

DEGRADAREA FERMENTATIVĂ A BIOMASEI LIGNOCELULOZICE PENTRU PRODUCEREA BIOGAZULUI: 1. Metode de preprocesare

Victor COVALIOV, Dumitru UNGUREANU*,
Olga COVALIOVA, Ion IONET*

Universitatea de Stat din Moldova

*Universitatea Tehnică din Moldova

Biomasa lignocelulozică sub formă de plante energetice și resturi/deșeuri vegetale atrage în ultimul timp atenția specialiștilor în calitate de materie primă/sursă pentru fermentarea anaerobă și obținerea biogazului – combustibil netraditional provenit din deșeuri regenerabile. Procesul de fermentare a biomasei lignocelulozice include dezintegrarea/mărunțirea materiei prime, fermentarea propriu-zisă și utilizarea produselor fermentării – a masei fermentate și a biogazului. Datorită faptului că această biomasă este compusă din lignină, polizaharuri ale celulozei și hemiceluloză – compuși stabili și rezistenți la fermentare, această materie primă trebuie procesată în prealabil prin hidroliză, fiind transformată în zaharuri simple. În lucrare sunt analizate procesele de preprocesare a biomasei lignocelulozice în scopul intensificării fermentării anaerobe și majorării producției de biogaz. Concomitent sunt prezentate rezultatele proceselor de obținere a biogazului din fermentarea anaerobă a deșeurilor vegetale.

Cuvinte-cheie: fermentare anaerobă, biogaz, biomasă lignocelulozică, deșeuri vegetale, hidroliză, metanogeneză.

ENZYMATIC DEGRADATION OF LIGNOCELLULOSE BIOMASS FOR BIOGAS PRODUCTION:

1. Pre-processing methods

This study highlights the recent advances in the pretreatment of lignocellulosic wastes. Mechanical, physical and biological pretreatment systems are brought into perspective. Physicochemical and biological pretreatment systems seem to be the most favored options for lignocellulosic biomass before solid-state anaerobic digestion. Engineered microbes seem to tackle the problem of bioconversion of substrates that are otherwise non convertible by conventional wild strains. Future trends are being directed to nanobiotechnology and genetic engineering for improved processes and products. The paper presents state of the art review of the dual advantage of handling lignocellulosic biomass for cleaner environment and production of renewable bio-products.

Keywords: lignocellulosic biomass (wastes), pretreatment systems, anaerobic digestion, biogas, hydolysis, methanogenesis.

Introducere

În ultimul timp, datorită abundenței și accesibilității biomasei lignocelulozice sub formă de deșeuri vegetale și agricole, s-a accentuat interesul specialiștilor, îndeosebi în domeniul protecției mediului, pentru utilizarea acesteia în calitate de materie primă pentru fermentarea anaerobă și obținerea biogazului – sursă regenerabilă de energie [16,17].

Biomasa vegetală este o resursă energetică foarte importantă, ale cărei două mari avantaje rezidă în faptul că: este regenerabilă, iar prin arderea ei (directă sau indirectă, prin arderea biocombustibililor obținuți din biomasă) se emană CO₂ care provine tot din atmosferă (prin procesul de fotosinteză). Prin urmare, bilanțul CO₂ este nul, adică arderea biomasei nu produce o creștere a concentrației de bioxid de carbon în atmosferă, spre deosebire de arderea combustibililor fosili, prin care carbonul din litosferă este trecut în atmosferă.

O problemă dificilă la utilizarea biomasei lignocelulozice în general pentru fermentarea anaerobă prezintă proprietățile recalcitrante ale acestui material, din care cauză este necesară îmbunătățirea biodegradabilității acestuia. O particularitate deosebită a fermentării anaerobe în stare solidă este obligativitatea asigurării unui raport substrat : inocul (S/I), care poate varia între 2 și 4 [6].

Biomasa lignocelulozică este compusă în principal din lignină și polizaharide ale celulozei (constituite din hexoze, precum și din hemiceluloză (amestec de hexoze și pentoze). Deoarece acești compuși prezintă substanțe stabile, greu fermentabile, ei necesită a fi supuși în prealabil hidrolizei sau descompuși în zaharuri simple. În acest scop se utilizează diferite procedee tehnologice, care permit descompunerea celulozei și hemicelulozei, inclusiv cele biotehnologice bazate pe ingineria fermenților.

