorabil, implicit pentru producția de biogaz și biometan.

Diferențele semnificative observate în concentrațiile de biometan din biogaz pentru amestecurile selectate testate indică în mod clar importanța ridicată a interacțiunilor chimice și microbiene care sunt influențate de compoziția specifică a substratului.

3.5.4. Concluzii

Rezultatele experimentale au dovedit că raportul dintre diferitele materiale utilizate este un factor important în crearea unui echilibru optim de nutrienți pentru a facilita activitatea metanogenilor; volumul de biogaz și concentrația de biometan au fost influențate semnificativ de calitatea substratului de fermentație, în special de raportul de amestecare a deșeurilor organice. De asemenea, experimentele au evidențiat că, în general, biomasa microalgă a îmbunătățit în mică măsură producția de biogaz a amestecurilor de substrat.

3.6. Optimizarea compoziției substratului în co-fermentația anaerobă a amestecurilor ternare de reziduuri agro-industriale utilizând planul factorial Central Composite (EXP-3)

3.6.1. Obiective

Scopul experimentului EXP-3 a fost studiul procesului AcoD folosind ca substraturi diferite amestecuri ternare de deșeuri agricole, respectiv deșeuri de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW), gunoi de grajd (CD) și gunoi de pasăre (PM). De asemenea, s-a investigat posibilitatea de optimizare a procesului folosind funcția de dezirabilitate combinată cu metodologia suprafeței de răspuns (RSM), utilizând ca factori de proces, fracția de masă a CD în amestecul de gunoi animal și raportul C/N al amestecului ternar de deșeuri, conform unui plan factorial de tip Central Composite.

3.6.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru

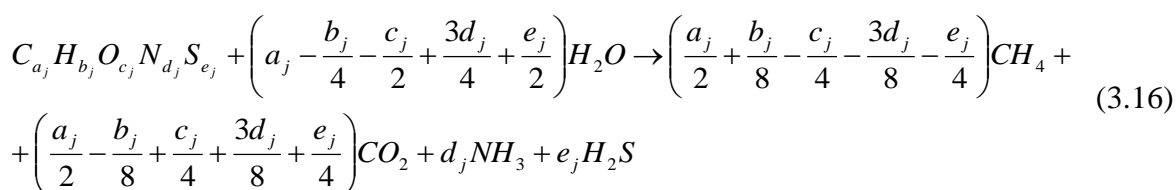
Deșeurile organice proaspete (BW, CD și PM) au fost furnizate de către INCDCSZ Brașov (România). Toate probele experimentale au fost efectuate în triplicat timp de 30 d, până când producția de biogaz a scăzut substanțial sau a încetat.

3.6.2.1. Planul experimental, analiza statistică și optimizarea procesului

Potrivit modelului CCD care implică 2 factori de proces și 4 puncte centrale, au fost efectuate simultan 12 testări experimentale. Nivelurile factorilor naturali și adimensionali pentru fiecare test experimental sunt afișate în Tabelul 3.7.

3.6.2.2. Potențialul teoretic de biometan și biodegradabilitatea substraturilor

Potențialul teoretic de biometan al substratului j (BW, CD și PM), $TBMP_j$ (mL/g VS), a fost determinat pe baza Ecuțiilor (3.16) și (3.17). Biodegradabilitatea la metan a substratului j , BD_j (%), a fost calculată folosind Ecuția (3.18), în care $EBMP_j$ (mL/g VS) este BMP experimental al substratului j .



$$TBMP_j = \frac{1000V_M \left(\frac{a_j}{2} + \frac{b_j}{8} - \frac{c_j}{4} - \frac{3d_j}{8} - \frac{e_j}{4} \right)}{a_j M_C + b_j M_H + c_j M_O + d_j M_N + e_j M_S} \quad (3.17)$$

$$BD_j = 100 \frac{EBMP_j}{TBMP_j} \quad (3.18)$$

3.6.3. Rezultate și discuții

3.6.3.1. Caracteristicile substraturilor și ale inoculului

Rezultatele analizei fizico-chimice a deșeurilor agricole utilizate și a inoculului sunt specificate în Tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Caracteristicile reziduurilor de rădăcină de sfeclă de zahăr (BW), gunoi de grajd (CD), gunoi de pasăre (PM) și ale inoculului

Parametru	BW	CD	PM	Inocul
TS (%)	54,20	16,0	36,6	8,54
VS (% din TS)	96,30	82,9	54,0	53,75
C (% din TS)	41,90	41,6	24,4	-
H (% din TS)	6,44	5,07	3,01	-
O (% din TS)	50,90	51,2	69,2	-
N (% din TS)	0,73	2,14	2,87	-
S (% din TS)	0	0	0,53	-
Raport C/N	57,5	19,4	8,49	-

3.6.3.2. Cinetica experimentală și simulată a procesului de AcoD

Variația în timp a valorilor experimentale și simulate ale producției cumulative de metan, la diferite niveluri ale factorilor de proces, este prezentată în Figura 3.15.

$$Y_M(t) = Y_{M,\infty} [1 - \exp(-kt)] \quad (3.19)$$

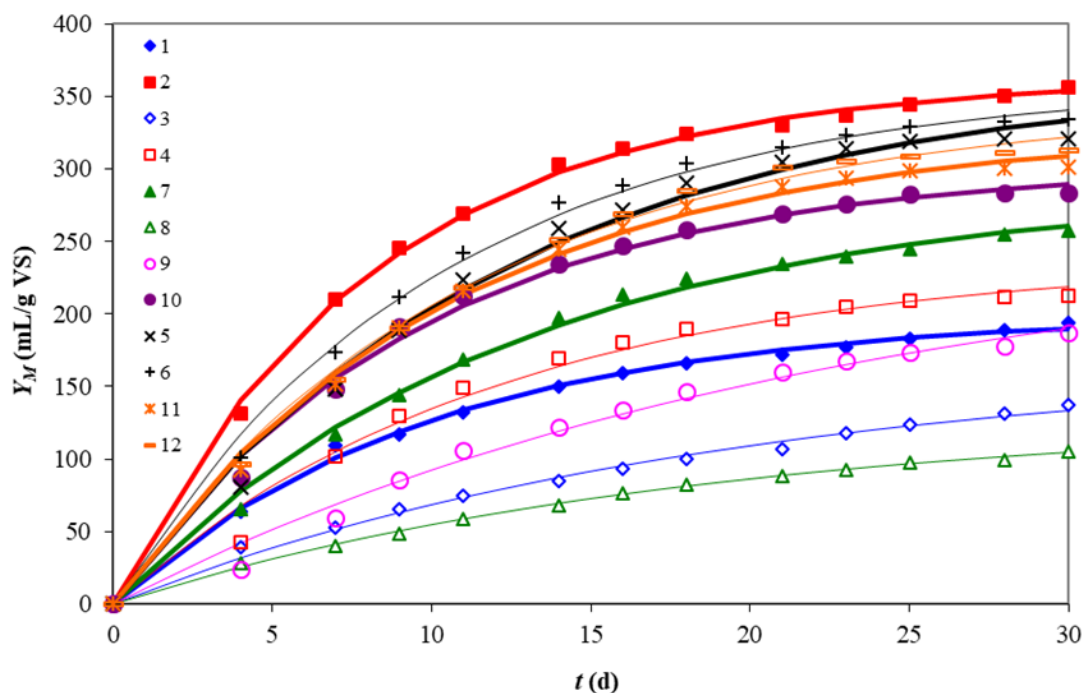


Figura 3.15. Variația în timp a producției cumulative de metan (simboluri: rezultate experimentale, linii: date simulate cu modelul de viteză de ordin întâi [Ecuția (3.19)])

