



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
(*ordinamento ex D.M. 270/2004*)
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Co-digestione anaerobica di fanghi secondari e reflui vinicoli: ottimizzazione di processo

Relatore

Ch. Prof. Paolo Pavan

Correlatore

Dott. David Bolzonella

Laureando

Federico Fiorotto

Matricola 815521

Anno Accademico

2011/2012

Sommario

Abstract	4
1 Introduzione	5
1.1 Origine dei fanghi	5
1.2 Destino dei fanghi	6
1.3 Situazione in Europa e costi	9
1.4 Normativa	11
1.5 Progetto Routes	12
2 Digestione anaerobica	13
2.1 Generalità del processo	13
2.1.1 Fasi della digestione anaerobica	14
2.1.2 Parametri del sistema anaerobico	16
2.1.3 Inibenti	18
2.1.4 Approcci processistici.....	19
2.1.5 Aspetti positivi e negativi.....	20
2.2 Co-digestione anaerobica	21
2.3 Stato dell'arte.....	22
2.3.1 Stato dell'arte relativo ai reflui vinicoli.....	23
2.4 Reflui vinicoli	26
2.4.1 Settore viti-vinicolo nel mondo	26
2.4.2 Processo produttivo del vino	28
2.4.3 Scarti della lavorazione del vino e destino attuale	31
2.4.4 Normativa	34
3 Obiettivi del lavoro sperimentale	36
4 Materiali e metodi	37
4.1 Matrici utilizzate.....	37
4.1.1 Fango.....	38
4.1.2 Feccia.....	38
4.2 Test in discontinuo su scala batch	39
4.2.1 Principio del metodo.....	39
4.2.2 Apparato strumentale.....	43

4.3 Test in continuo su scala pilota	46
4.3.1 Apparato strumentale.....	46
4.3.2 Parametri operativi dell'impianto.....	48
4.3.3 Cinetiche di degradazione anaerobica.....	51
4.4 Metodi analitici	55
5 Risultati e discussione	57
5.1 Test in discontinuo su scala batch	57
5.1.1 Inoculo.....	57
5.1.2 Confronto tra i diversi substrati.....	59
5.2 Test in continuo su scala pilota.....	60
5.2.1 Inoculo.....	60
5.2.2 Run	61
5.2.3 Bilanci di massa	69
5.2.4 Confronto tra le diverse condizioni operative	74
5.2.5 Resistenza specifica alla filtrazione.....	78
5.2.6 Cinetiche di degradazione anaerobica.....	79
5.2.7 Sviluppi futuri.....	82
6 Conclusioni.....	83
7 Glossario	85
8 Riferimenti bibliografici.....	86

Abstract

La presente sperimentazione rientra nel Progetto Europeo Routes, che ha come finalità lo sviluppo di tecniche innovative nel trattamento dei fanghi urbani. Al giorno d'oggi infatti, lo smaltimento dei fanghi risulta essere un problema sempre più rilevante, sia per i quantitativi in gioco, sia per i costi. La digestione anaerobica è un'efficiente risposta a questa problematica, perché consente di ridurre i fanghi da smaltire e permette, allo stesso tempo, un recupero energetico mediante l'utilizzo del biogas prodotto. I fanghi attivi mostrano avere tuttavia un basso potenziale di biometanizzazione, rendendo così il trattamento poco conveniente sia dal lato di processo, sia da quello economico. Per migliorare il bilancio energetico degli impianti si può quindi ricorrere alla co-digestione anaerobica dei fanghi attivi assieme a varie tipologie di rifiuti organici (*biowaste*), smaltendo adeguatamente quest'ultimi e aumentando la produzione complessiva di biogas. Il digestato inoltre può essere utilizzato come fertilizzante in ambito agricolo, se le sue caratteristiche rientrano nei limiti imposti dalla normativa.

In questa sperimentazione, oggetto del presente internato di tesi, viene studiata la co-digestione anaerobica di fanghi attivi ed un rifiuto semi-solido proveniente dal processo di vinificazione. Al fine di ottimizzare il processo, vengono testate e confrontate le condizioni di mesofilia e termofilia, con diversi carichi organici. Lo scopo è di definire i parametri operativi migliori, sulla base del monitoraggio dei parametri di stabilità, della produzione e della composizione del biogas, definendo quindi i bilanci di massa ed energia per l'intero processo.

1 Introduzione

1.1 Origine dei fanghi

Gli impianti di depurazione delle acque reflue civili, per mezzo di processi fisici, chimici e biologici, producono fanghi come sottoprodotti (Appels et al., 2008).

La linea acque degli impianti di trattamento convenzionali in genere prevede, in testa impianto, una serie di pretrattamenti che eliminano dal refluo in entrata tutte quelle sostanze che potrebbero danneggiare o intasare i sistemi di trattamento a valle. Le principali operazioni unitarie fisiche sono la grigliatura, la dissabbiatura, la disoleatura e la degrassatura. Possono essere presenti anche delle vasche di equalizzazione per smorzare le punte di portata positive o negative. Successivamente può essere presente un sedimentatore primario che rimuove circa il 50-60% dei solidi sospesi e il 30-40% del carbonio, come BOD. Il fango derivante dal sedimentatore primario contiene principalmente acqua (tra il 97 e il 99%) ed è caratterizzato da materia organica altamente putrescibile (Appels et al., 2008). Il pretrattamento è seguito da un trattamento biologico, nel quale i microrganismi aerobici consumano il BOD e i solidi sospesi rimanenti. L'azoto e il fosforo sono di norma rimossi simultaneamente, anche se spesso i trattamenti sono mirati al primo dei due. Successivamente un sedimentatore secondario permette la separazione tra l'effluente surnatante e il fango che si deposita nel fondo, che è composto comunque da acqua al 98-99%. Questo fango viene in parte ricircolato nella vasca biologica per mantenere un'adeguata concentrazione di biomassa attiva; il restante prosegue nei trattamenti in linea fanghi. Se in linea acque è effettuata la sedimentazione primaria, i fanghi primari e secondari vengono in genere mescolati e ispessiti per subire i successivi trattamenti (Appels et al., 2008).

A causa dei processi fisico-chimici subiti, i fanghi tendono a concentrare metalli pesanti e composti organici scarsamente biodegradabili, oltre a microrganismi potenzialmente patogeni presenti nelle acque reflue, come virus e batteri. Nonostante questo, i fanghi sono ricchi in nutrienti come azoto e fosforo e contengono materia organica pregiata, che ha un'importante funzione nei suoli soggetti a erosione. Questi due aspetti rendono i fanghi adatti allo spargimento sui suoli come fertilizzanti e ammendanti organici (European Commission, 2012), a patto che però rispettino i limiti imposti dalla normativa.

Caratteristiche dei fanghi

La tab. 1 riassume le caratteristiche da letteratura dei fanghi, distinguendo tra fanghi primari non trattati, fanghi primari digeriti e fanghi attivi non trattati.

Tabella 1 Caratteristiche dei fanghi (da letteratura)

		Tchobanoglous et al., 2003				
		Fanghi primari (non trattati)		Fanghi primari (digeriti)		Fanghi attivi (non trattati)
Parametri	Unità	Intervallo	Media	Intervallo	Media	Intervallo
TS	%	5-9	6	2-5	4	0.8-1.2
TVS/TS %		60-80	65	30-60	40	59-88
pH		5.0-8.0	6.0	6.5-7.5	7.0	6.5-8.0
Conducibilità	mS/cm					
N-NH₄⁺	mg/l					
Alcalinità	mgCaCO ₃ /l	500-1500	600	2500-3500	3000	580-1100
COD	mgO ₂ /kg _{ww}					
N	% dei TS	1.5-4	2.5	1.6-3.0	3.0	2.4-5.0
P-P₂O₅	% dei TS	0.8-2.8	1.6	1.5-4.0	2.5	2.8-11

I fanghi attivi non trattati, e quindi nemmeno preispessiti, risultano avere un tenore in solidi piuttosto basso, 0.8-1.2%, con un rapporto TVS/TS variabile tra il 60 e il 90% circa. Anche il loro contenuto in nutrienti, N e P, risulta basso.

1.2 Destino dei fanghi

I fanghi provenienti dalla linea acque devono essere sottoposti a trattamento, con le finalità di ridurre i volumi, di migliorarne le caratteristiche e di limitare i problemi sanitari. La scelta della via di trattamento più idonea deve basarsi soprattutto sulle caratteristiche del fango stesso, che dipendono dal tipo di processo di depurazione, dal tempo intercorso dalla produzione e da eventuali trattamenti già subiti (Tchobanoglous et al., 2003). I residui finali devono comunque soddisfare i requisiti imposti dalla normativa di settore (Appels et al., 2008). La fig. 1 rappresenta in linea generale uno schema di processo comprendente le diverse operazioni e i processi unitari di trattamento.

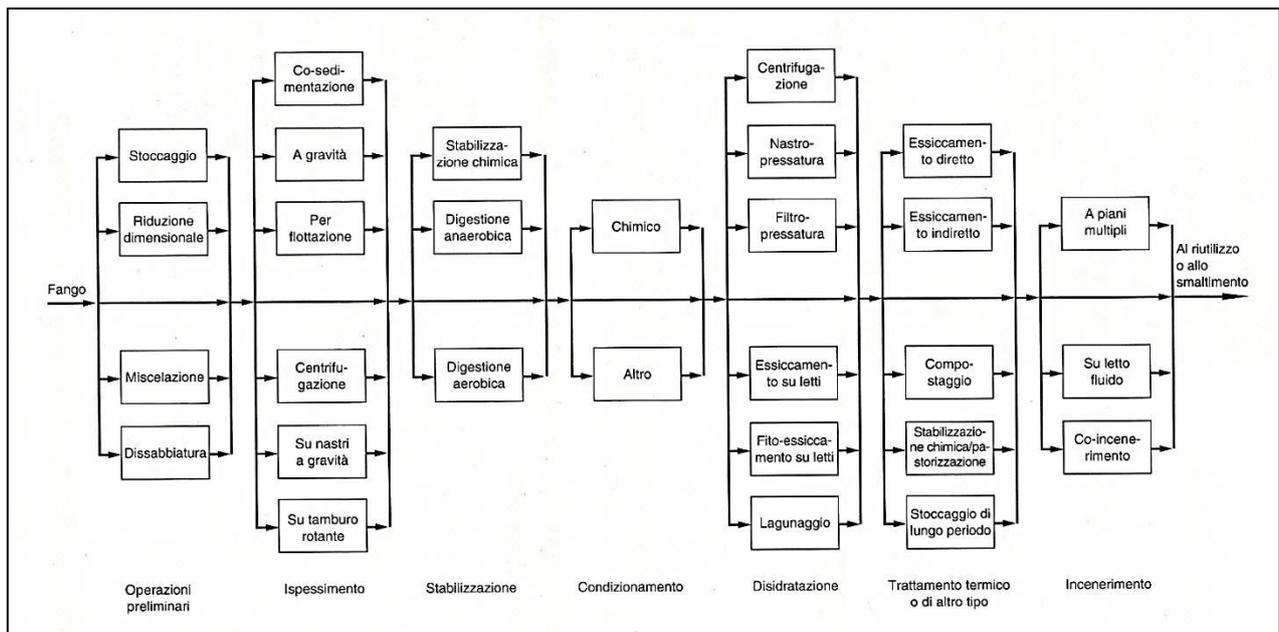


Figura 1 Schema generale di processo per il trattamento dei fanghi di depurazione (da Tchobanoglous et al., 2003)

Il ricorso all'ispessimento dipende dalla tipologia di fango e dalle opzioni adottate per i successivi trattamenti di stabilizzazione, disidratazione e smaltimento. La riduzione dei volumi risulta essere comunque vantaggiosa, in quanto sono necessarie minori volumetrie nelle vasche e nelle apparecchiature impiegate; inoltre diminuiscono i quantitativi di sostanze chimiche per l'eventuale condizionamento e calano le quantità di calore da fornire ai digestori o il combustibile ausiliario per i processi di essiccamento termico o incenerimento. A monte dell'ispessimento possono essere necessarie delle operazioni preliminari per garantire un flusso per quanto possibile costante e omogeneo per le unità di trattamento successive (Tchobanoglous et al., 2003).