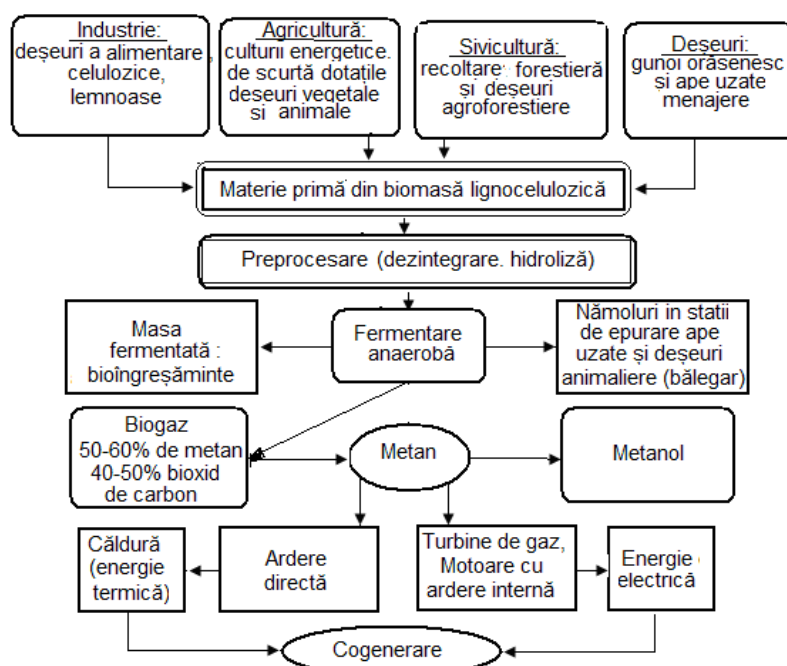


Fig.1. Fermentarea anaerobă a biomasei lignocelulozice (adaptat după [6]).

Material și metode

Caracteristica resturilor vegetale

Producția de biomasă lignocelulozică sub formă de deșuri vegetale constituie în întreaga lume în medie 1091 mil. tone [12]. În Tabel sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind fermentarea anaerobă a diferitelor deșuri vegetale cu conținut redus de substanțe solide. Au fost studiate diferite forme de reziduuri de cereale, inclusiv ale porumbului furajer, lujerilor și plantelor însilozate în calitate de materie primă pentru fermentarea anaerobă.

Tabel

Producția de biogaz la fermentarea anaerobă a diferitelor deșuri vegetale [8,13,18]

| Nr. crt. | Materia primă | Dimensiunile particulelor, mm | Temperatura de fermentare, °C | Conținutul substanțelor solide, % | Durata de fermentare, zile | Încărcarea cu materie primă, gSU/l/zi | Producția de biogaz, l/kg substanță volatilă |
|----------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1. | Porumb însilozat | 0,17 | 39 | < 20 | 60 | 1,3 | 330 |
| 2. | Lujeri de plante | 0,25-0,6 | 35 | < 20 | 75 | 2,3-3,8 | 360 |
| 3. | Idem | 5-10 | 35 | < 20 | 75 | 50-80 | 125-160 |
| 4. | Lujeri+ frunziș (75%)+ bălegar vite mari comute (25%) | - | 35 | ~27 | 30 | - | 24,8 |
| 5. | Paie de grâu | 1-30 | 35 | < 20 | 60 | - | 145-161 |
| 6. | Paie de orez | 0,1-6 | 37 | < 20 | 56 | - | 241-367 |
| 7. | Frunze de conopidă | 0,1-6 | 37 | < 20 | 56 | - | 407-423 |
| 8. | Resturi de legume | 1 | 35 | < 20 | până la sfârșitul degajării de biogaz | 2 | 80-530 |

Cea mai mare parte a studiilor a constatat valori ale producției de biogaz în limitele 230-330 l/kg substanță organică. Însă, sunt și rezultate mai proaste, cum ar fi, de exemplu, tulpinile plantelor, care au o producție de biogaz mai joasă, iar aceasta se explică de autorii studiului [13] prin dimensiunile mari ale particulelor. O atare reducere a producției de biogaz din cauza dimensiunilor mari ale particulelor a fost semnalată de mai mulți autori. Producția de biogaz obținută la fermentarea anaerobă a deșeurilor / resturilor de legume și fructe a constituit 340... 530 l/kg substanță organică, ceea ce este semnificativ mai mare decât cea de la paie și tulpini.