3.6.3.3. Modele statistice

Coeficienții de regresie (β_0 , β_1 , β_2 , β_{12} , β_{11} și β_{22}) ai modelul statistic exprimat de Ecuția (3.20) au fost evaluați (utilizând software-ul STATISTICA 10) pe baza valorilor experimentale ale producției maxime de metan ($Y_{M,m,exp}$), obținute după 30 de zile de AcoD.

$$Y_{M,m} = 317,374 - 51,872X_1 + 46,696X_2 - 63,938X_1^2 - 36,934X_2^2 - 21,698X_1X_2 \quad (3.20)$$

Efectele factorilor adimensionali ai procesului (X_1 și X_2) asupra producției maxime de metan ($Y_{M,m}$), calculată cu Ecuția (3.20), sunt prezentate în diagrama 3D a suprafeței de răspuns și în diagrama 2D a proiecției suprafeței de răspuns (Figura 3.16). Diagrama 2D indică cele mai ridicate niveluri ale producției $Y_{M,m}$ pentru X_1 între $-0,9$ și $-0,1$ și pentru X_2 între $0,3$ și $1,3$, corespunzând următoarelor domenii ale factorilor: $\omega = 0,275 - 0,475$ și $R = 23,80 - 29,80$.

Valorile optime ale factorilor adimensionali pentru maximizarea răspunsului $Y_{M,m}$ sunt $X_1 = -0,707$ ($\omega = 0,323$) și $X_2 = 0,707$ ($R = 26,24$). În aceste condiții optime, răspunsul procesului este $Y_{M,m,opt} = 347,48$ mL/g VS și funcția de dezirabilitate este $d(Y_{M,m,opt}) = 0,966$.

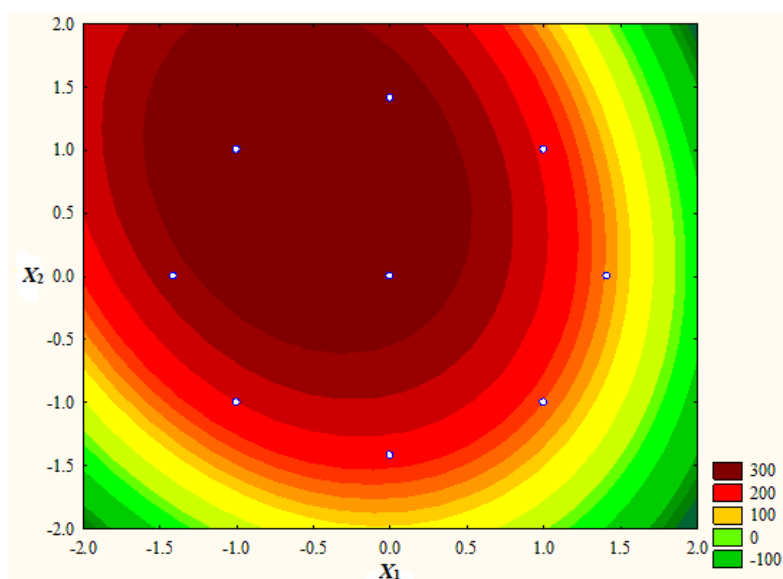
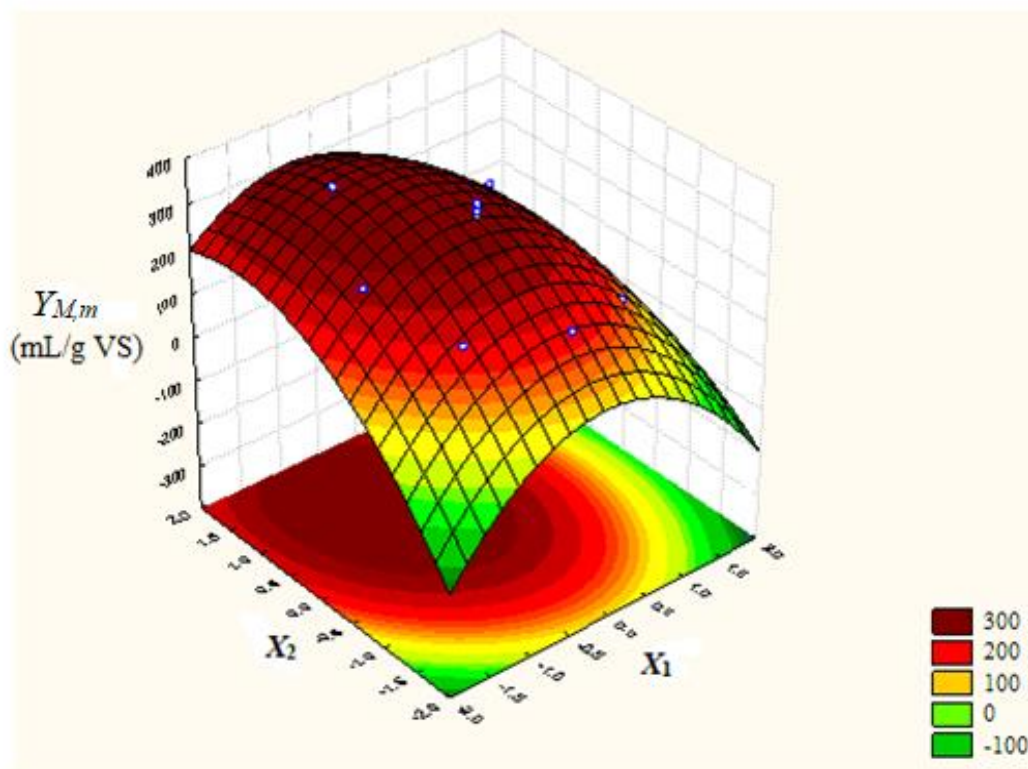


Figura 3.16. Reprezentarea 3D și 2D a producției maxime de metan în funcție de factorii adimensionali ai procesului [Ecuția (3.20)]

3.6.3.4. Potențialul teoretic de biometan și biodegradabilitatea substraturilor

Valorile constantelor a_j , b_j , c_j , d_j și e_j din Ecuția (3.17) au fost estimate pe baza procedurii descrise de Dima et al. (2019) și înregistrate în Tabelul 3.12.