La stabilizzazione ha le finalità di ridurre il contenuto in agenti patogeni, eliminare gli odori molesti e inibire o ridurre lo sviluppo di eventuali fenomeni putrefattivi. Va infatti limitata la possibilità dei microorganismi di prosperare a spese della materia organica presente nel fango. Oltre alle ragioni igienico-sanitarie, la stabilizzazione permette di ridurre ulteriormente le volumetrie del fango e ne migliora le caratteristiche di disidratabilità (Lue-Hing et al., 1992; Tchobanoglous et al., 2003).

I principali sistemi impiegati sono (Tchobanoglous et al., 2003; Lue-Hing et al., 1992):

- la stabilizzazione chimica; viene aggiunta una sostanza alcalina (in genere calce) per mantenere il pH a valori sufficientemente elevati da impedire la sopravvivenza dei microorganismi patogeni. Inoltre vengono arrestate o rallentate notevolmente le reazioni biologiche che potrebbero dar luogo a fenomeni putrefattivi e cattivi odori;
- la digestione anaerobica; consiste nella conversione biologica della materia organica in CH_4 e CO_2 in condizioni di assenza di ossigeno. Il processo richiede attenti controlli in fase operativa, però permette un recupero energetico mediante combustione del biogas prodotto. In aggiunta il fango residuo dal trattamento può avere caratteristiche idonee per l'uso in agricoltura;

- la digestione aerobica; consiste nella conversione biologica della sostanza organica in presenza di aria o O₂. Generalmente è condotta in reattori aperti ed è più semplice dal punto di vista gestionale rispetto alla digestione anaerobica. I costi però sono elevati a causa dei notevoli consumi energetici per la miscelazione e il trasferimento dell'ossigeno;
- la digestione termofila autotermica; è simile alla digestione aerobica, ma viene fornito molto più O₂, per accelerare la conversione della materia organica. Il processo è autotermico e viene effettuato in reattori coibentati tra i 40 e gli 80 °C. Richiede elevati consumi energetici come la digestione aerobica, ma i fanghi risultanti sono di ottima qualità.
- il compostaggio; consiste nella conversione biologica della materia organica in presenza di ossigeno. Viene condotto in reattori chiusi, in pile o in cumuli. È necessaria l'aggiunta di materiali, come i *bulking agent*, che garantiscano le condizioni ottimali per le attività microbiche; inoltre possono svilupparsi cattivi odori e possono aumentare i volumi dei fanghi, i quali però sono di buona qualità.

A valle del processo di stabilizzazione, per migliorare la disidratabilità dei fanghi, può essere effettuato un condizionamento (chimico, termico, preriscaldamento, cicli di gelo/disgelo, ecc.) (Tchobanoglous et al., 2003).

Successivamente viene effettuata la disidratazione per ridurre ulteriormente i volumi, risparmiando così nei costi di trasporto e smaltimento. Inoltre viene facilitata la manipolazione (se il fango diventa palabile), aumenta il potere calorifico per l'eventuale incenerimento, viene regolata l'umidità per l'eventuale compostaggio (riducendo l'impiego di agenti strutturanti e di ammendanti). Infine viene ulteriormente ridotto il potenziale di putrescibilità e di emissioni odorose e, in caso di smaltimento in discarica, viene limitata la formazione di percolato. La scelta del metodo di disidratazione viene effettuata considerando soprattutto gli aspetti economici e normativi (Tchobanoglous et al., 2003).

L'incenerimento permette la trasformazione completa della sostanza organica in CO₂, acqua e ceneri. Quest'ultime hanno volumi da smaltire molto ridotti rispetto a quelli iniziali e non presentano agenti patogeni o composti tossici. Inoltre vi è il vantaggio del recupero termico. A questi aspetti positivi si contrappongono però gli alti costi di investimento e di esercizio, oltre alla possibilità di emissioni dannose in atmosfera o di concentrazioni di inquinanti nelle ceneri sopra i limiti consentiti. In genere si ricorre a questa soluzione nel caso di fanghi non essiccati e non trattati; infatti l'eventuale stabilizzazione aerobica o anaerobica riduce il contenuto di solidi volatili del fango e diventa così necessario l'impiego di combustibile ausiliario. Nel caso di fanghi stabilizzati chimicamente è sempre previsto il trattamento termico dopo la disidratazione. Le principali tecnologie di incenerimento sono i forni a piani multipli, i forni a letto fluido e il co-incenerimento con i rifiuti urbani (Tchobanoglous et al., 2003).

La normativa europea tuttavia favorisce, quando possibile, l'utilizzazione dei fanghi urbani, cioè lo spargimento in suoli agricoli, in aree boschive, in ripristini ambientali e in discariche controllate. Il fango subisce sul terreno un vero e proprio trattamento ad opera dell'irraggiamento solare, dei

microorganismi presenti e dell'essiccamento naturale. In questa maniera vengono distrutti i patogeni e le principali sostanze organiche tossiche, mentre i metalli in tracce vengono intrappolati nella matrice del suolo.

Nei fanghi sono presenti macronutrienti (N, P, K) e micronutrienti (Fe, Mn, Cu, Cr, Se, Zn), che stimolano la crescita delle piante e possono sostituire in parte l'impiego dei fertilizzanti chimici. La presenza di sostanza organica favorisce la strutturazione del terreno, aumentandone la capacità di ritenzione idrica, l'infiltrazione e l'aerazione. Inoltre migliora la capacità di scambio cationico del suolo e i nutrienti risultano maggiormente disponibili per i vegetali. Infine, ma non meno importante, viene stimolata l'attività batterica, con un incremento della biodiversità microbica del terreno (Tchobanoglous et al., 2003; Marinari et al., 2000).

Metodi di trattamento e di smaltimento nei Paesi UE

Nei Paesi dell'Unione Europea vengono adottate molte tecnologie di trattamento, con peculiari differenze tra i vari Stati Membri. La digestione anaerobica e quella aerobica sono i metodi di stabilizzazione più diffusi, applicati rispettivamente in 24 e 20 Paesi. La disidratazione meccanica viene nel complesso preferita ai letti di essiccamento, mentre nei vecchi Stati Membri, come Germania, Italia, Francia e Regno Unito, generalmente viene impiegato l'essiccamento termico (Kelessidis and Stasinakis, 2012).

Per quel che riguarda lo smaltimento finale dei fanghi, complessivamente nell'UE prevalgono la discarica, l'incenerimento e il riutilizzo. Nei vecchi Stati Membri l'utilizzazione dei fanghi è il metodo preponderante (53% del fango), includendo sia l'applicazione agronomica diretta, sia il compostaggio. Nei nuovi Stati Membri, annessi dopo il 2004, prevale invece la discarica (Kelessidis and Stasinakis, 2012).

1.3 Situazione in Europa e costi

Lo smaltimento dei fanghi risulta essere un problema sempre più rilevante. La progressiva implementazione della Direttiva 91/271/CEE sul trattamento delle acque reflue civili, infatti ha fatto crescere le quantità di fanghi da smaltire in tutti gli Stati Membri. Questa Direttiva imponeva il trattamento secondario per le acque reflue provenienti dagli agglomerati urbani con più di 2000 abitanti equivalenti entro la fine del 2005; di conseguenza è continuato ad aumentare il numero delle abitazioni connesse alle fognature. Si è verificato così nella Comunità Europea un incremento della produzione annuale di fanghi da circa 5.5 milioni di tonnellate (in materia secca) nel 1992, fino a 9 milioni nel 2005 (European Commission, 2012), superando i 10 milioni negli ultimi anni (Appels et al., 2008; Kelessidis and Stasinakis, 2012). È stato calcolato che il quantitativo

giornaliero, espresso come solidi totali, spazia tra i 60 e i 90 g per abitante equivalente (Appels et al., 2008).

La tab. 2 (modificata da Kelessidis and Stasinakis, 2012; fonte: Eurostat) riporta per ogni Paese Europeo il quantitativo annuale prodotto e la produzione specifica annuale, intesi rispettivamente come migliaia di tonnellate in materia secca per anno e kg per abitante equivalente per anno; è stato riportato anche l'anno al quale ciascun dato è riferito. I quantitativi maggiori derivano dalla Germania, dal Regno Unito, dalla Spagna, dalla Francia e dall'Italia. L'Austria ha la produzione specifica più alta (30.8 kg/p.e./anno), seguita da Regno Unito, Finlandia e Lussemburgo, mentre Malta ha il valore più basso (0.1); l'Italia (18.1) risulta poco sopra la media UE (17.7).

Tabella 2 Produzione annuale di fanghi nei Paesi UE
(modificato da Kelessidis and Stasinakis, 2012; fonte: Eurostat)

Paese UE	Anno	Produzione fanghi urbani (10 ³ tonTS/anno)	Produzione specifica fanghi urbani (kg/a.e./anno)
Germania	2005	2170	26.3
Regno Unito	2005	1771	29.5
Spagna	2005	1121	26.0
Francia	2004	1059	17.0
Italia	2005	1053	18.1
Olanda	2005	348	22.0
Austria	2006	254	30.8
Svezia	2005	210	23.3
Portogallo	2007	189	18.0
Finlandia	2005	148	28.2
Danimarca	2007	140	26.0
Grecia	2005	115	10.5
Belgio	2004	103	10.8
Irlanda	2005	60	14.6
Lussemburgo	2003	14	27.8
Polonia	2005	486	12.7
Ungheria	2004	184	18.2
Repubblica Ceca	2005	172	16.8
Romania	2005	68	3.1
Lituania	2005	66	19.1
Slovacchia	2005	56	10.5
Bulgaria	2005	42	5.4
Estonia	2005	29	22.1
Lettonia	2005	27	12.5
Slovenia	2005	14	6.8
Cipro	2005	7	11.1
Malta	2005	0.1	0.1
UE-27	-	10975	17.7

Oltre al problema dei grandi quantitativi da smaltire, va aggiunto l'elevato costo della gestione di questi flussi. Negli impianti di trattamento convenzionali, nonostante il volume dei fanghi estratti dai sedimentatori primari e secondari sia solo il 2% circa del volume totale di acque reflue trattate, più del 50% delle spese sono dovute al trattamento e allo smaltimento dei fanghi di depurazione (Appels et al., 2008), con cifre attorno ai 25-35 €/(persona*anno) (Braguglia et al., 2012).

1.4 Normativa

I fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue sono dei *rifiuti speciali* e la loro gestione viene disciplinata dalla parte IV del D. Lgs. 152/2006 e s.m.i.; l'art. 127 tuttavia impone che *“i fanghi devono essere riutilizzati ogni qualvolta il loro reimpiego risulti appropriato”*.

L'utilizzazione dei fanghi è regolamentata attualmente dal D. Lgs. 99/1992, che a sua volta è l'attuazione della Direttiva 86/278/CEE, concernente l'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. Questa Direttiva favorisce l'uso dei fanghi per fini agronomici, cercando allo stesso tempo di prevenire eventuali effetti dannosi sul suolo, sulla vegetazione, sugli animali e sull'uomo. Viene proibito infatti lo spargimento sul terreno di fanghi non trattati, salvo che non siano iniettati o incorporati all'interno dello stesso (European Commission, 2012). Vengono definiti fanghi trattati *“i fanghi sottoposti a trattamento biologico, chimico o termico, a deposito a lungo termine ovvero ad altro opportuno procedimento, in modo da ridurre in maniera rilevante il loro potere fermentescibile e gli inconvenienti sanitari della loro utilizzazione”* (Direttiva 86/278/CEE). Per assicurare un'adeguata protezione contro eventuali rischi derivanti da patogeni residui, i fanghi non possono essere applicati su vegetali in crescita o cresciuti, o comunque meno di dieci mesi prima della raccolta; inoltre è vietato il pascolamento nei suoli in cui sono stati sparsi i fanghi da meno di tre settimane. Va poi tenuta in considerazione la richiesta di nutrienti delle piante e non deve essere intaccata la qualità del suolo e delle falde (European Commission, 2012).