O producție și mai mică de biogaz s-a obținut de la fermentarea anaerobă a frunzișului și buruienilor/ierburilor cosite, precum și a deșeurilor lemnoase / forestiere și a celor rezultate din silvicultură, care fluctuează între 40 și 400 l/kg substanță organică, ceea ce se explică prin conținutul preponderent al ligninei în această biomasă lignocelulozică [6]. Alți factori, care influențează producția de biogaz, sunt forma cristalină a celulozei și structura ligninei.

Rezultate și discuții

Procesarea prealabilă a biomasei lignocelulozice supuse fermentării anaerobe. Biomasă lignocelulozică este compusă în principal din celuloză, hemiceluloză, lignină și substanțe extractive. Celuloza, sau β -1-4-glicanul, este un compus polimer liniar al polizaharidei constituit din unități de celobioză. O componentă dominantă a zaharurilor din hemiceluloză este xiloza conținută în lemnul de esență tare și în deșeurile agricole, de rând cu alte zaharuri, cum ar fi galactoza, glucoza și arabinoza. Lignina reprezintă o moleculă complicată care este constituită din compuși de fenilpropan legați cu hemiceluloză și celuloză formând o structură spațială (3 D). Lignina este dificil de degradat și este cea mai recalcitrantă componentă a pereților celulelor de plante. Proporția înaltă a ligninei în biomasă lignocelulozică provoacă o rezistență înaltă la degradarea chimică și enzimatică. Lignina este slab degradabilă în condiții anaerobe din cauza că celuloza este strâns legată reticular (cu legături chimice transversale) cu hemiceluloza și lignina. Mai mult decât atât, structura cristalină a celulozei împiedică penetrarea microorganismelor sau a enzimelor extracelulare. În comparație cu celuloza, structura hemicelulozei este mai haotică și amorfă, ceea ce o face mai puțin rezistentă la hidroliză [1].

Cu toate că celuloza și hemiceluloza sunt relativ ușor descompuse de către microorganisme, biodegradabilitatea lor este slăbită atunci când acești compuși sunt încorporați într-un complex lignocelulozic, iar împreună cu lignina le protejează de atacul microorganismelor.

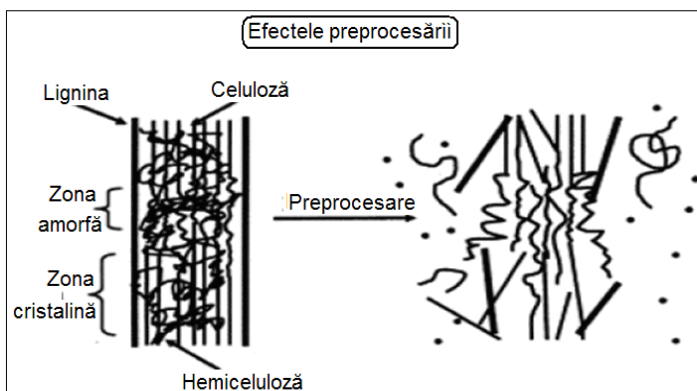


Fig.2. Acțiunea preprocesării biomasei lignocelulozice înainte de fermentarea anaerobă [6].

Datorită caracterului recalcitrant al majorității tipurilor de biomasă lignocelulozică, lor le este comună utilizarea preprocesării acesteia în scopul facilitării accesibilității celulozei de către enzimele hidrolitice [8]. Preprocesarea eficientă constă în spargerea/distrugea barierelor care împiedică penetrarea enzimelor hidrolitice, cum este arătat în Figura 2 [9]. O preprocesare ideală rezultă în creșterea / majorarea ariei suprafeței și în reducerea conținutului de lignină și a cristalinității celulozei.