Tabelul 3.12. Constantele din Ecuația (3.17), potențialul teoretic și experimental de biometan și biodegradabilitatea substratului j

Substrat j	a_j	b_j	c_j	d_j	e_j	$TBMP_j$ (mL/g VS)	$EBMP_j$ (mL/g VS)	BD_j (%)
BW	67,00	122,60	61,03	1,00	0	387,50	306,26	79,03
CD	22,66	32,93	20,95	1,00	0	336,64	252,27	74,94
PM	122,76	180,69	261,75	12,40	1,00	50,45	31,84	63,11

3.6.3.5. Efectele sinergice și antagoniste ale *AcoD*

Potențialul experimental de biometan al unui amestec de substraturi j , $WEBMP$ (mL/g VS), a fost calculat utilizând Ecuația (3.25) (Labatut et al., 2011; Li et al., 2013), unde m_j (g VS) reprezintă masa de solide volatile a substratului j în amestec și $EBMP_j = Y_{M,m,exp,j}$ (mL/g VS).

$$WEBMP = \frac{\sum_{j=1}^3 m_j EBMP_j}{\sum_{j=1}^3 m_j} \quad (3.25)$$

În toate experimentele în care s-au observat efecte sinergice, (testele 1, 2, 5-7, 9 - 13), fracția de masă a CD în amestecul ternar proaspăt a fost relativ scăzută (0,087 - 0,348).

3.6.4. Concluzii

S-au obținut valori ale producției experimentale maxime (finale) de metan ($Y_{M,m,exp}$) în intervalul 105,32 - 356,10 mL/g VS. Cinetica procesului a fost simulată folosind un model de viteză de ordin întâi. Valori mai mari ale vitezei procesului, evaluată prin constanta de viteză ($k = 0,044 - 0,123 \text{ d}^{-1}$), s-au obținut pentru niveluri mai mici ale fracției masice ω și niveluri mai ridicate ale raportului R . RSM a fost utilizată pentru a stabili efectele factorilor asupra performanței procesului, evaluată ca producție finală de metan ($Y_{M,m}$) și pentru optimizarea procesului. Performanța maximă, în condițiile experimentale considerate în CCD, respectiv $Y_{M,m,opt} = 347,48 \text{ mL/g VS}$, a fost calculată pentru $\omega = 0,323$ și $R = 26,24$. În aceste condiții optime s-a obținut $Y_{M,m,exp,opt} = 358,45 \pm 33,40 \text{ mL/g VS}$ și s-a observat un puternic efect sinergic (o îmbunătățire a randamentului de metan cu 41,2%) față de BMP experimental al amestecului ternar de deșuri ($WEBMP$). Rezultatele obținute sugerează că tratarea prin co-fermentația anaerobă a deșeurilor de rădăcină de sfeclă de zahăr cu gunoi de grajd și de pasăre la $\omega = 0,275 - 0,475$ și $R = 23,80 - 29,80$ este o opțiune adecvată pentru obținerea unei producții crescute de metan.

3.7. Influența iradierii cu raze gama asupra producției de biometan din șrot de floarea-soarelui (EXP-4)

3.7.1. Obiective

În cadrul EXP-4 s-a investigat posibilitatea de utilizare a șrotului de floarea-soarelui (SSC), care este un reziduu agroindustrial abundent în România, pentru obținerea de biometan prin fermentație anaerobă în regim mezofil. Scopul experimentului a fost de a determina producția de biometan a SSC și de a studia efectul iradierii cu raze γ (doza de iradiere de 50 - 150 kGy) asupra fermentabilității substratului, plecând de la premisa că iradierea poate afecta structurile lignocelulozice greu degradabile din coaja semințelor de floarea-soarelui. Modelele cinetice Cone și Gompertz modificat au fost utilizate pentru a calcula performanțele procesului de fermentație anaerobă a substraturilor pretratate și netratate cu raze γ .

3.7.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru

Substratul utilizat în procesul de fermentație a fost SSC procurat de la un fermier local din județul Prahova.

Expunerea probei de SSC la raze γ a fost efectuată într-un iradiator de laborator ObServo Sanguis (Institutul de Izotopi, Budapesta) echipat cu o sursă de ^{60}Co și suport rotativ pentru iradiere omogenă. Pentru testele BMP a fost utilizată o instalație experimentală la scară de laborator (cf. pct. 3.3.8 b). Toate testele BMP au durat 74 de zile, după această perioadă producția zilnică de biogaz scăzând la mai puțin de 2% din volumul cumulativ de gaz.

3.7.3. Rezultate și discuții

3.7.3.1. Producția experimentală de biogaz și biometan

Dinamica producției experimentale cumulative de biogaz (B) și de biometan (M), $Y_{B,exp}(t)$ și $Y_{M,exp}(t)$, în care t (d) este timpul de fermentație, sunt prezentate în Figurile 3.20 și 3.21.

3.7.3.2. Modelare cinetică

Modelele Cone și Gompertz modificat [Ecuțiile (3.26) și (3.27)], au fost aplicate pentru simularea dinamicii producției de biogaz $Y_B(t)$ și respectiv de biometan, $Y_M(t)$. În mod analog, se pot obține ecuațiile aplicate pentru simularea dinamicii producției de biometan.