La Commissione Europea ha iniziato, più di dieci anni fa, il processo di aggiornamento della Direttiva, elaborando nel 2000 un documento denominato *“3rd draft”* (European Commission, 2000), che impone limiti più stringenti per i metalli pesanti e per nuovi parametri, tra cui i microinquinanti organici prioritari e i patogeni (Braguglia et al., 2012).

Sulla base della sopracitata Direttiva, i fanghi per essere utilizzabili in agricoltura devono quindi essere stati sottoposti a trattamento, devono rispettare i limiti indicati per determinati parametri e non devono essere classificati come *pericolosi* (ai sensi del D. Lgs. 22/1997). Inoltre devono avere un effetto concimante e/o ammendante sul terreno. La quantità e il periodo di applicazione viene determinato sulla base delle caratteristiche del fango, del terreno e delle esigenze agronomiche delle colture. Durante l'applicazione, o subito dopo, il fango va interrato mediante lavorazione della terra, evitando la diffusione di aerosol, il ruscellamento, il ristagno e il trasporto del fango oltre l'area destinata.

La normativa di riferimento per l'utilizzazione dei fanghi nella Regione Veneto è la DGRV n. 338 del 11 febbraio 2005.

Altre più recenti Direttive riguardano specifici aspetti della gestione dei fanghi.

Lo smaltimento dei fanghi come rifiuti speciali in discariche controllate viene regolamentato dalla Direttiva 1999/31/CE, relativa alle discariche dei rifiuti; è stata recepita con il D. Lgs. 36/2003.

L'incenerimento dei rifiuti è disciplinato dalla Direttiva 2000/76/CE, recepita dal D. Lgs. 133/2005.

Recentemente la Direttiva 2008/98/CE, relativa ai rifiuti, ha introdotto nuovi concetti in questo settore. Per esempio viene imposto l'obiettivo di raggiungere la "cessazione della qualifica di rifiuto" (*end-of-waste status*) dopo il recupero completo, tenendo comunque sempre in considerazione la gerarchia dei rifiuti (in ordine di priorità): prevenzione, preparazione per il riutilizzo, riciclaggio, recupero di altro tipo (per esempio il recupero di energia) e smaltimento. Questa Direttiva è stata recepita dal D. Lgs. 205/2010.

1.5 Progetto Routes

La sperimentazione descritta in questa tesi rientra nel progetto europeo Routes ("*Novel processing routes for effective sewage sludge management*"), che ha come obiettivo la messa a punto di tecniche innovative nel trattamento dei fanghi urbani. Ad oggi, specialmente nei Paesi in cui le tecnologie sono meno avanzate, l'applicazione agronomica diretta e la discarica sono i modi di smaltimento più impiegati. Nei Paesi in cui invece questi metodi sono stati proibiti, sono utilizzabili solo sistemi di distruzione ad alta temperatura (EU-Routes, 2012).

I principali obiettivi del Routes sono (Braguglia et al., 2012; EU-Routes, 2012):

- la preparazione del fango per l'utilizzazione in agricoltura, trasformandolo in un prodotto stabilizzato e sicuro, con specifica attenzione a microinquinanti organici, metalli pesanti, patogeni e composti fitotossici;
- la minimizzazione della produzione dei fanghi biologici attraverso soluzioni tecniche innovative basate su diversi approcci, sia in linea acque, sia in linea fanghi;
- il recupero di materiali di valore prima dello smaltimento dei fanghi, producendo fertilizzanti liquidi o biopolimeri, oppure ottimizzando la produzione di metano per mezzo della digestione anaerobica;
- lo smaltimento dei fanghi non recuperabili mediante un processo di ossidazione a umido, evitando il ricorso al convenzionale incenerimento;
- la minimizzazione dei consumi energetici del pompaggio del fango in funzione della concentrazione in solidi.

La finalità generale del progetto Routes è perciò sviluppare e validare un insieme di differenti soluzioni da applicare in diverse circostanze, tenendo in considerazione la gerarchia sui rifiuti indicata nella Direttiva 2008/98/CEE (Braguglia et al., 2012).

Il progetto è coordinato dall'Irsa ed è stato finanziato con 3.36 milioni di €, mediante la call FP7-ENV 2010 "*Soluzioni innovative per il trattamento e la gestione dei fanghi urbani*".

2 Digestione anaerobica

2.1 Generalità del processo

La digestione anaerobica è un'efficiente tecnologia di stabilizzazione biologica che sfrutta la naturale decomposizione anaerobica per ridurre i volumi dei rifiuti e, allo stesso tempo, produrre biogas (Chen et al., 2008). In aggiunta, viene stabilizzata la materia organica putrescibile, riducendo il contenuto in carbonio (o il rapporto C/N) attraverso la degradazione dei solidi volatili e di altri materiali organici. Il processo avviene in un reattore riscaldato ed è condotto da un complesso consorzio microbico in condizioni strettamente anaerobiche, cioè in assenza di ossigeno molecolare o di ossigeno legato ad altri elementi (potenziale di ossido-riduzione, ORP, inferiore a -200 mV) (Appels et al., 2008).

Il biogas prodotto è composto da CH₄ al 65-70% e CO₂ al 30-35%, con tracce di N₂, H₂, H₂S e vapor d'acqua. La densità relativa, rispetto a quella dell'aria, è circa 0.86 (Appels et al., 2008; Tchobanoglous et al., 2003). Il potere calorifico, considerando una concentrazione media del 65% di CH₄, è approssimativamente 21-25 MJ/m³, circa il 30-40% in meno rispetto al gas naturale (37.3 MJ/m³) (Appels et al., 2008). Il biogas può essere utilizzato come combustibile per caldaie e motori a combustione interna, che a loro volta possono far funzionare pompe e soffianti, oppure possono produrre elettricità per usi interni all'impianto. L'acqua, riscaldata attraverso le caldaie, gli scambiatori dei motori e le caldaie a recupero, può essere impiegata per scaldare gli edifici dell'impianto e i fanghi in ingresso al digestore anaerobico. In alternativa si può impiegare il biogas in sistemi di cogenerazione, che producono combinatamente energia termica (generalmente come acqua calda o vapore) ed elettrica, con la possibilità di vendere eventuali surplus rispetto ai fabbisogni dell'impianto.

L'unico aspetto problematico del biogas è la presenza al suo interno di alcune sostanze in traccia, come H₂S, N₂, vapore acqueo e particolato solido; in genere quindi è necessario un trattamento di depurazione prima della combustione, per esempio tramite scrubber a secco o a umido (Tchobanoglous et al., 2003).

La possibilità dell'ottimizzazione dei costi mediante l'uso del biogas ha permesso un'ampia diffusione della digestione anaerobica, tanto che è considerata una fase essenziale di un moderno impianto di depurazione (Appels et al., 2008). In aggiunta le potenzialità legate allo sfruttamento del biogas sono ampiamente riconosciute, tanto che è ritenuto essere un importante contributo per la richiesta di energia futura in Europa, sebbene sia comunque necessario continuare lo sviluppo del processo (Appels et al., 2008).

Il digestato risultante dal processo può essere utilizzato generalmente come fertilizzante in ambito agricolo, in alternativa ai concimi artificiali. Infatti contiene nutrienti per i vegetali (N, P, K e Mg) e materia organica, i quali hanno effetti positivi sulla qualità del suolo, in quanto ne favoriscono la strutturazione, ne aumentano la capacità di trattenere l'acqua e stimolano l'attività batterica (Marinari et al., 2000; Levén et al., 2012). Gli effluenti dei digestori anaerobici, per essere utilizzati in questa maniera, devono comunque rispettare i limiti imposti dalla normativa di settore, al fine di minimizzare gli eventuali effetti negativi per la salute delle persone e dell'ambiente (Levén et al., 2012). Inoltre l'applicazione del digestato non deve provocare la diminuzione della biodiversità microbica del terreno e non devono esserci effetti dannosi sulla qualità a lungo termine delle falde acquifere e del suolo.

Questi danni possono essere causati da una serie di inquinanti organici presenti nel digestato. La loro presenza e concentrazione dipende sia dalla composizione dell'alimentazione in entrata al digestore, sia dalla gestione del processo, e in particolar modo dalla temperatura (Levén et al., 2006). Se il processo di digestione anaerobica non è in grado di degradare sufficientemente questi contaminanti organici, il digestato ovviamente avrà un minor valore come fertilizzante, o addirittura non potrà essere utilizzato per questo scopo (Levén et al., 2012).

2.1.1 Fasi della digestione anaerobica

Il processo, come si vede nella tab. 3, si sviluppa nelle fasi di idrolisi, acidogenesi e metanogenesi. Sono coinvolti diversi tipi di batteri che vivono in associazione sintrofica:

1. Nella prima fase i microorganismi idrolitici degradano sia il materiale organico insolubile, sia i composti ad alto peso molecolare, come lipidi, polisaccaridi, proteine e acidi nucleici, in sostanze organiche solubili, tra cui amminoacidi e acidi grassi (Appels et al., 2008).
2. Questi composti vengono ulteriormente frammentati nella fase seguente, in cui i batteri acidogenici (o fermentativi) producono acidi grassi volatili (VFA) assieme ad NH_3 , CO_2 , H_2S ed altri sottoprodotti. Successivamente gli acetogeni degradano gli acidi organici più grandi e gli alcoli principalmente in acido acetico, CO_2 e H_2 (Appels et al., 2008).
3. Nella fase finale di metanogenesi, è prodotto metano a partire dai composti risultanti dalla fase precedente. La conversione è a carico di due diversi gruppi di metanogeni: gli idrogenotrofi utilizzano H_2 come co-substrato per la riduzione del CO_2 , mentre gli acetoclastici (o acetotrofi) frammentano l'acetato in CH_4 e CO_2 .

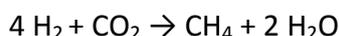
Tabella 3 Schema del processo di digestione anaerobica di substrati complessi particolati

Fasi del processo	Microorganismi	Evoluzione del substrato
Idrolisi	IDROLITICI Proteolitici Lipolitici Cellulolitici Amilolitici	Substrati organici particolati ↓
Acidogenesi	ACIDIFICANTI Acetogeni Omoacetogeni	Composti organici solubili ↓
Metanogenesi	METANOGENI	CH ₄ CO ₂

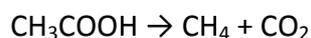
Per effettuare la degradazione, i microorganismi idrolizzanti possono inizialmente colonizzare la superficie del materiale particolato fino a ricoprirla interamente, per poi rilasciare degli enzimi extracellulari che frammentano le molecole complesse in monomeri (Vavilin et al., 1996), utilizzabili dai batteri acidogenici fermentanti. Quest'ultimi ossidano i substrati organici semplici a piruvato, che successivamente viene convertito in acidi grassi volatili, alcoli e chetoni, che sono i substrati di partenza per il seguente stadio acetogenico. I batteri acetogeni producono, utilizzando i substrati formati dall'idrolisi e dall'acidificazione, acido acetico, acido formico, CO₂ e H₂.

La formazione di CH₄ rappresenta il risultato ultimo della catena sintrofica anaerobica, in quanto è l'unico composto non reattivo nell'intero processo. La produzione di CH₄ avviene sostanzialmente attraverso due diverse vie, entrambe a carico dei metanogeni, un gruppo di Archea anaerobi obbligati (Madigan and Martinko, 2007).