Preprocesarea poate fi efectuată prin procedee fizice, chimice și biologice (*a se vedea* Fig.3) sau prin combinarea acestora. Metodele fizice de preprocesare, care s-au dovedit a fi efective în îmbunătățirea producției de metan din biomasă lignocelulozică, includ tratarea cu abur, hidroliza termică, oxidarea umedă, preincubarea cu apă și tratarea cu ultrasunet sau radiație. Pentru pretratarea chimică în general sunt utilizați așa reactivi cum ar fi acizii, bazele, solvenții sau oxidanții [14]. Metoda biologică, cum ar fi pretratarea microbiană sau enzimatică, este o alternativă atractivă, deoarece nu necesită crearea condițiilor intensive dure (căldură și presiune înaltă) sau reactivi periculoși, însă urmează a fi evaluată cost-eficiența ei [4].

Aproape toate tipurile de biomasă lignocelulozică necesită o mărunțire/dezintegrare mecanică prin măcinare înainte de conversia biologică pentru a majora aria totală a suprafeței supuse atacului microbial. Așa metode fizice, cum ar fi tratarea cu abur și căldură, au permis o majorare a producției de metan de la 7 până la 20% [2].

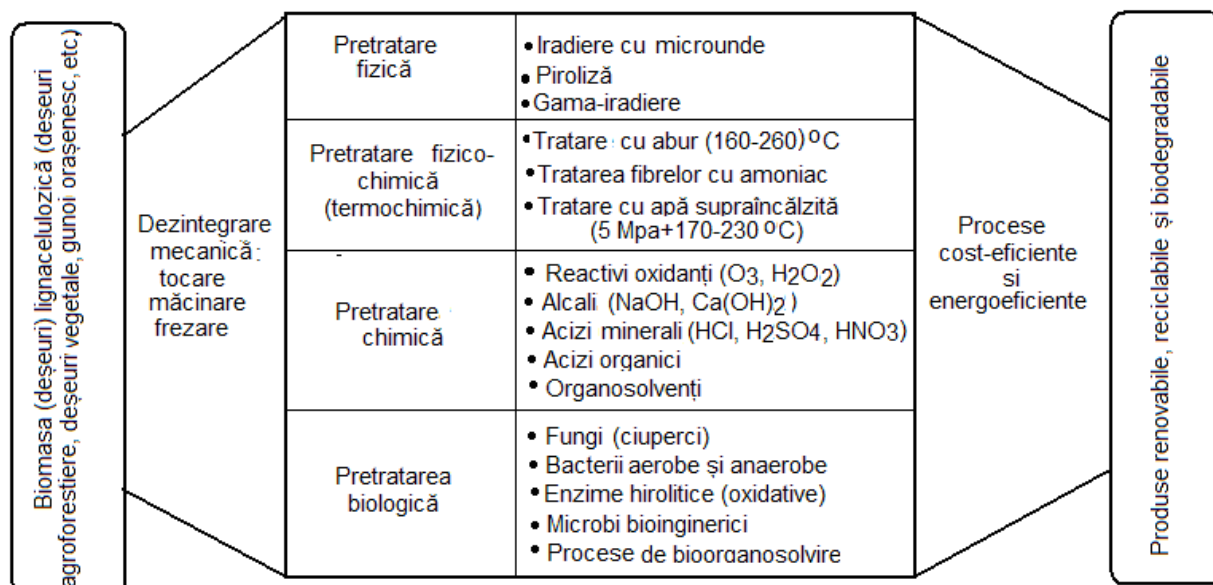


Fig.3. Sinteza metodelor de pretratare a biomasei (deșeurilor) lignocelulozice [10].

Unii autori descriu rezultate pozitive obținute prin preprocesarea chimică a biomasei lignocelulozice cu ajutorul acizilor și bazelor, ceea ce a permis majorarea producției de metan la fermentarea anaerobă ulterioară de la 45 până la 57% [6]. Dezavantajul preprocesării cu acizi constă în necesitatea majorării ulterioare a pH-ului până la nivelul optim pentru amorsarea fermentării anaerobe.