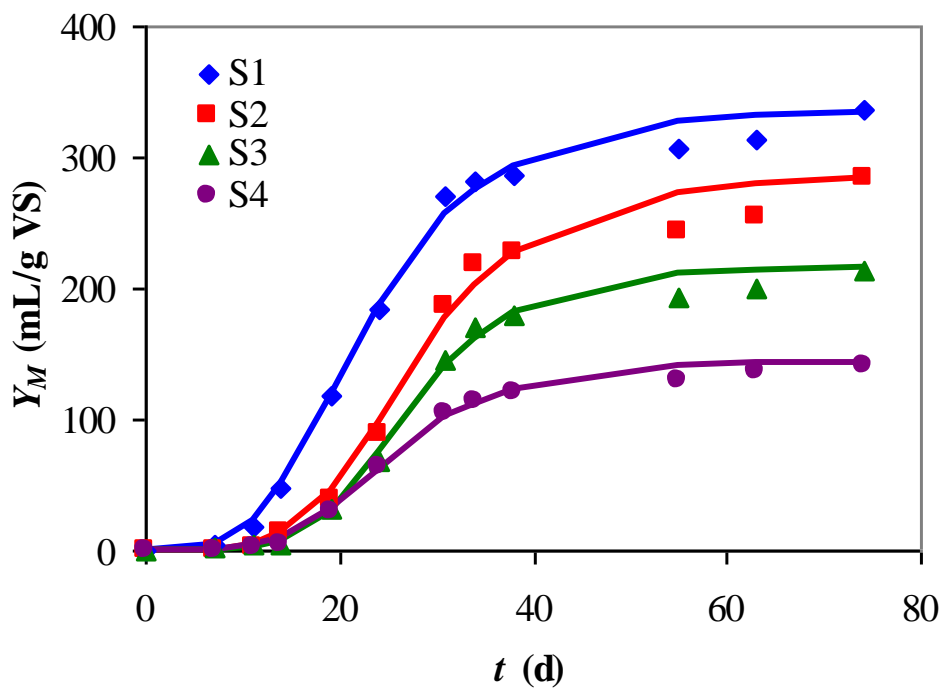
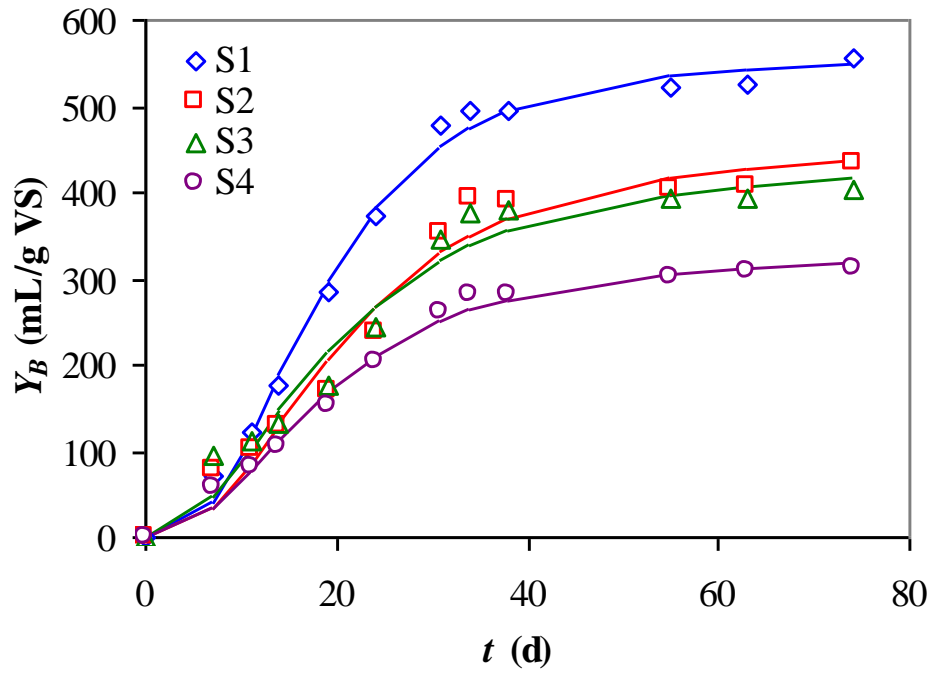


Figura 3.25. Variația în timp a producțiilor de biogaz și de biometan pentru substratul netreatat (S1) și pretreatat (S2 - S4) (simboluri: date experimentale, linii: date simulate cu modelul Cone)

$$Y_B(t) = \frac{Y_{B,\infty}}{1 + (k_B t)^{-n_B}} \quad (3.26)$$

$$Y_B(t) = Y_{B,m} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{r_B \exp(1)}{Y_{B,m}} (\lambda_B - t) + 1 \right] \right\} \quad (3.27)$$

Dinamicile producției (experimentale și simulate) de biometan sunt reprezentate în Figura 3.25. Iradierea cu raze γ a avut un efect negativ semnificativ asupra biometanizării SSC, crescând perioada de întârziere a producției de metan.

Deși scopul pretratării prin iradiere a fost de a scinda legăturile de hidrogen intermoleculare din materia primă și de a oferi un acces facilitat al microbiotei pentru atacul substratului, se pare că au existat unele interacțiuni neprevăzute care au împiedicat fermentația anaerobă a substratului pretratată (Kassim et al., 2016).

3.7.4. Concluzii

Rezultatele indică faptul că, pe lângă opțiunile sale actuale de recuperare, SSC poate fi, de asemenea, un substrat promițător pentru producerea de biometan prin fermentație anaerobă. Valorile producțiilor maxime (finale) experimentale de biogaz și biometan, $Y_{B,m,exp}$ și $Y_{M,m,exp}$, obținute după 74 d în testele de fermentație anaerobă în sarjă și regim mezofil, folosind substrat vegetal de SSC netratat (S1), au fost de 557,2 mL/g VS și respectiv de 336,5 mL/g VS, indicând o producție relativ ridicată de gaze combustibile în comparație cu alte substraturi de deșeuri agricole. Pretratarea SSC utilizând doze de iradiere cu raze γ (D) de 50 kGy (S2), 100 kGy (S3) și 150 kGy (S4) a perturbat activitatea metanogenă a amestecului de fermentație și a scăzut viteza procesului în comparație cu proba netratată. Producțiile de biogaz și biometan au scăzut liniar cu creșterea dozei de iradiere. Supra-acidificarea suspensiei de fermentație și apariția unor reacții de reticulare competitive în mediul de fermentație ar putea fi responsabile pentru performanța slabă a pretratării prin iradiere.

Modelele cinetice Cone și Gompertz modificat au fost folosite pentru a simula dinamica producției de biogaz și de biometan, rezultate obținute fiind similare..

3.8. Evaluarea potențialului de biometan al șrotului de floarea-soarelui îmbogățit cu enzime (EXP-5)

3.8.1. Obiective

În acest experiment s-a urmărit determinarea potențialului de biometan al șrotului din semințe de floarea-soarelui (SSC) prin fermentația anaerobă în șarjă, în regim mezofil, și evaluarea oportunității de utilizare a SSC ca substrat pentru producerea de biogaz. De asemenea, s-a investigat influența pretratării enzimatică asupra producției de biometan, folosind enzime α -amilazice pure și proteinază K, care au potențialul de a cataliza procesele biologice, incluzând fermentația anaerobă (Li et al., 2011).

3.8.2. Caracterizarea materiilor prime și modul de lucru

Substratul utilizat pentru acest studiu a fost SSC, furnizat de un fermier din județul Prahova (România). În studiu au fost utilizate enzime pure, de grad analitic, respectiv α -amilază (Fluka, Elveția) și proteinază K (Merck, Germania).

Testele BMP au fost efectuate în șarjă, la temperatura mezofilă ($37 \pm 0,5$ °C), conform metodei standard VDI 4630 (VDI 4630, 2016). Timpul total de fermentație a fost de 74 d.

3.8.3. Rezultate și discuții

3.8.3.1. Caracterizarea fizico-chimică a substratului

Rezultatele analizei fizico-chimice pentru șrotul din semințe de floarea-soarelui și inocul sunt specificate în Tabelul 3.13.

3.8.3.2. Producții experimentale și simulate de biogaz și biometan

Variația în timp a producțiilor experimentale și calculate de biogaz/metan pentru ambele substraturi, $Y_B(t)$ și respectiv $Y_M(t)$ (mL/g VS), sunt reprezentate grafic în Figura 3.27, unde simbolurile indică datele experimentale, iar liniile indică datele simulate folosind modelul Cone.

Valorile BMP experimentale ale S1 și S5 au fost de aproximativ 351 mL/g VS și, respectiv, 381 mL/g VS.