Il primo percorso è portato avanti dagli archea idrogenotrofi, che compiono l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno molecolare (donatore di elettroni), riducendo il carbonio del CO₂ (accettore di elettroni) (Madigan and Martinko, 2007):



Il secondo percorso, al quale è dovuto la maggior parte della produzione di CH₄ (Malina et Pohland, 1992), è condotto dagli archea acetoclastici. Il metano viene formato per mezzo di una reazione di transmetilazione a partire dal gruppo metilico di substrati organici a basso peso molecolare, come l'acido acetico (Madigan and Martinko, 2007):



I due ceppi di archea metanogeni svolgono delle funzioni necessarie per il mantenimento della stabilità del sistema: in primo luogo, degradando gli acidi acetico e formico, mantengono bassa la concentrazione degli acidi nel mezzo, prevenendo così l'inibizione dei processi di degradazione dei substrati organici per eccesso di acidità. Dall'altro lato mantengono bassa la concentrazione di H_2 , favorendo così la conversione degli alcoli e degli acidi grassi a catena lunga ad acetato ed H_2 (Malina and Pohland, 1992). Quest'ultimo fattore è molto importante perché un rallentamento della via idrogenotrofica comporta l'accumulo di H_2 nel mezzo, con la conseguente inibizione della produzione di CH_4 . Anche il percorso acetoclastico può subire fenomeni di inibizione se presenti alti quantitativi di acido acetico.

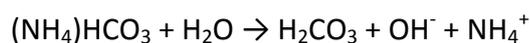
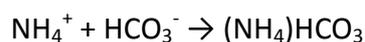
2.1.2 Parametri del sistema anaerobico

I microorganismi delle prime due fasi della digestione anaerobica differiscono profondamente dai metanogeni, in termini di fisiologia, esigenze nutrizionali, cinetiche di crescita e sensibilità alle condizioni ambientali. Per questo motivo la mancanza di equilibrio tra i due gruppi microbici è la prima causa di instabilità nei reattori (Chen et al., 2008). I principali parametri che influenzano questo complesso consorzio microbico sono trattati di seguito:

- La temperatura ha un importante effetto sulle caratteristiche chimico-fisiche dei componenti del substrato; inoltre influenza la velocità di crescita e il metabolismo dei micro-organismi, condizionando quindi anche le dinamiche di popolazione nel sistema. In più questo parametro ha un effetto significativo sulla pressione parziale dell' H_2 , influenzando ulteriormente le cinetiche del metabolismo sintrofico (Appels et al., 2008).
Una temperatura di esercizio più alta ha vari benefici, tra cui la maggiore solubilità dei composti organici, l'aumento della velocità delle reazioni e l'incremento del tasso di mortalità dei patogeni. Tuttavia le alte temperature hanno diversi effetti antagonisti ed eventuali sbalzi termici possono destabilizzare il sistema e diminuire l'efficienza della biometanizzazione. I metanogeni acetoclastici infatti sono uno dei gruppi più sensibili e vulnerabili all'incremento della temperatura (Appels et al., 2008).
- Ogni gruppo di microorganismi ha un caratteristico optimum di pH. Nello specifico i metanogeni, che sono estremamente sensibili a questo parametro, hanno l'optimum tra 6.5 e 7.2, mentre i batteri fermentativi possono esercitare la loro attività in un intervallo di pH molto più ampio, compreso tra 4.0 e 8.5 (Appels et al., 2008). In genere il pH nei digestori anaerobici è compreso tra 6.4 e 7.5.
- Gli acidi grassi volatili (VFA) sono i più importanti intermedi formati nel processo, ma se presenti in livelli elevati possono causare tossicità nei confronti dei metanogeni.

I batteri acidificanti hanno delle cinetiche di crescita più veloci rispetto a quelle dei metanogeni. In presenza di un carico organico eccessivo quest'ultimi possono quindi non essere in grado di consumare i VFA e l'H₂ abbastanza velocemente. Ne deriva un accumulo dei VFA e un conseguente calo del pH del sistema. L'aumento delle forme non dissociate dei VFA provoca tossicità, in quanto esse possono entrare liberamente nella membrana cellulare microbica, dove poi si ridissociano causando un calo del pH interno che altera l'omeostasi. L'incremento repentino dei VFA è quindi indicatore di instabilità del sistema e può derivare anche da sbalzi termici o dalla presenza di composti tossici. (Appels et al., 2008).

- Il processo produce rilevanti quantità di ammoniaca, che deriva principalmente dalla degradazione biologica delle proteine (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008). Questo composto, che è presente in soluzione come ione ammonio, forma una sistema tampone assieme al CO₂ disciolto. In questa maniera viene neutralizzata l'acidità prodotta dagli acidogeni e viene mantenuto un pH adatto per i metanogeni. Considerato il pH generalmente presente nei digestori, risultano favorite le seguenti reazioni:



Oltre allo ione ammonio è presente in soluzione anche l'ammoniaca libera (*Free Ammonia*, FA). La sua molecola idrofobica è un'importante causa di inibizione, perché può diffondere passivamente attraverso la membrana cellulare, causando nelle cellule squilibrio protonico e/o mancanza di potassio (Chen et al., 2008). I metanogeni, e in particolare gli acetoclastici, sono i più suscettibili di inibizione dovuta a questo parametro, interrompendo la crescita prima rispetto agli altri gruppi del consorzio microbico (Chen et al., 2008). Un innalzamento del pH può comportare un aumento di tossicità, poiché a pH più alti si verifica un incremento nel rapporto FA/NH₄⁺. L'instabilità dovuta all'ammoniaca spesso comporta un accumulo dei VFA, che a sua volta provoca l'abbassamento del pH, con il conseguente calo di FA. L'interazione tra FA, VFA e pH può così condurre ad uno "stato stazionario inibito", in cui il processo procede stabilmente ma con una più bassa produzione di metano. La concentrazione di FA aumenta anche in conseguenza di un innalzamento della temperatura nel reattore (Chen et al., 2008).

- Per la crescita dei microorganismi è necessario un adeguato rapporto tra i macronutrienti. Nella digestione anaerobica sono richiesti rapporti COD:N attorno a 400:7 e 1000:7, rispettivamente per carichi di substrato alti e bassi, mentre il rapporto N:P dovrebbe essere circa 7:1 (Malina and Pohland, 1992). Moletta (2005) fornisce dei valori abbastanza simili nel rapporto COD:N:P adatto per la digestione anaerobica, 800:5:1.

2.1.3 Inibenti

A seconda dell'origine dei materiali trattati, il flusso in entrata al reattore può contenere sostanze inibitorie o tossiche. Un loro eventuale accumulo può causare instabilità nel sistema, indicata dalla ridotta produzione di biogas e/o dal minor contenuto di metano, assieme al possibile accumulo di acidi organici. In alcuni casi il sistema risulta essere addirittura non recuperabile (Chen et al., 2008).

Oltre alla già discussa ammoniacale, si possono citare:

- i solfuri; il solfato è un normale costituente di alcune acque reflue industriali e nei digestori anaerobici è ridotto a solfuro dai batteri solfato riduttori (*Sulfate Reducing Bacteria*, SRB). L'inibizione può esser dovuta a fenomeni di competizione tra SRB e altri anaerobici per substrati organici e inorganici comuni, con il calo della produzione di metano. Inoltre vari gruppi batterici vengono inibiti per tossicità al solfuro (Chen et al., 2008);
- gli ioni dei metalli leggeri (Na, K, Mg, Ca e Al); sono presenti nell'influenza al reattore e possono essere rilasciati dalla degradazione della materia organica (come biomassa), ma possono anche essere aggiunti al sistema per regolare il pH. La crescita microbica è stimolata da questi componenti necessari, tuttavia concentrazioni eccessive la rallentano o la bloccano (Chen et al., 2008);
- i metalli pesanti (Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Cd e Ni); possono essere presenti in concentrazioni significative nelle acque reflue civili e nei fanghi. Non sono biodegradabili e possono accumularsi fino a raggiungere livelli potenzialmente tossici. La tossicità è attribuita alla distruzione della struttura degli enzimi e al conseguente blocco delle loro funzioni, a causa della formazione di legami tra i metalli e i tioli (o altri gruppi) sulle molecole delle proteine, oppure per la sostituzione dei metalli presenti naturalmente nei gruppi prostetici degli enzimi. È stato riscontrato che i metalli pesanti sono una delle maggiori cause di instabilità e non recuperabilità dei digestori anaerobici (Chen et al., 2008);
- i composti organici, tra cui alchil benzeni, benzeni alogenati, nitrobenzeni, fenoli, alchil fenoli, fenoli alogenati, nitrofenoli, alcani, alifatici alogenati, alcoli, alcoli alogenati, aldeidi, eteri, chetoni, acrilati, acidi carbossilici, ammine, nitrili, ammidi, piridine, acidi grassi a catena lunga, surfattanti e detergenti. In genere sono poco solubili in acqua e vengono adsorbiti sulle superfici delle particelle solide dei fanghi, arrivando fino ad alte concentrazioni. L'accumulo di inquinanti apolari nella membrana batterica causa rigonfiamento e successiva fessurazione della stessa, con interruzione del gradiente ionico e infine lisi cellulare (Chen et al., 2008)
Nel caso in cui la digestione anaerobica sia effettuata con substrati ricchi in fenoli, per esempio i reflui vinicoli, come nella sperimentazione descritta nella presente tesi, è necessario valutare la possibilità di accumulo di questi composti organici. I fenoli infatti possono causare effetti

dannosi sulle attività microbiche di processo, provocando in particolare inibizione sui metanogeni acetotrofi; inoltre, se non degradati sufficientemente, possono diminuire la qualità del digestato come fertilizzante o addirittura possono renderlo nocivo per le funzioni microbiche del suolo, con riduzione della produttività (Levén et al., 2012). La degradazione anaerobica dei fenoli è condotta da consorzi metanogeni e avviene sia in mesofilia, sia in termofilia. Tuttavia è stato evidenziato che l'abbattimento è molto più efficiente a temperature mesofile, in particolare sotto i 50 °C. Questo può essere dovuto al fatto che in termofilia la diversità microbica è minore; inoltre i consorzi metanogeni fenolo-degradanti sono diversi rispetto a quelli mesofili e utilizzano altri percorsi metabolici. Un'altra spiegazione può essere che degli enzimi di queste vie metaboliche siano sensibili alla temperatura, infatti alcuni vengono inattivati sopra i 48 °C. In generale quindi è consigliabile adottare delle temperature di processo mesofile in caso di substrati ricchi in fenoli (Levén et al., 2012).

2.1.4 Approcci processistici

Sono state sviluppate diverse varianti per il processo di digestione anaerobica.

Si può in primo luogo distinguere tra processo a fase unica (o monostadio: gli step di idrolisi, acidogenesi e metanogenesi avvengono simultaneamente in un unico reattore) e processo a fasi separate (o bistadio: in un primo reattore viene effettuata l'idrolisi e l'acidogenesi, mentre la metanogenesi viene realizzata in un secondo reattore).

Un'altra classificazione può essere effettuata sulla base del tipo di alimentazione del reattore, che può essere continua o discontinua (*batch*). Si possono poi distinguere i processi in cui il substrato viene miscelato nel reattore da quelli in cui viene fatto scorrere attraversando fasi diverse (*plug-flow*).

La digestione anaerobica può essere effettuata a secco (*dry digestion*: quando il tenore di solidi è maggiore del 20%), a semi-secco (*semi-dry digestion*: quando il tenore di solidi è compreso tra il 10 e il 20%) e a umido (*wet digestion*: quando il tenore di solidi è minore del 10%).