Metodele biologice de preprocesare utilizate până în prezent înainte de fermentarea anaerobă folosesc, de exemplu, ciuperci de putregai alb și enzime care descompun lignina. Utilizarea putregaiului alb pentru pretratarea paielor de grâne a condus la majorarea producției de metan cu 28% [8]. Însă, durata unei astfel de tratări este prea mare și atinge 90 de zile. Au fost efectuate de asemenea experiențe cu peroxidaze (ligninperoxidaze și manganperoxidaze) și pectinaze (pectat-liaze și poli-galacturonaze), în care s-a obținut o majorare a producției de metan cu 29 și 83%, respectiv. O majorare de 90% a fost obținută când pretratarea biologică a fost urmată de o tratare alcalină [4]. Însă, cu toate că rezultatele obținute sunt promițătoare, dezavantajul principal al pretratării biologice rămâne durata ei mare.

O metodă chimică de preprocesare, cum ar fi tratarea alcalină, conduce la ruperea legăturilor dintre hemiceluloză și lignină, umflarea fibrelor și la majorarea dimensiunilor porilor, ceea ce facilitează procesele de hidroliză.

A fost stabilit că preprocesarea alcalină, în comparație cu acizii și oxidanții, este mai eficientă producând ruperea legăturilor esterice dintre lignină, hemiceluloză și celuloză, ceea ce a fost demonstrat în [6]. A mai fost stabilit de asemenea că pretratarea alcalină cu NaOH este cel mai efectiv procedeu de delignificare a biomasei lignocelulozice datorită consumului mai mic de energie și, concomitent, menținerii unei valori optime a pH-ului în procesul de fermentare anaerobă. Conform [11], consumul maxim de NaOH constituie 5,5 g NaOH/100 g de substanță solidă la o durată a pretratării de 30 de zile, consum care se datorează: 1) saponificării esterilor uronici și acetici; 2) reacțiilor cu grupurile carbonice libere și 3) neutralizării compușilor acizi produși de la degradarea ligninei și holocelulozei [11].

Astfel, preprocesarea alcalină este una dintre metodele chimice cele mai promițătoare, care permite majorarea producției de metan cu 4...69% [14].

Cum se vede din cele descrise mai sus, preprocesarea materiei prime înainte de fermentarea ei anaerobă conduce la majorarea producției de biogaz și, respectiv, la reducerea conținutului de substanță organică. Însă, cheltuielile suplimentare legate de necesitatea introducerii reactivilor și consumul de energie impune o balanșare a preprocesării și a producției de biogaz.

Concluzii și propuneri pentru investigațiile viitoare

Biomasa lignocelulozică, în special deșeurile vegetale și agricole, sunt o materie primă importantă pentru obținerea biogazului mai ales prin fermentarea anaerobă uscată (în stare solidă) [15]. Pentru biomasa lignocelulozică raportul optim S/I în fermentarea anaerobă uscată, care asigură o producție maximă a biogazului,

este egală cu 2. Componenta biomasei lignocelulozice este în corelație cu producția metanului [3]. Cea mai înaltă producție de metan a fost obținută la fermentarea anaerobă uscată a hlujanilor (tulpinilor) de porumb, care conțin cel mai puțin lignină și mai mult holoceluloză, după aceștia urmând paiele de grâu, frunzișul și iarba cosită (deșeurile din parcuri și livezi). În afară de holoceluloză, majorează de asemenea producția de biogaz extracțele biomasei lignocelulozice – apa și etanolul [7].

Preprocesarea chimică cu NaOH favorizează delignificarea biomasei lignocelulozice și, concomitent, îmbunătățește capacitatea tampon a fermentării anaerobe datorită majorării alcalinității. Producția maximă a metanului egală cu 8 l/kg substanță organică a fost obținută la raportul S/I=4 și 3,5% consum de NaOH, ceea ce corelează cu descompunerea majorată a celulozei (36%) și a hemicelulozei (35%).