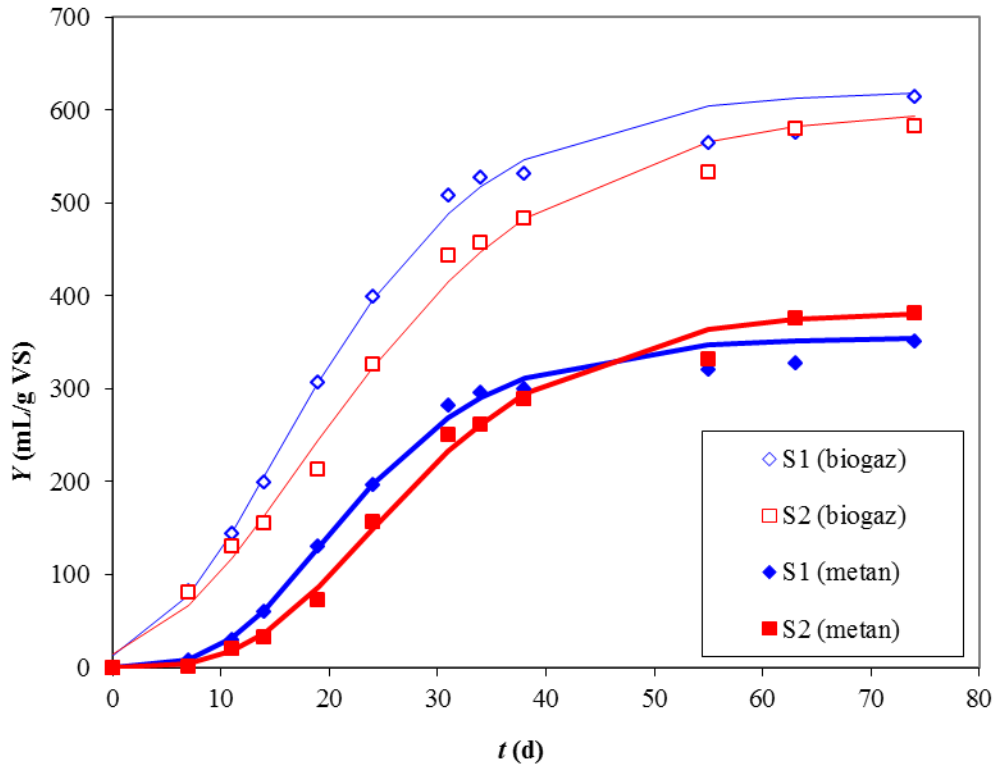


Figura 3.27. Variația în timp a producției de biogaz și metan [simboluri: date experimentale, linii: date calculate cu modelul Cone (Ecuția 3.30)]

Cinetica degradării anaerobe, estimată cu modelul Cone, este prezentată în Figura 3.27.

Modelul Cone (Achinas et al., 2019; Dima et al., 2019) se exprimă prin Ecuția (3.30).

$$Y(t) = \frac{Y_{\infty}}{1 + (kt)^{-n}} \quad (3.30)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N_{\text{exp}}} [Y(t_j) - Y_{\text{exp}}(t_j)]^2}{N_{\text{exp}}}} \quad (3.31)$$

$$CV = \frac{RMSE}{Y_{\text{exp}, \text{mm}}} \times 100 \quad (3.32)$$

3.8.3.3. Procentul de metan în biogaz

Variația în timp a procentului de metan în biogazul rezultat în testele de fermentație anaerobă, $c_{M,t}(t)$, este reprezentată în Figura 3.28.

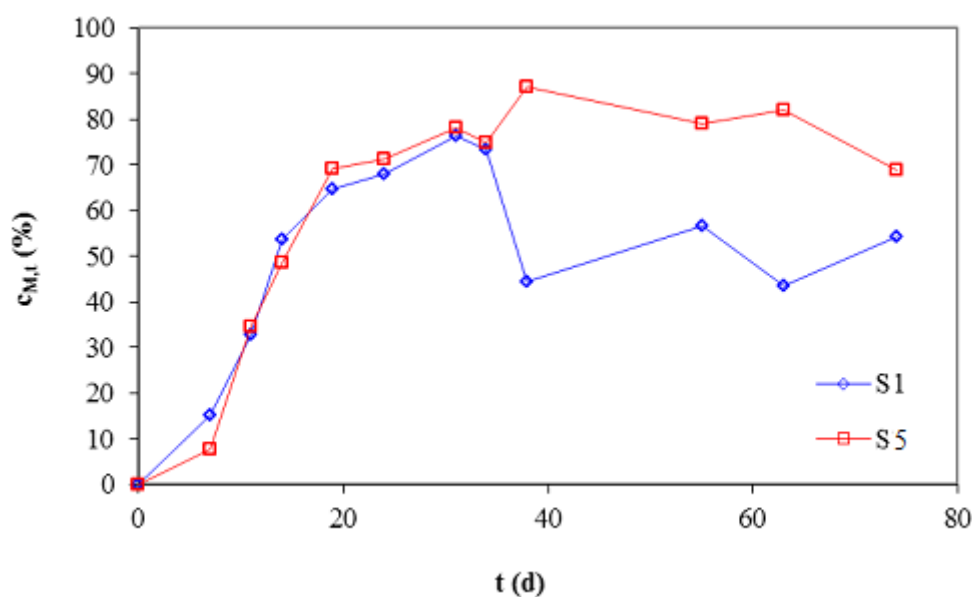


Figura 3.28. Variația în timp a procentului de metan în biogaz $c_{M,t}$

Creșterea ușoară a producției de metan a S5, corelată cu o valoare BMP mai mare pentru proba de SSC îmbogățită cu enzime, ar putea fi asociată cu o biodegradabilitate mai bună a substratului după expunerea enzimatică. Concentrația medie de metan din biogaz pe toată durata fermentației a fost de 57,2% pentru S1 și 65,5% pentru S5.

3.8.4. Concluzii

Rezultatele testelor de determinare a potențialului de biometan sugerează că șrotul din semințe de floarea-soarelui (SSC) este un substrat adecvat pentru AD, obținându-se o producție de metan de 351 mL/g VS pentru o durată de 74 de zile de fermentație anaerobă. Adăugarea de 1% α -amilază și 1% proteinază K la substratul de SSC (procent masic) a determinat o creștere a potențialului de biometan global cu aproximativ 8,5% comparativ cu matorul, în pofida faptului că s-a observat o ușoară inhibare în primele zile de fermentație. Cinetica degradării anaerobe a fost evaluată utilizând modelul cinetic Cone. Valorile constantei de viteză pentru substratul S1 (SSC neaditivat) au fost mai mari comparativ cu S5 (SSC aditivat), indicând o scădere a vitezei medii a procesului în prezența enzimelor. Pe de altă parte, rezultatele sugerează că, deși randamentul de metan al S1 este mai mare comparativ cu S5, din fermentația anaerobă a S5 rezultă un gaz mai concentrat în metan și, prin urmare, mai caloric, care poate necesita o cheltuială mai mică pentru purificare.

CONCLUZII GENERALE

Evaluarea eficienței strategiilor propuse pentru creșterea producției de gaz combustibil în instalațiile de biogaz s-a realizat prin proiectarea unor experimente comparative, în cadrul cărora s-a urmărit determinarea potențialului de biometan al diferitelor substraturi sau amestecuri de materii prime, atât în forma brută (nealterată), cât și în forma modificată. Astfel, s-au efectuat cinci studii experimentale (EXP-1, EXP-2...EXP-5), utilizând diferite substraturi și tehnologii de preparare a substraturilor.