Infine, ma non meno importante, si possono distinguere tre condizioni termiche operative: psicrofilia (temperatura inferiore a 25 °C, raramente impiegata), mesofilia (tra 30 e 38 °C) e termofilia (tra 50 e 57 °C) (Appels et al., 2008). La digestione termofila è più veloce rispetto alla mesofila, per l'incremento della velocità delle reazioni chimiche con la temperatura. Altri vantaggi della termofilia sono la maggiore riduzione dei solidi, la maggiore disidratabilità dei digestati, il migliore grado di stabilizzazione del digestato e un più efficiente abbattimento degli organismi patogeni. Gli svantaggi sono la maggiore richiesta di energia, la possibilità di odori sgradevoli e la

minore qualità del surnatante a causa delle grandi quantità di solidi disciolti; inoltre i batteri termofili sono molto più sensibili alle fluttuazioni di temperatura rispetto ai mesofili, con conseguenti maggiori possibilità di instabilità dei processi (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008; Tchobanoglous et al., 2003). L'insieme degli aspetti negativi ha limitato un'ampia commercializzazione della digestione anaerobica termofila (Chen et al., 2008).

2.1.5 Aspetti positivi e negativi

La digestione anaerobica, come già affermato precedentemente, è caratterizzata da molti vantaggi rispetto alle altre tecnologie di stabilizzazione dei fanghi (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008; Malina and Pohland, 1992):

- la possibilità di utilizzare il biogas, che ha un elevato potere calorifico ed è una sorgente di energia rinnovabile. È stato stimato che il potenziale annuale di produzione di biogas mediante digestione anaerobica in Europa è più di 200 miliardi di m³;
- la riduzione di massa dei fanghi in uscita;
- la buona stabilizzazione dei fanghi in uscita;
- l'inibizione dei batteri patogeni;
- la mitigazione dei cattivi odori per il consumo parziale della materia organica putrescibile;
- la bassa richiesta di energia e i bassi costi operazionali;
- la bassa richiesta di nutrienti per la biomassa microbica;
- la possibile utilizzazione del digestato in agricoltura, con i conseguenti risparmi nei fertilizzanti.

Ciò nonostante, la digestione anaerobica presenta anche vari limiti (Appels et al., 2008):

- la frazione organica non subisce una decomposizione completa;
- le cinetiche di reazione sono piuttosto lente, di conseguenza i digestori hanno grandi volumetrie e costi elevati;
- il processo è vulnerabile a vari inibitori;
- il surnatante ha in genere qualità piuttosto scarsa;
- nel biogas sono presenti anche altri costituenti oltre al metano, tra cui CO₂, H₂S ed eccessivo vapore d'acqua sotto forma di umidità;
- la possibile presenza di silossani volatili nel biogas può recare gravi danni ai sistemi di recupero energetico per la formazione di silice microcristallina;
- si verifica un aumento di concentrazione dei metalli pesanti e di vari composti organici industriali recalcitranti nel fango residuale, a causa del significativo consumo della materia organica nel processo di digestione, il quale però lascia intatte la frazione minerale e quella non degradabile.

2.2 Co-digestione anaerobica

Nel corso degli ultimi anni la normativa di settore ha imposto limiti sempre più stringenti per il carbonio, l'azoto e il fosforo negli effluenti degli impianti di depurazione. Questa esigenza ha reso necessaria l'applicazione di processi avanzati per la rimozione dei nutrienti. I processi BNR (*Biological Nutrients Removal*) tuttavia richiedono, per essere efficienti, del quantitativo necessario di carbonio, come COD. In conseguenza di ciò, in linea acque non viene più effettuata la sedimentazione primaria, con lo scopo di conservare la frazione particolata del COD influente. In aggiunta, per garantire la capacità di nitrificazione dei fanghi attivi, vengono imposti degli elevati tempi di ritenzione (SRT > 10 giorni), ottenendo già nel processo di ossidazione una parziale stabilizzazione del fango; questo provoca però un calo della produzione di biogas nell'eventuale digestione anaerobica seguente (Bolzonella et al., 2005). Probabilmente gli elevati SRT comportano la degradazione aerobica della parte più biodegradabile dei fanghi attivi, la quale è composta principalmente da materia organica particolata intrappolata nei fiocchi e residui derivanti dall'idrolisi delle cellule (Bolzonella et al., 2005); questa frazione pertanto non viene convertita a metano. La fig. 2 dimostra che all'aumentare del tempo di ritenzione dei fanghi attivi (SRT) diminuisce la produzione specifica di biogas (SGP).

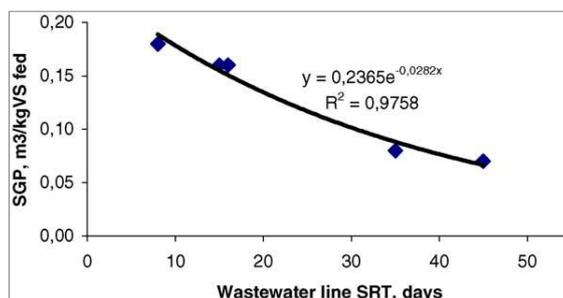


Figura 2 Relazione tra la produzione specifica di biogas (SGP) e il tempo di ritenzione dei fanghi (SRT) (da Bolzonella et al., 2005)

Nel complesso quindi gli elevati SRT e l'assenza dei fanghi primari, caratterizzati invece da un'elevata fermentescibilità, hanno comportato un netto calo dell'efficienza della digestione anaerobica. Il processo risulta poco vantaggioso, sia dal lato economico, sia da quello di processo, se effettuato con soli fanghi secondari, che hanno un basso potenziale di biometanizzazione, con produzioni specifiche di biogas comprese tra 0,07 e 0,18 m³/kgVS_{fed} (Bolzonella et al., 2005).

Una soluzione per aumentare la produzione di biogas può essere la co-digestione anaerobica, che consiste nell'aggiunta di altri co-substrati organici, tra cui:

- liquami e letami derivanti dagli allevamenti (*livestock effluents*),
- colture vegetali dedicate (*energy crops*),
- rifiuti organici (*biowaste*);
- rifiuti organici derivanti dall'agricoltura (*agrowaste*).

Quest'ultimo tipo di substrati è caratterizzato in genere da pH bassi e da una scarsa capacità tampone, di conseguenza spesso la loro singola digestione anaerobica risulta essere problematica, per il possibile accumulo di VFA. L'aggiunta di letami o di fanghi aumenta la capacità tamponante del sistema, con una migliore stabilizzazione del pH. La miscelazione di due o più substrati permette inoltre di bilanciare meglio il rapporto C:N (Riaño et al., 2011).

2.3 Stato dell'arte

Nel corso degli ultimi anni, in Italia e in Europa, hanno preso vita varie filiere agro-energetiche per la produzione di biogas, mediante co-digestione di reflui zootecnici con scarti organici industriali e colture energetiche dedicate (Dinuccio et al., 2009). Questa rapida diffusione degli impianti agricoli è dovuta certamente ai notevoli incentivi pubblici per le energie rinnovabili. L'aspetto più critico, e criticato, dell'intero sistema sta nel fatto che una parte molto significativa dell'alimentazione in entrata ai digestori anaerobici è composta da prodotti agricoli di valore, principalmente insilato di cereali e mais. I cereali sono la sorgente di cibo più importante nel mondo, sia per l'alimentazione del bestiame, sia per la sussistenza umana. La FAO (2011) prevede che la domanda di cibo aumenterà nel futuro; allo stesso tempo il passaggio dai combustibili fossili verso la produzione energetica con coltivazioni dedicate porterà ad un aumento dei prezzi dei prodotti agricoli alimentari (Dinuccio et al., 2010). In Italia si è già assistito alla modificazione dei prezzi delle produzioni agricole, con la conseguente variazione del costo dei prodotti di trasformazione derivanti dall'allevamento, tra cui carne e latte (Dinuccio et al., 2009). Risulta quindi necessario rivalutare se sia effettivamente conveniente destinare una frazione delle risorse alimentari per la produzione energetica, considerando la problematica non solo da un punto di vista economico, ma anche etico.

Una possibile soluzione per evitare l'uso delle coltivazioni vegetali per la produzione energetica consiste nello sfruttamento di molti tipi di biomasse non alimentari. Attualmente infatti grandi quantità di sottoprodotti agro-industriali non hanno mercato e sono destinati a discarica, mentre potrebbero essere adatti per la co-digestione anaerobica (Dinuccio et al., 2009).

Tra i tanti settori dell'agro-industria, uno dei più rilevanti risulta essere quello vinicolo, sia nel contesto italiano, sia in quello mondiale. I sottoprodotti vengono di norma conferiti in distilleria, mentre la loro co-digestione anaerobica potrebbe essere un'alternativa vantaggiosa.

Moletta (2005) afferma che la digestione anaerobica è particolarmente indicata per il trattamento dei reflui vinicoli e di distilleria; essi infatti sono caratterizzati da un basso contenuto in nutrienti rispetto al carbonio, di conseguenza il loro rapporto COD:N:P risulta idoneo per questo tipo di processo. Un trattamento aerobico di questi substrati invece richiederebbe l'aggiunta di N e P, con ulteriori costi.

2.3.1 Stato dell'arte relativo ai reflui vinicoli

Dinuccio et al. (2010) hanno effettuato dei test per valutare il potenziale di produzione di biogas di alcuni sottoprodotti agricoli e agro-industriali: paglia di riso, paglia di orzo, raspi d'uva (le ossature dei grappoli), vinacce fermentate (bucce di uva e semi), sfrido di essiccazione della granella di mais, insilato di bucce di pomodoro (dalla produzione di pelati e succhi) e siero di latte (dalla lavorazione di formaggi freschi). Le prove di digestione anaerobica sono state effettuate a 40 °C per 40 giorni, utilizzando reattori batch da 2 l. Le maggiori produzioni specifiche di metano sono state ottenute con il siero di latte e con lo sfrido di essiccazione della granella di mais. I raspi e le vinacce fermentate hanno avuto le più basse produzioni specifiche (raspi: 0.225 m³_Nbiogas/kgVS, 0.098 m³_NCH₄/kgVS; vinacce: 0.250 m³_Nbiogas/kgVS, 0.116 m³_NCH₄/kgVS). Questo è dovuto all'elevato contenuto di lignina in queste due matrici, la quale non può essere degradata durante la digestione anaerobica.

Nel complesso comunque tutti i substrati testati si sono dimostrati idonei per un loro impiego in impianti di digestione anaerobica. Gli autori, considerando la disponibilità nazionale delle biomasse esaminate, hanno stimato un loro potenziale energetico complessivo di 2450 GWh_{el}/anno, corrispondente a circa lo 0,6% del fabbisogno italiano di energia elettrica. Tale potenziale energetico può essere equiparato a quello ottenibile dalla digestione anaerobica di circa 6.5 milioni di tonnellate di insilato di mais, per la cui produzione sarebbero necessari oltre 1 milione di ettari.

Failla and Restuccia (2009) hanno effettuato delle prove con vinacce tal quali, vinacce senza vinaccioli (semi) e vinacce pestate al mortaio, con reattori batch da 4 l mantenuti a 40 °C per 21 giorni. Le vinacce tal quali (in media 0.140 m³_Nbiogas/gVS e 0.112 m³_NCH₄/kgVS) e pestate (0.124 m³_Nbiogas/gVS e 0.104 m³_NCH₄/kgVS) hanno mostrato delle produzioni maggiori rispetto alle vinacce senza vinaccioli (0.093 m³_Nbiogas/gVS e 0.076 m³_NCH₄/kgVS). Questa evidenza può essere dovuta al fatto che i vinaccioli e le sostanze presenti in essi, come gli oli e i polifenoli, forniscono un contributo non trascurabile alla produzione di biogas.

Riaño et al. (2011) hanno eseguito dei test in batch a 35 °C per 55 giorni, con acque reflue derivanti da una cantina e letame suino. La produzione media di metano risultante è stata 0.269 m³CH₄/kgCOD, con un contenuto in metano nel biogas attorno al 68%.