În scopul îmbunătățirii indicatorilor economici ai fermentării anaerobe uscate, cheltuielile de operare trebuie concordate cu livrarea materiei prime și cu necesitatea de preprocesare, care trebuie optimizate. O problemă serioasă pentru acest proces prezintă încălzirea materiei prime pe timp de iarnă. Prin urmare, o atenție deosebită trebuie acordată reducerii cheltuielilor pentru încălzirea biomasei în bioreactoare la scară industrială. Luând în considerare că biomasa lignocelulozică și, îndeosebi, deșeurile vegetale sunt de origine sezonieră, trebuie găsite și propuse surse alternative de materie primă pentru cofermentare.

Bibliografie:

1. ADEMARK, R. et al. Softwood hemicellulose-degrading enzymes from *Aspergillus niger*: purification and properties of a beta-mannanase. In: *J. of Biotechnology*, 1998, 63 (3) : 199-210.
2. BANER, A. and all. Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production. In: *J. of Biotechnology*, 2009, 142 (1) : 50-55.
3. FERNANDEZ, T.V. and all. Effects of thermo-chemical pretreatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. In: *Bioresource Technology*, 2009, 100 (9): 2575-2579.
4. FRIGON, J.C., MEHTA, P. and GUIOT, S.R. Impact of mechanical, chemical and enzymatic pretreatments on the methane yield from the anaerobic digestion of switchgrass. In: *Biomass and Bioenergy*, 2012, 36 : 1-11.
5. LEHTOMAKI, A. *Biogas production from energy crops and crops residues*. Univ. of Jyvascula, 2006.
6. LO NIEE LIEW, B.S. *Solide-state Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass for Biogas Production*. The Ohio State University, thesis for degree Master of Science, 2011. 92 p.
7. MONLAU, M. and all. Application of optimized alkaline pretreatment for enhancing the anaerobic digestion of different sunflower stalks varieties. In: *Enviro. Technol.*, 2013, 34 (13-14) : 2155-2162.
8. MOLLER, H.W. and TROSCH, W. Screening of white-rot fungi for biological pretreatment of wheat straw for biogas production. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1986, 24 (2) : 180-185.
9. MOSIER, N. and all. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. In: *Bioresource Tehnology*, 2005, 96 (6) : 673-686.
10. Mtui G.Y.S.. Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. In: *African Journal of Biotechnology*, 2009, vol.8 (8), p.1398-1415.
11. PAVLOSTATHIS, S.G. and GOSETT, J.M. Modeling alkali consumption and digestibility improvement from alkaline treatment of wheat straw. In: *Biotechnol. and Bioeng.*, 1985, 27 (3) : 334-354.
12. SANCZEZ, E. and all. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary UASB reactor treating piggery waste. In: *Bioresource Tehnology*, 2005, 96 (3) : 335-444.
13. SHARMA, S.K. and all. Effect of particle-size on biogas generation from biomass residues. In: *Biomass*, 1988, 17 (4) : 251-263.
14. SILVERSTEIN, R.A. et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks. In: *Bioresource Tehnology*, 2007, 98 (16) : 3000-3011.
15. SUN, Y., CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. In: *Bioresource Tehnology*, 2002, 83 (1) : 1-11.
16. UNGUREANU, D. Bioenergia. În: *Surse regenerabile de energie*. Chișinău: Tehnica-Info, 1999, p.281-394.
17. Ungureanu, D. Feasibility study regarding biomass energy use in Republic of Moldova. In: *Renewable energy. Feasibility study*. Chișinău, 2002, p.104-150.
18. Zheng, M. et al. Enhancing anaerobic biogasification of corn stover through wet state NaOH pretreatment. In: *Bioresource Technol.*, 2009, 100 (21) : 5140-5145.

Notă: Lucrea este realizată în cadrul proiectului STCU.A/5832 „Stimularea biochimică a proceselor anaerobe și elaborarea reactorului multifuncțional pentru producerea biohidrogenului molecular și a biometanului” (2013-2014). Autorii sunt recunoscători Centrului Științifico-Tehnologic din Ucraina pentru suport financiar.

Prezentat la 10.06.2014