Principalele concluzii ale studiilor efectuate sunt următoarele:

✚ în cadrul EXP-1 s-a evaluat influența aditivării substratului compus din reziduuri de la procesarea cartofilor cu extracte microalgale de *Chlorella* sp. și *Spirulina* sp.; cu toate că proporția mare de azot din compoziția microalgelor sugera echilibrarea amestecului de fermentare și creșterea producției de biogaz, rezultatele au indicat o scădere a cantității de biogaz rezultat, comparativ cu proba martor, utilizând ca substrat reziduurile de cartof neaditivate;

✚ în EXP-2 s-a urmărit creșterea producției de biogaz a unor materiale reziduale prin optimizarea proporției substraturilor și prin adăugarea de microalge; rezultatele experimentale au evidențiat că volumul de biogaz și concentrația în biometan au fost puternic influențate de calitatea substratului de fermentație;

✚ în EXP-3 s-a optimizat producția de biogaz în co-fermentația anaerobă a reziduurilor agro-industriale de sfeclă cu dejecții animale, utilizând planul factorial (CCD); Factorii de proces utilizați la proiectarea experimentului au fost fracția de masă a dejecțiilor de vacă în amestecul de gunoi de grajd ($\omega = 0,146 - 0,854$) și raportul C/N al amestecului de deșeuri ternare ($R = 13,515 - 30,485$), rezultând valori ale producției experimentale maxime de metan de 105,32 - 356,10 mL/g VS. Cinetica procesului a fost simulată folosind un model de viteză de ordinul întâi. Valori mai mari ale vitezei procesului s-au obținut pentru niveluri mai mici ale ω și niveluri mai ridicate ale R . Pentru optimizarea procesului, s-a folosit metodologia suprafeței de răspuns. Performanța maximă a procesului a fost prezisă pentru $\omega = 0,323$ și $R = 26,24$, în aceste condiții optime, observându-se un puternic efect sinergic, respectiv o îmbunătățire a randamentului de metan cu 41,2%. Rezultatele obținute în acest studiu subliniază importanța determinării proporției optime a substraturilor implicate în co-digestia anaerobă, modelarea matematică fiind evidențiată ca strategie potrivită de optimizare a procesului.

✚ în EXP-4, s-a investigat influența pretratării prin iradiere a substratului compus din șrot de floarea-soarelui. Rezultatele indică faptul că șrotul de semințe de floarea-soarelui este un substrat promițător pentru producerea de biometan prin fermentație anaerobă, obținând o producție de biometan de 336,5 mL/g VS, valoare relativ ridicată comparativ cu alte substraturi agricole. Pretratarea prin iradiere, utilizând doze de iradiere cu raze γ de 50, 100 și 150 kGy a perturbat activitatea metanogenă din amestecul de fermentație și a scăzut viteza procesului în comparație cu proba netratată.

✚ în EXP-5, îmbogățirea substratului cu enzime, a condus la rezultate optimiste, adăugarea de 1% α -amilază și 1% proteinază K la substratul de șrot de semințe de floarea-soarelui crescând potențialul de metan cu aproximativ 8,5% comparativ cu martorul, în ciuda faptului că s-a observat o ușoară inhibiție în primele zile de fermentație anaerobă. Rezultatele sugerează, de asemenea, că din fermentația anaerobă a substratului aditivat rezultă un gaz mai concentrat în metan.

✚ comparând rezultatele obținute în toate cele 5 experimente desfășurate, se poate conchide că, în condițiile experimentale descrise, optimizarea producției prin utilizarea planului experimental Central Composite și varierea proporției substraturilor au condus la obținerea celor mai bune rezultate. Utilizarea enzimelor pentru creșterea degradabilității amestecului de fermentare prezintă, de asemenea, un potențial ridicat pentru îmbunătățirea procesului de fermentare anaerobă, în timp ce aditivarea substratului cu microalge s-a arătat ineficientă, iar iradierea cu raze gama este nerecomandată, afectând în mod drastic echilibrul biochimic din biofermentator;

✚ studiul experimental a relevat o serie de avantaje ale utilizării instalației de laborator I-EXP-2 pentru determinarea potențialului de biometan, această instalație eliminând anumite inconveniente ale instalației I-EXP-1.

Având în vedere că rezultatele experimentale deschid unele discuții cu privire la fenomenele care ar putea explica datele obținute, această cercetare evidențiază noi posibilități de analiză și aprofundare a cercetării întreprinse, dar și de abordare a unor activități experimentale complementare, pentru creșterea producției de biogaz. De aceea, s-a considerat tratarea separată a perspectivelor de continuare a cercetării, după cum urmează.

PERSPECTIVE DE CONTINUARE A CERCETĂRII

Lucrarea de față prezintă o serie de cercetări de laborator pentru identificarea unor strategii optime de desfășurare a proceselor fermentative, cu scopul de a promova creșterea profitabilității economice a unităților de biogaz. Rezultatele obținute oferă indicii importante cu privire la posibilitatea de utilizare a diverselor reziduuri agro-industriale pentru obținerea de biometan și asupra impactului pe care calitatea substratului, pretratarea acestuia și modelarea matematică, îl au asupra stabilității procesului, asupra biodegradabilității materialelor investigate sau asupra producției de gaz combustibil.

Datorită modului de planificare și desfășurare a părții practice, lucrarea deschide noi perspective de continuare a cercetării, prin posibilitatea de desfășurare de activități experimentale conexe, precum:

- Evaluarea strategiilor de creștere a producției de biogaz pornind de la mai multe tipuri de substraturi, analizate în condiții experimentale similare;
- Efectuarea unor studii experimentale care să implice diferite concentrații de biomasă microalgală/ enzime ca aditivi de fermentare;
- Confirmarea efectului general al iradierii cu raze gama asupra proceselor fermentative, prin folosirea altor tipuri de substraturi;
- Studiarea altor strategii inovative de pretratare și creștere a producției de biometan;
- Extinderea posibilităților de analiză fizico-chimică și biologică pentru descrierea amănunțită a mediului de fermentare, precum și a fazelor intermediare ale procesului;
- Desfășurarea de experimente de fermentare anaerobă în instalații continue și optimizarea acestora cu ajutorul modelării matematice;

Domeniul biogazului este vast, oferind posibilitatea unei multitudini de abordări originale. Continuarea cercetării proceselor de fermentație anaerobă în România poate oferi oportunitatea de creștere a numărului de specialiști în domeniu, a interesului acordat biogazului de către structurile legislative și a notorietății pe plan internațional. Toate acestea conduc la conștientizarea potențialului crescut al implementării tehnologiilor de biogaz în țara noastră, și respectiv, la atragerea de fonduri și investiții, reprezentând o modalitate de susținere pe plan local a tehnologiilor fiabile de producere a energiei regenerabile și de gestionare durabilă a deșeurilor organice, cu importante beneficii de ordin social, energetic și de mediu.