In aggiunta gli autori hanno compiuto delle prove semi-continue di co-digestione in reattori CSTR da 5l a 35 °C, utilizzando sempre acque reflue di cantina e letame suino in varie proporzioni. Escludendo i risultati per la miscela con il 40% di acque reflue di cantina, che ha dato segni di instabilità, la migliore produzione specifica di biogas è stata ottenuta con il 25% di reflui vinicoli (0.087 m³CH₄/kgCOD_{fed}), con il 59% di metano nel biogas.

La co-digestione di questi due substrati nelle proporzioni ottimali ha dimostrato avere vari effetti positivi: l'aumento della produzione specifica di biogas, il maggiore abbattimento della materia organica e il migliore bilanciamento del rapporto C:N e degli altri macro- e micronutrienti. Inoltre viene aumentata la capacità tampone del sistema che permette di mantenere costante il pH e viene limitata l'inibizione dovuta alla grande quantità di ammoniaca presente nei reflui suini,

comportando nel complesso una maggiore stabilità del processo. La digestione anaerobica delle sole acque reflue di cantina risulta comunque difficile da effettuare per il pH basso.

Fountoulakis et al. (2008) hanno effettuato una prova in continuo di digestione anaerobica di un refluo derivante dall'estrazione di vinacce con acqua, e due test di co-digestione dello stesso con residui d'olio e acque reflue di un macello, rispettivamente. Le prove sono state effettuate a 35 °C in reattori da 1 l con un tempo di ritenzione idraulica (HRT) di 20 giorni. In stato stazionario, la produzione specifica di metano è stata più alta nei test di co-digestione (0.163 e 0.191 m³CH₄/kgCOD_{fed} rispettivamente) rispetto a quella ottenuta con la digestione delle sole vinacce (0.147 m³CH₄/kgCOD_{fed}). In tutte le prove il biogas è stato caratterizzato da un contenuto di metano tra il 62 e il 69%. Nella prova effettuata con sola vinaccia è stato notato, dopo un iniziale incremento della produzione di biogas, un decremento della stessa dopo circa il trentesimo giorno. L'accumulo di composti polifenolici è stato indicato essere una possibile causa del calo nella produzione di biogas.

Gli autori hanno inoltre effettuato dei test in batch a 35 e 55 °C, effettuando delle co-digestioni con le vinacce e i due co-substrati citati in precedenza. Le prove dimostrano una produzione di metano in termofilia (0.301 e 0.219 m³CH₄/kgCOD_{fed} rispettivamente) più alta del 19-29% rispetto alla mesofilia (0.214 e 0.188 m³CH₄/kgCOD_{fed} rispettivamente).

Gunaseelan (2004) ha effettuato uno studio per valutare il potenziale di biometanizzazione di una serie di scarti solidi derivanti dalla frutta e dalla verdura, mediante test in batch a 35 °C. Sono state testate anche vinacce e raspi. Le vinacce hanno dimostrato avere una produzione specifica di metano (0.283 m³CH₄/kgVS_{fed}) e una velocità di metanizzazione (0.091 d⁻¹) decisamente superiori a quella dei raspi (rispettivamente 0.180 m³CH₄/kgVS_{fed} e 0.016 d⁻¹).

Meno recente, ma interessante per il substrato vinicolo utilizzato, è il lavoro effettuato da Lo and Liao (1986). Gli autori hanno infatti effettuato una prova di co-digestione anaerobica con letame bovino e feccia di vino dopo distillazione alcolica (anche nella sperimentazione che sarà descritta in questa tesi è stata utilizzata la feccia, ma non distillata). La prova è stata effettuata a 35 °C con un reattore a film fisso da 3.6 l, alimentato con una miscela 1:1 dei due substrati sulla base dei solidi volatili. Il tempo di ritenzione idraulica è stato mantenuto a 4 giorni. La produzione specifica di metano è stata 1.048 m³CH₄/kgVS_{fed} e 0.367 m³CH₄/kgVS_{fed}, nella co-digestione di letame e, rispettivamente, feccia fresca e feccia stoccata per due mesi e mezzo a 4 °C. La minore produzione specifica di metano ottenuta con la feccia stoccata viene giustificata dagli autori considerando la fermentazione della stessa durante lo stoccaggio, con un conseguente abbassamento del rapporto COD/VS, nonostante la bassa temperatura di conservazione. Nelle due prove il contenuto di metano nel biogas è stato rispettivamente 65 e 64%.

La tab. 4 riassume lo stato dell'arte relativo alla digestione e alla co-digestione anaerobica dei sottoprodotti e dei reflui dell'industria vinicola. Per le sperimentazioni dei diversi autori è stato riportato il tipo di substrato utilizzato, la tipologia di processo e di reattore, la temperatura operativa, le produzioni specifiche di biogas e di metano e la percentuale di metano nel biogas.

Tabella 4 Stato dell'arte della digestione e co-digestione anaerobica dei sottoprodotti e dei reflui di vinificazione

Substrato (Refluo vinicolo)	Processo (anaerobico)	Reattore	T °C	Produzione specifica di biogas e metano			CH ₄ %	Autori
				m ³ biogas/kgTVS	m ³ CH ₄ /kgTVS	m ³ CH ₄ /kgCOD		
fecce (fresche)	co-digestione	reattore a film fisso	35		1.048		65	Lo and Liao, 1986
fecce (stoccate)	co-digestione	reattore a film fisso	35		0.367		64	Lo and Liao, 1986
vinacce	digestione	batch	40	0.250	0.116		46	Dinuccio et al., 2010
vinacce	digestione	batch	35		0.283			Gunaseelan, 2003
vinacce	digestione	batch	40	0.120-0.159	0.096-0.128		80-81	Failla and Restuccia., 2009
vinacce pestate	digestione	batch	40	0.104	0.124		84	Failla and Restuccia., 2009
vinacce senza vinaccioli	digestione	batch	40	0.093	0.076		82	Failla et Restuccia., 2009
vinacce	co-digestione	batch, biomassa adesa	35		0.15			Colussi et al., 2009
vinacce esauste	co-digestione	batch, biomassa sospesa	35		0.08			Colussi et al., 2009
vinacce	co-digestione	batch	35			0.188-0.214		Fountolakis et al., 2008
vinacce	co-digestione	batch	55			0.219-0.301		Fountolakis et al., 2008
vinacce	digestione	CSTR	35			0.147	62-69	Fountolakis et al., 2008
vinacce	co-digestione	CSTR	36			0.163-0.191	62-69	Fountolakis et al., 2008
Acque reflue di cantina	co-digestione	batch	35			0.269	68	Riaño et al., 2011
Acque reflue di cantina	co-digestione	CSTR	35			0.087	59	Riaño et al., 2011
raspi	digestione	batch	40	0.225	0.098		44	Dinuccio et al., 2010
raspi	digestione	batch	35		0.180			Gunaseelan, 2003

Sebbene in letteratura (Moletta, 2005) siano riportati vari casi positivi di digestione anaerobica di reflui vinicoli in piena scala, alcuni studi hanno riscontrato difficoltà nel trattamento anaerobico di queste matrici a causa della presenza di polifenoli (Melamane et al., 2007). Questi composti organici aromatici, tra cui gli acidi gallico, p-cumarico e gentisico, possono mostrare effetti tossici e proprietà inibitorie nei processi. Nello studio di Melamane et al., (2007), è stato comunque evidenziato che una concentrazione di circa 700 mg/l di polifenoli nell'influenza non causa inibizione nel sistema e addirittura questi composti recalcitranti vengono rimossi fino al 84%.

In Italia sono già presenti impianti in piena scala per la produzione di biogas da reflui vinicoli. Il maggiore si trova a Faenza ed è gestito da Caviro. Vengono trattati reflui di cantina e di distilleria mediante 4 digestori anaerobici da 5000 m³ ciascuno, con associati 2 cogeneratori da 1 MW l'uno. I digestori sono alimentati da 220000 ton/anno di borlande di distillazione e fecce di vino e da 150000 ton/anno di reflui agro-industriali provenienti da altri settori. Il carico organico è circa 2.5-3 kgTVS/(m³*d) e il tempo di ritenzione è 18 giorni. Ogni anno sono prodotti 10 milioni di m³ di biogas. Ciò consente di coprire il 90% dei consumi energetici mediante il recupero di residui di lavorazione, potature e verde pubblico, e il 60% dei consumi elettrici con autoproduzione e vendita energia al GSE (Caviro, 2011).

2.4 Reflui vinicoli

2.4.1 Settore viti-vinicolo nel mondo

La produzione del vino è un'arte praticata sin dall'antichità in molti Paesi, in particolare nell'area mediterranea. Al giorno d'oggi la viticoltura è diffusa in tutto il mondo e l'industria vinicola occupa una posizione di notevole interesse nel settore agro-alimentare di molti Paesi industrializzati e in via di sviluppo (ANPA-ONR, 2001).

Secondo i dati dell'*Organisation International de la Vigne et du Vin* (OIV) relativi al 2011, si stima che la superficie mondiale complessiva coperta da vigneti sia di 7.6 Mha (milioni di ettari). La produzione globale di uva è in aumento, raggiungendo nel 2011 i 692 Mqx (milioni di quintali), nonostante l'area mondiale destinata a vigneto sia in continuo calo negli ultimi anni. Questa apparente incongruenza può essere spiegata dalle condizioni climatiche più favorevoli, con conseguente aumento delle produzioni.

La produzione mondiale di vino nel 2011 è stata 265 Mhl (milioni di ettolitri), in calo rispetto agli ultimi anni. Il consumo stimato di vino si aggira attorno ai 244 Mhl, con un andamento nel complesso crescente. (OIV, 2012).

Sempre secondo i dati OIV relativi al 2011, si stima che la superficie italiana coperta da vigneti sia 776 mha (migliaia di ettari), in calo del 15% rispetto al 2000. L'Italia comunque risulta essere nel 2011 il secondo maggior paese produttore al mondo di vino, fornendo il 15.7% della produzione mondiale, con 41580 mhl (migliaia di ettolitri), ponendosi inoltre al primo posto tra i paesi esportatori (OIV, 2012).

Per descrivere la situazione in Italia e in Veneto sono stati presi in considerazione i dati ISTAT relativi all'anno 2011.

La fig. 3 rappresenta la distribuzione della produzione di vino in Italia nel 2011. Il Veneto risulta essere la Regione con la maggior produzione di vino (8569 mhl), circa il 21% della produzione italiana (40632 mhl).

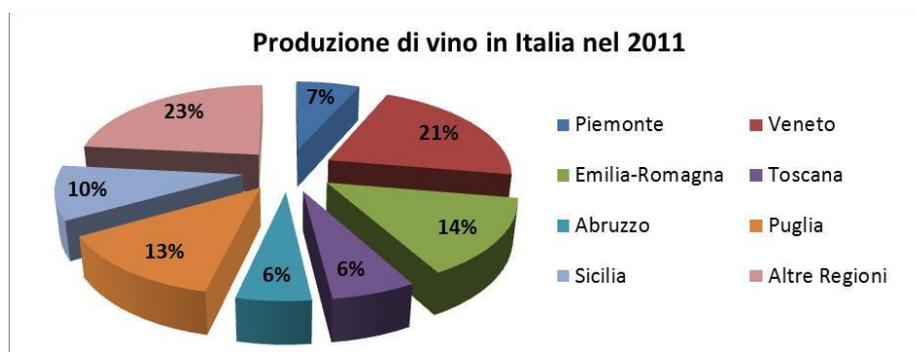


Figura 3 Produzione di vino in Italia nel 2011 (fonte: ISTAT)

La fig. 4 rappresenta la distribuzione della produzione di vino in Veneto nel 2011, sempre secondo i dati ISTAT. Prevale la Provincia di Verona con il 39% della produzione (3367 mhl), seguita da quella di Treviso con il 37% (3196 mhl).



Figura 4 Produzione di vino in Veneto nel 2011 (fonte: ISTAT)

2.4.2 Processo produttivo del vino

Il vino viene definito legalmente come *“il prodotto ottenuto esclusivamente dalla fermentazione alcolica, totale o parziale, di uve fresche, pigiate o non; oppure di mosto di vino”* (Navarre, 1991). L’uva è il frutto della vite, specie botanica appartenente al genere *Vitis*, le cui infiorescenze sono grappoli di racemi. L’uva è composta dal raspo (l’ossatura del grappolo) e dagli acini (i frutti carnosì). Quest’ultimi sono composti a loro volta dalla buccia, dalla polpa e dai vinaccioli (i semi) (Navarre, 1991).

Il processo di vinificazione comprende una serie di processi fisici e biologici. Il vino può essere principalmente bianco o rosso, a seconda del tipo d’uva impiegata e del modo con cui si prepara il mosto. La fig. 5 riassume schematicamente il processo di vinificazione, distinguendo tra materie prime e prodotti, processi di lavorazione e reflui solidi.

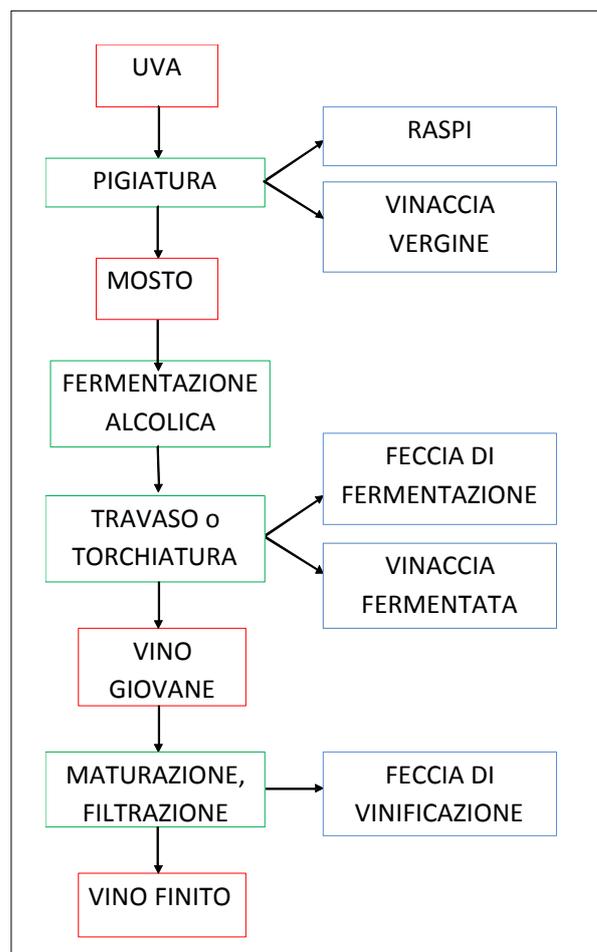


Figura 5 Schema del processo di vinificazione; le materie prime e i prodotti sono riquadrati in rosso, i processi di lavorazione in verde e i reflui solidi in blu

La prima fase è la pigiatura, che consiste nella rottura meccanica degli acini per liberare la polpa e il succo, senza la frantumazione dei vinaccioli e dei raspi. Quest'ultimi vengono successivamente separati mediante la diraspatura. Spesso le due operazioni sono effettuate dal medesimo macchinario e in uscita si ottengono gli acini rotti e i raspi (Navarre, 1991; Ribéreau-Gayon et al., 2010). Il mosto ottenuto viene trasferito nella vasca di fermentazione e viene sottoposto ad un'adeguata solfitazione, che consiste nell'aggiunta di una certa quantità di diossido di zolfo (SO₂) per garantire una buona vinificazione e la conservazione del vino (Navarre, 1991; Ribéreau-Gayon et al., 2010).

La fermentazione alcolica è una reazione biochimica portata avanti da lieviti presenti naturalmente sulla buccia dell'acino maturo. La loro disseminazione nel vigneto è dovuta alle drosofile, piccole mosche frequentemente presenti attorno al materiale vinario. Le due famiglie alle quali appartengono i lieviti enologici sono le *Saccharomycetaceae*, nell'ambito degli Ascomiceti (sporigeni), e le *Cryptococcaceae* all'interno dei Deuteromiceti (asporigeni) (Ribéreau-Gayon et al., 2010). Nel mosto d'uva, l'80-90% dei lieviti appartengono alle specie *Saccharomyces ellipsoideus* (o *cerevisiae*) (sporigeno) e *Kloeckera apiculata* (asporigeno) (Navarre, 1991).

La reazione complessiva può essere rappresentata come la conversione di uno zucchero esoso in diossido di carbonio ed etanolo, con liberazione di energia:



Per ottenere un migliore andamento della fermentazione, e quindi una maggiore qualità del vino, viene spesso aggiunto un inoculo per mezzo di lievito secco attivo o di mosto in fermentazione (Navarre, 1991; Ribéreau-Gayon et al., 2010).

Un'altra importante fase del processo è la torchiatura; consiste nell'estrazione del mosto o del vino che impregna le sostanze solide dell'uva o delle vinacce, separando così la fase solida da quella liquida. Questa operazione viene effettuata sulla vinaccia già fermentata nella vinificazione in rosso, mentre nella vinificazione in bianco si esegue sulle uve fresche leggermente sgrondate. Si ottengono così vinaccia fermentata e vinaccia vergine, rispettivamente.

Nella produzione del vino rosso, per tutta la fase di fermentazione, il mosto resta quindi a contatto con le sostanze solide dell'uva. Queste contengono e rilasciano le sostanze coloranti e i tannini, i quali conferiscono al vino rosso un sapore più intenso rispetto al bianco (Navarre, 1991; Madigan and Martinko, 2007).

I vini rosati sono ottenuti a partire da uve rosse con succo incolore o poco colorato; queste uve possono subire una convenzionale vinificazione in bianco arrivando a dei vini grigi, oppure possono essere sottoposti ad una vinificazione intermedia tra le due descritte, prelevando il mosto dalla vasca di fermentazione dopo una leggera macerazione (Navarre, 1991).

Nel processo di vinificazione in bianco, il succo proveniente dalla sgrondatura e dalla torchiatura è molto torbido e contiene in sospensione resti di bucce e raspi, lieviti, sostanze proteiche e

pectiche. Tutto questo insieme viene denominato feccia di fermentazione e la sua eliminazione (sfecciatura) viene effettuata in seguito a decantazione. La sedimentazione avviene spontaneamente, ma può essere forzata sfruttando l'effetto del freddo o della centrifugazione, oppure vengono aggiunti SO₂ o enzimi pectolitici.

Si stabilisce quindi la seguente stratificazione a partire dal fondo del tino (Navarre, 1991):

- fecce pesanti, costituite da resti di sostanze solide dell'uva e impurità minerali (ghiaia e terra);
- fecce leggere allo stato di deposito flocculoso, costituite dalle sostanze proteiche e pectiche in sospensione;
- mosto più o meno chiaro.

Per separare i sedimenti pesanti dai sedimenti leggeri e dal mosto, vengono utilizzati un tubo, che sifona direttamente il liquido limpido, e parecchi rubinetti installati a varie altezze sul tino. Le fecce pesanti vengono poi ulteriormente filtrate o centrifugate, recuperando ulteriore mosto limpido contenente lieviti e sostanze utili per il futuro vino.

Le fecce leggere si depositano scarsamente, quindi il mosto tende a restare ancora torbido. Si può ricorrere quindi ad una sfecciatura più rapida e completa mediante filtrazione, centrifugazione o, alternativamente, flottazione e raschiamento dopo aggiunta di N₂ (Navarre, 1991).

Il vino ottenuto dopo la fase di fermentazione non è ancora limpido; infatti contiene in sospensione sostanze solide (residui di raspi, bucce e vinaccioli), lieviti, sali più o meno solubili (bitartrato di potassio) che non hanno potuto depositare a causa della liberazione di CO₂.

Lentamente tutto ciò sedimenta formando la feccia di vinificazione, in un fenomeno di chiarificazione naturale. Questo processo viene tuttavia completato con la chiarificazione provocata, mediante per esempio la flocculazione delle sostanze colloidali, la filtrazione attraverso una massa porosa o la centrifugazione.

Prima dell'imbottigliamento è necessaria l'elaborazione del vino nuovo. Questa fase include sia fenomeni di tipo chimico (ossidazione, esterificazione, condensazione e copolimerizzazione), sia di tipo fisico (saturazione, precipitazione, evaporazione, degassamento); inoltre si verifica un'evoluzione chimico-fisica dei colloidali (flocculazione e sedimentazione) che comporta un illimpidimento. L'evoluzione del vino fino al livello ottimale di qualità è definita maturazione, mentre la successiva perdita delle proprietà organolettiche è definita invecchiamento (Navarre, 1991).

2.4.3 Scarti della lavorazione del vino e destino attuale

Le principali tipologie di residui organici derivanti dalla produzione del vino sono:

- le vinacce, in genere inviate in distilleria (ANPA-ONR, 2001);
- i raspi, spesso impiegati in agronomia (ANPA-ONR, 2001);
- le fecce e altre biomasse derivanti dal processo di trasformazione, come per esempio i solidi di filtrazione. Anch'esse in genere sono mandate in distilleria (ANPA-ONR, 2001);
- le acque reflue di cantina, derivanti dalle operazioni di vendemmia, di travaso e di lavaggio delle attrezzature, delle vasche e dei locali. (ANPA-ONR, 2001; Vlyssides et al., 2005; Riaño et al., 2011). Possono contenere residui di polpa d'uva, di bucce e di vinaccioli, oltre a varie sostanze derivanti dai processi di filtrazione, precipitazione e pulizia (Bustamante et al., 2005). Il consumo idrico da parte dell'industria vinicola è notevole, con valori che spaziano da 1.2 a 2 litri di acque reflue per litro di vino prodotto (Vlyssides et al., 2005; Bolzonella et al., 2007; ANPA-ONR, 2001). Lo smaltimento di questi reflui risulta essere piuttosto problematico, in quanto sono caratterizzati da elevati contenuti in carbonio e tendono a emanare cattivi odori rapidamente, a causa dello sviluppo di reazioni batteriche in anaerobiosi. A questi aspetti si aggiungono le grandi variazioni stagionali nei quantitativi di questi rifiuti (Lo and Liao, 1986). Come si vede in fig. 6, ci sono infatti dei picchi di produzione nel periodo che va dalla fine di agosto fino all'inizio di ottobre e successivamente in dicembre (Vlyssides et al., 2005). Questi reflui possono essere trattati direttamente in azienda e successivamente scaricati in corsi superficiali come acque chiarificate; in alternativa possono essere inviati a depuratori pubblici o consortili, mediante autobotti o fognatura (ANPA-ONR, 2001).
- fanghi di depurazione, nel caso di depurazione in loco dei reflui.

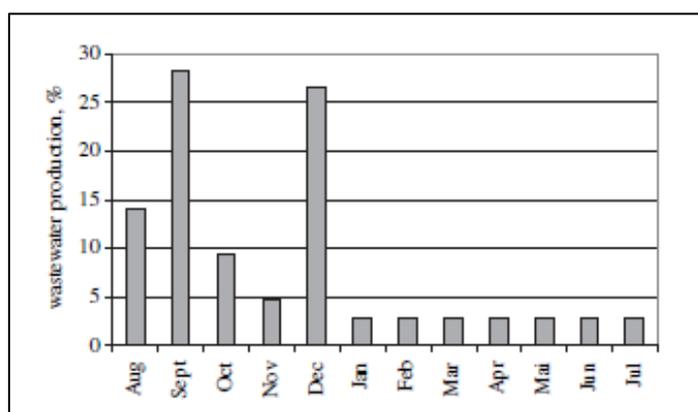


Figura 6 Distribuzione della produzione di acque reflue di cantina nel corso dell'anno in Grecia (tratto da Vlyssides et al., 2005)

La tab. 5 riporta i fattori di produzione dei principali sottoprodotti e reflui derivanti dall'industria vinicola, intesi come kg ogni ettolitro di vino prodotto. I dati sono tratti da un'analisi statistica,

effettuata da ANPA-ONR (2001), relativa al settore vinicolo italiano. Considerando la produzione italiana di vino del 2011, 40.6 milioni di ettolitri (ISTAT, 2011), la produzione nello stesso anno di vinacce, raspi e fecce risulta essere rispettivamente 731, 163 e 244 migliaia di tonnellate, in totale circa 1.1 milioni di tonnellate.