CONTRIBUȚII PERSONALE

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele obținute în cadrul cercetărilor efectuate au fost prezentate comunității științifice prin publicații în reviste de specialitate (articole și capitole carte), brevete, prezentări orale și tip poster.

Articole științifice

1. **Andreea D. Dima**, Oana C. Pârvulescu, Carmen Mateescu, Tănase Dobre. Optimization of substrate composition in anaerobic co-digestion of agricultural waste using central composite design, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 138, 2020, 105602. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105602>. WOS:000540918400012. Factor de impact 2021: 5,774 (Q1).
2. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima***. Critical analysis of key barriers and challenges to the growth of the biogas sector: a case study for Romania, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01054-9>. WOS:000578234300001. Factor impact 2021: 4,987 (Q1).
3. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, Oana C. Pârvulescu, Eduard M. Lungulescu, Nicoleta O. Nicula. Theoretical and experimental results on the recovery of potato processing residuals by anaerobic digestion. *Revista de Chimie*, Vol. 70(7), 2019, pp. 2524-2529. <https://doi.org/10.37358/RC.19.7.7373>. WOS:000485843500046. Factor de impact 2019: 1,755.
4. **Andreea D. Dima**, Oana C. Pârvulescu, Carmen Mateescu, Eduard M. Lungulescu. Influence of gamma-ray irradiation on the biomethane production of sunflower seed cake, *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B*, Vol. 83(1), 2021, pp. 59-72. WOS:000627764100006.
5. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, Evaluation of the biomethane potential of enzymes-enriched sunflower seed cake, *U.P.B. Scientific Bulletin, Series B*, Vol. 82(4), 2020, pp. 39-50. WOS:000610101300004.
6. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima**, Oana C. Pârvulescu. Improving the biogas performance of selected waste materials by substrate ratio optimization and microalgae addition, *Journal of Engineering Sciences and Innovation*, Vol. 4(3), 2019, pp. 263-272.

Prezentări orale la conferințe

1. **Andreea D. Dima**, *Monitorizarea factorilor care influențează producția de biogaz în vederea creșterii biodegradabilității masei de fermentare*, Simpozionul național „Orizonturi noi în valorificarea biomasei algale și remedierea habitatelor acvatice” (25 octombrie 2018, INCDIE ICPE-CA, București).
2. Carmen Mateescu, Eduard M. Lungulescu, **Andreea D. Dima**, Nicoleta O. Nicula, *Biomethane from potato waste for energy recovery in biogas plants*, Conferința „Zilele ASTR” (17-19 octombrie 2018, UPG, Ploiești).
3. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, *Cercetări privind optimizarea fermentării anaerobe a reziduurilor organice și a microalgelor*. Definierea amestecurilor optime de fermentare și elaborarea tehnologiei de laborator, în cadrul Workshopului: Energetic efficiency biogas plants improvement by integrated system: biogas-microalgae-biofuels in frame of biorefinery concept (AlgalBiogasConceptEnergy) (30 octombrie 2019, ICECHIM, București).
4. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, *Biotehnologie inovativă de valorificare energetică a deșeurilor agricole pentru producerea de biogaz și îngrășământ organic*, Conferința Națională cu Participare Internațională, Cercetare Științifică și Inovare în Contextual Extinderii Agriculturii de Precizie și Modernizării Sistemelor Tehnologice (27-28 noiembrie 2019, INCDCSZ, Brașov).
5. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima**, *Challenges in implementing biogas technologies in Romania: A comprehensive approach of obstacles and solutions*, International Conference on Renewable Energy - ICREN 2019 (24-26 aprilie 2019, sediul UNESCO, Paris, Franța).

Prezentări tip poster la conferințe

1. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, *Biomethane recovery from agro-industrial waste for energy supply and climatic change mitigation*, International Conference on Renewable Energy - ICREN 2019, 24-26 aprilie 2019, sediul UNESCO Paris, Franța.
2. **Andreea D. Dima**, Oana C. Pârvulescu, Carmen Mateescu, *Optimization of biomethane recovery from agro-industrial waste for energy supply and environment protection*, 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE), 4-7 septembrie, 2019, Mamaia, România.
3. **Andreea D. Dima**, *Influence of microalgae on the organic matter conversion to renewable fuel gas*, ASMES 2019, 20-22 septembrie 2019, Predeal, România.

4. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima**, *Biotehnologii în sprijinul reducerii riscului patogenic al deșeurilor biodegradabile*, Conferința INGIMED XX - „Ingineria biomedicală la răscruce de concepte în lume și de generații în România”, 7 noiembrie 2019, București, România.
5. **Andreea D. Dima**, Carmen Mateescu, Oana C. Pârvulescu, *Assesing an advanced pretreatment method on the biodegradability of sunflower seed cake to biogas*, International Symposium of Chemistry and Chemical Engineering (SICHEM), 17-18 septembrie, 2020, București, România.

Capitole carte

1. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima**, *Biochemical Conversion of Residual Biomass: An Approach to Fuel Gas and Green Fertilizers*, In book: *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability*, Springer Nature Switzerland AG 2021, K. K. Pant et al. (eds.), pp. 49-88, 2021,
https://www.researchgate.net/deref/https%3A%2F%2Fdoi.org%2F10.1007%2F978-3-030-65017-9_2%23DOI

Brevete de invenție

1. Carmen Mateescu, **Andreea D. Dima**, Eduard M. Lungulescu, A. Militaru, *Procedeu de stimulare a producției de biogaz și biometan în procese de codigestie*, Cerere de brevet de invenție A/00773/20.11.2019 - cotă contribuție: 40%.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, *APHA-AWWA-WPCF Standards 20th edition*, Washington DC, 1998.
- Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J.L., Guwy A.J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., van Lier J.B., *Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays*, *Water Science & Technology*, **Vol. 59**, no. 5, 2009, pp. 927-34. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Bhutto, A.W., Qureshi, K., Harijan, K., Abro, R., Abbas, T., Bazmi, A.A., Karim, S., Yu, G. *Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass*. *Energy*, **Vol. 122**, 2017, pp. 724–745. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005>
- Bonilla, S., Choolaei, Z., Meyer, T., Edwards, E.A., Yakunin, A.F., Allen, D.G., *Evaluating the effect of enzymatic pretreatment on the anaerobic digestibility of pulp and paper biosludge*, *Biotechnology Reports*, **Vol. 17**, 2018, pp. 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2017.12.009>
- Buswell, A.M., Mueller, H.F., *Mechanism of methane fermentation*, *Industrial and Engineering Chemistry*, **Vol. 44**, no. 3, 1952, pp. 550-552. <https://doi.org/10.1021/ie50507a033>
- Candioti L.V., De Zan M.M., Cámara M.S., Goicoechea H.C., *Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development*, *Talanta*, **Vol. 124**, 2014, pp. 123–138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>
- Cioabla, A.E., Dumitrel, G.A., Ionel, I., *Evaluation by kinetic models of anaerobe digestion performances for various substrates and co-substrates*, *Revista de Chimie (Bucharest)*, **Vol. 68**, no. 11, 2017, pp. 2614-2617. <https://doi.org/10.37358/RC.17.11.5940>
- Cîrstea, S.D., Martis, C.S., Cîrstea, A., Constantinescu-Dobra, A., Fülöp, M.T., *Current situation and future perspectives of the Romanian renewable energy*, *Energies*, **Vol. 11**, 2018, pp. 3288–3311. <https://doi.org/10.3390/en1123289>
- Deublein, D., Steinhauser, A., *Biogas from waste and renewable resources*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Second, Revised and Expanded Edition, 2011, pp. 128-130.
- Dobre T., Parvulescu O.C., Stoica-Guzun A., Stroescu M., Jipa I., Al Janabi A.A.A., *Heat and mass transfer in fixed bed drying of non-deformable porous particles*, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **Vol. 103**, 2016, pp. 478-485. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.07.079>
- Esposito G., Frunzo L., Giordano A., Liotta F., Panico A., Pirozzi F., *Anaerobic co-digestion of organic wastes*, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **Vol. 11**, no. 4, 2012, pp. 325–341. <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9277-8>
- European Biogas Association, *Biogas profile - Romania*, 2014. http://european-biogas.eu/wp-content/uploads/2013/11/Romania_profile_EBA.pdf, accesat 20 august 2019
- European Commission, *The environmental implementation review 2019: A Europe that protects its citizens and enhances their quality of life, Country Report Romania*, 2019. https://ec.europa.eu/environment/eir/pdf/report_ro_en.pdf, accesat 21 august 2019
- Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M., Raposo, F., Borja, R., *Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition*, *Bioresource Technology*, **Vol. 123**, 2012, pp. 424-429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.111>
- Filer, J., Ding, H.H., Chang, S., *Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research*, *Water*, **Vol. 11**, 2019, pp. 921. <https://doi.org/10.3390/w11050921>
- Finkenstadt, V. L., *A Review on the complete utilization of the sugarbeet*. *Sugar Tech*, **Vol. 16**, no. 4, 2013, pp. 339–346. <https://doi.org/10.1007/s12355-013-0285-y>
- Galvão, C. K. L., *Biogas Production from Potato Peel Waste (Dissertation Thesis)*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014.
- Gerardi, M.H., Alkalinity and pH. In: Gerardi, M.H. (Ed.), *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, John Wiley & Sons, Inc., Canada, 2003, Chapter 16, pp. 99-104.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., et al., *Towards a standardization of biomethane potential tests*, *Water Science and Technology*, **Vol. 74**, no. 11, 2016, pp. 2515–2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>

- Hom-Diaz, A., Passos, F., Ferrer, I., Vicent, T., Blaquez, P., *Enzymatic pretreatment of microalgae using fungal broth from *Trametes versicolor* and commercial laccase for improved biogas production*, *Algal Research*, **Vol. 19**, 2016, pp. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.006>
- Kim, H.W., Shin, H.S., Han, S.K., Oh, S.E., *Response surface optimization of substrates for thermophilic anaerobic codigestion of sewage sludge and food waste*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **Vol. 57**, 2007, pp. 309–318. <https://doi.org/10.1080/10473289.2007.10465334>
- Kumar, A.K., Sharma S., *Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review*. *Bioresources and Bioprocessing*, **Vol. 4**, no. 1, 2017, p. 7. <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0137-9>
- Lee, S.Y., Sankaran, R., Chew, K.W., Tan, C.H., Krishnamoorthy, R., Chu, D.T., *Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies*. *BMC Energy* **Vol. 1**, 2019, p. 4. <https://doi.org/10.1186/s42500-019-0004-7>
- Liu, Y., Guo, L., Wang, L., Zhan, W., Zhou, H., *Irradiation pretreatment facilitates the achievement of high total sugars concentration from lignocellulose biomass*, *Bioresource Technology*, **Vol. 232**, 2017, pp. 270-277. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.061>
- Lukehurst, C.T., Frost, P., Al Seadi, T., *Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser*, IEA Bioenergy, Digestate_Brochure_Revised_12-2010.pdf (iea-biogas.net), 2010
- Martinov, M., Scarlat, N., Djatkov, D., Dallemand, J.F., Viskovic, M., Zezelj, B., *Assessing sustainable biogas potentials—case study for Serbia*, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **Vol. 10**, 2020, 367–381. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00495-1>
- Mateescu, C., *Influence of the hydrostatic pressure on biogas production in anaerobic digesters*, *Romanian Biotechnological Letters*, **Vol. 21**, no. 5, 2016, pp. 11941–11948.
- McCarty, P.L., *Anaerobic waste treatment fundamentals, II. Environmental requirements and control*, Public Works, **Vol. 95**, no. 10, 1964a, pp. 123–126.
- Meegoda, J.N., Li, B., Patel, K., Wang, L.B., A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion, *Journal of Engineering Sciences and Innovation*, **Vol. 15**, 2018, 2224. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102224>
- Moletta, R., Albagnac, G., *A gas meter for low rates of gas flow: Application to the methane preparation*, *Biotechnology Letters*, **Vol. 4**, no. 5, 1982, pp. 319–322. <https://doi.org/10.1007/BF00132833>
- Nevzorova, T., Kutcherov, V.G., *Barriers to the wider implementation of biogas as a source of energy: a state-of-the-art review*. *Energy Strategy Reviews*, **Vol. 26**, 2019, p. 100414. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100414>
- Pilli, S., Pandey, A.K., Katiyar, A., Pandey K., Tyagi R.D., Pre-treatment technologies to enhance anaerobic digestion, sustainable sewage sludge management and resource efficiency, IntechOpen, 2020.
- Rao, N.R., Rao, T.V., Reddy, S.V.S.R, Rao, B.S., *The effect of gamma irradiation on physical, thermal and antioxidant properties of kraft lignin*, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **Vol. 8**, 2015, pp. 621-629. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.07.003>
- Schnürer, A., Jarvis, Å., *Microbiology of the biogas process*, 2018
- Siddique, M.N.I., Wahid, Z.A., *Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review*, *Journal of Cleaner Production*, **Vol. 194**, 2018, pp. 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.155>
- Torres, L.M., Espinosa, L., *Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes*, *Waste Management*, **Vol. 28**, no. 11, 2008, pp. 2229–2234. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.006>
- VDI 4630, *Verein Deutscher Ingenieure e.V.*, Düsseldorf, 2016
- Vintilă, T., Neo, S., *Biogas in Romanian agriculture, present and perspective*, *Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies*, **Vol. 44**, no. 1, 2011, pp. 465–473.
- Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., Ren, G., Han, X., *Evaluation of two statistical methods for optimizing the feeding composition in anaerobic co-digestion: Mixture design and central composite design*, *Bioresource Technology*, **Vol. 131**, 2013, pp. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.174>
- Yang, L., Xu, F., Ge, X., Li, Y., *Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **Vol. 44**, pp. 824–834
- Zupančič, G.D., Grilc, V., (2012) *Anaerobic treatment and biogas production from organic waste*. In: Kumar S (Ed.) *Management of organic waste*. InTech, Rijeka, pp. 1–28.