Tabella 5 Fattori di produzione dei principali sottoprodotti e reflui vinicoli (modificato da ANPA-ONR, 2001)

Tipologia	Fattore di produzione (kg/hl _{vino})
Vinacce	18
Raspi	4
Fecce (e solidi di chiarificazione)	6
Fanghi (tal quali)	1
Acque reflue di cantina (dalla vendemmia, dal travaso e dal lavaggio delle linee di confezionamento)	201

La normativa di settore, che verrà trattata in seguito, sta concedendo ai produttori un'alternativa alla consegna in distilleria dei sottoprodotti (vinacce, raspi, fecce, ecc.). Infatti questi possono essere impiegati per usi alternativi, tra cui l'uso agronomico diretto e indiretto, l'uso energetico (per la produzione di biogas o energia), l'uso farmaceutico e l'uso cosmetico.

Oltre agli scarti organici sopradescritti, l'industria vinicola produce anche rifiuti inorganici. I principali sono il vetro, derivante dalle operazioni di confezionamento, e i vari rifiuti di imballaggio e carta, normalmente riciclati o inviati in discarica (ANPA-ONR, 2001).

Caratteristiche degli scarti vinicoli

La tab. 6 riporta i principali parametri chimici e fisici presenti in letteratura, per feccia, borlande e acque reflue di cantina. In generale si notano dei pH attorno a 3-4 e contenuti elevati in COD.

La composizione delle acque reflue di cantina è molto variabile e dipende dalle sostanze contenute nell'uva e da quelle utilizzate nei vari processi di lavorazione del vino. Vi sono grandi variazioni anche nella concentrazione dei vari composti e nel contenuto in solidi, in funzione della quantità d'acqua utilizzata, del vino prodotto e della modalità di lavorazione.

I reflui semi-solidi, come le fecce, hanno in genere elevata biodegradabilità e livelli molto alti di COD, sia solubile, sia particolato (Bolzonella and Rosso, 2009). La maggior parte del COD solubile è prontamente biodegradabile (rbCOD), per la presenza di composti quali l'etanolo e il metanolo, oltre a diversi zuccheri e acidi organici (Andreottola et al., 2005).

2.4.4 Normativa

La gestione delle acque reflue di cantina è disciplinata dalla parte III del D.Lgs. 152/2006, in cui viene imposto che i reflui vinicoli vengano trattati in maniera adeguata prima di essere immessi nei corpi idrici o dispersi al suolo.

Gli scarti solidi e semisolidi derivanti dall'industria vinicola possono essere considerati sottoprodotti solo se rispondono a determinate caratteristiche, tra cui la modalità di produzione e la destinazione. Nello specifico l'art. 183 del D.Lgs. 152/2006, integrato successivamente dall'art. 2 del D.Lgs. 4/2008, definisce come sottoprodotti *“le sostanze e i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi”* e che soddisfino le seguenti condizioni:

- *“Siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione;*
- *Il loro impiego sia deciso sin dalla fase di produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso di produzione o utilizzazione preventivamente individuato e definito;*
- *Soddisfino i requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati;*
- *Non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale necessari, sopra detti, ma posseggano tali requisiti sin dalla fase di produzione;*
- *Abbiano valore economico di mercato”.*

Secondo la parte IV del D.Lgs. 152/2006 quindi i raspi e la vinaccia ottenuta dalla pigiatura o dalla separazione per travaso per quanto riguarda la vinificazione in rosso sono da ritenersi sottoprodotti, mentre la vinaccia esausta o derivati liquidi della distillazione (borlande) devono considerati rifiuti.

L'art. 2-bis della Legge 30/12/2008, n. 205, afferma però che *“le vinacce vergini nonché le vinacce esauste ed i loro componenti, bucce, vinaccioli e raspi, derivanti dai processi di vinificazione e di distillazione, che subiscono esclusivamente trattamenti di tipo meccanico fisico, compreso il lavaggio con acqua o l'essiccazione, destinati alla combustione nel medesimo ciclo produttivo sono da considerare sottoprodotti soggetti alla (...) alla parte quinta del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152”* (la parte V riguarda le emissioni).

La distillazione dei sottoprodotti di vinificazione è disciplinata dal D. M. 27/11/2008, n. 5396, in attuazione dei Regolamenti (CE) n. 479/2008 del Consiglio e (CE) n. 555/2008 della Commissione. Prima di questo Decreto Ministeriale i sottoprodotti di distillazione dovevano essere in ogni caso conferiti in distilleria, mentre con l'art. 5 di questa norma *“sono esonerati dall'obbligo di consegna dei sottoprodotti ai distillatori i produttori che li destinano ad usi alternativi alla distillazione”*. L'articolo citato è stato integrato dal D. M. del 04/08/2010, n. 7407, che all'art. 1 definisce gli *“usi alternativi”*: *“Uso agronomico diretto”, “Uso agronomico indiretto”, “Uso energetico”* (per la

produzione di biogas o energia), *“Uso farmaceutico”* e *“Uso cosmetico”*. Questi usi alternativi devono però essere autorizzati e svolti sotto controllo.

In aggiunta la Regione Veneto, come altre Regioni o Province Autonome, ha emanato il Dgr n. 2185 del 16/09/2010 con le *“disposizioni applicative dell’art. 5 del D. M. n. 5396 del 27/11/2008, come modificato dal D.M. 42010, n. 7407, in materia di utilizzi alternativi dei sottoprodotti dei processi di vinificazione delle uve dei produttori vitivinicoli”*. In particolare nell’all. A vengono definiti *“sottoprodotti”*: *“le vinacce provenienti esclusivamente dai processi di vinificazione, comprendenti bucce, vinaccioli e raspi, che hanno subito esclusivamente trattamenti di tipo meccanico fisico e con un contenuto minimo di 2.8 di alcool anidro (effettivo e potenziale) ogni 100 kg”,* e *“le fecce di vino, con tenuti minimi di 4 litri di alcool anidro per 100 kg, 45% di umidità”*.

Sempre nell’all. A vengono definiti *“gli usi alternativi ammessi”*:

- *“uso agronomico, per i sottoprodotti tal quali o dopo il trattamento di digestione anaerobica”*;
- *“conferimento a impianti di trattamento di digestione anaerobica per la produzione di biogas”*;
- *“trattamento di combustione per la produzione di energia termica o elettrica”*.

Anche il recente D. M. 06/07/2012 ribadisce che i sottoprodotti della trasformazione del vino sono utilizzabili negli impianti a biomasse e a biogas.

La legislazione di settore favorisce quindi la valorizzazione di questi scarti mediante la costruzione di piccoli impianti per la produzione di calore ed energia, in alternativa al conferimento in distilleria, che rappresenta un costo considerevole per la comunità (Failla and Restuccia, 2009).

3 Obiettivi del lavoro sperimentale

L'obiettivo del lavoro di tesi è l'ottimizzazione dei parametri operativi del processo di co-digestione anaerobica di miscele di fanghi secondari e di un tipo di refluo industriale della lavorazione del vino, la feccia di fermentazione.

La prima parte del lavoro sperimentale prevede delle prove preliminari di biometanazione, mediante test in discontinuo su scala da laboratorio, per la definizione del set di condizioni operative da applicare in scala pilota.

La seconda parte consiste in prove in continuo su scala pilota a lungo termine, mediante quattro reattori CSTR operanti in parallelo e in differenti condizioni operative (temperatura, tempo di ritenzione idraulica e carico organico volumetrico). La finalità è stabilire le migliori modalità di esercizio, sulla base del monitoraggio dei parametri di stabilità e dei bilanci di massa e di energia. Inoltre viene valutata la possibilità di utilizzare il ricircolo dei nutrienti provenienti dall'effluente di processo, considerandone la stabilizzazione biologica, la disidratabilità e i livelli di inquinanti organici, metalli pesanti e microorganismi patogeni.

La co-digestione anaerobica dei reflui derivanti dall'industria vinicola può essere una soluzione per trattare efficientemente questi substrati, ottenendo allo stesso tempo un recupero energetico, con la conseguente riduzione dei costi per lo smaltimento.

4 Materiali e metodi

4.1 Matrici utilizzate

Nel lavoro sperimentale descritto in questa tesi sono stati utilizzati come substrati il fango attivo (WAS, *Waste Activated Sludge*) e la feccia di vino (WL, *Wine Lee*) La tab. 7 ne riporta le caratteristiche medie, in termini di TS, TVS, pH, alcalinità, NH₃ COD (totale, solubile e particolato), TKN, P totale. I dati sono stati ottenuti da varie analisi di caratterizzazione effettuate dal 09/01/2012 al 07/09/2012.

Tabella 7 Caratterizzazione dei substrati, fango (WAS) e feccia (WL)

Parametri	Unità	WAS					WL				
		Media	CV %	min	max	n° camp.	Media	CV %	min	max	n° camp.
TS	gTS/kg	30	16	17	39	58	79	16	52	129	53
TVS	gTVS/kg	22	16	16	29	25	72	15	47	103	26
TVS/TS %		73	6	62	88	25	92	1	90	95	26
pH		6.5	2	6.3	6.7	5	4.3	22	3.1	6.0	19
Conducibilità	mS/cm	1.0	14	0.7	1.0	4	3.9	71	2.2	10.1	14
N-NH ₄ ⁺	mg/l	19	27	10	22	5	512	115	61	1621	13
CODtot	gO ₂ /kg _{ww}	25.1	18	17.5	32.8	19	183.5	17	133.9	238.9	15
sCOD	gO ₂ /kg _{ww}	0.6	92	0.2	1.9	15	103.6	20	71.2	164.7	22
CODpart	mgO ₂ /gTS	771	9	595	869	26	972	11	683	1124	27
TKN	mgN/gTS	50	8	43	57	16	71	7	63	80	13
P-PO ₄ ³⁻	mgP-PO ₄ ³⁻ /gTS	18	4	17	19	17	13	20	10	20	19
COD/TKN	mgCOD/mgN	15	12	11	17	13	13	17	9	17	11
COD/P-PO ₄ ³⁻	mgCOD/mgP-PO ₄ ³⁻	44	9	35	50	17	74	23	49	102	17

In fig. 7 si possono vedere dei campioni di feccia.



Figura 7 Campioni di feccia

4.1.1 Fango

Il fango attivo è stato prelevato giornalmente dall'ispessitore statico a gravità dell'impianto di depurazione di Treviso. L'impianto, che ha un bacino di 70000 abitanti equivalenti con un flusso in entrata di acque reflue civili di 19000 m³/d, è caratterizzato da un processo BNR (schema Johannesburg) (Bolzonella et al., 2006). Il tempo di residenza dei fanghi (SRT) è di 15 giorni e il rapporto F:M (*Food to Microorganism ratio*) è 0.15 kgCOD/kgMLVSS (Bolzonella et al., 2012).

Osservando la tab. 6, il contenuto medio in solidi è circa 30 g/kg, mentre i solidi volatili e il COD sono relativamente bassi, rispettivamente il 73 e il 78%, con un rapporto COD/VS attorno a 1.1, al posto del tipico valore 1.4. Questo indica che questo substrato viene già in parte stabilizzato nel processo a fanghi attivi, mediante l'elevato SRT e l'ossidazione. La conseguenza dell'avanzato grado di stabilizzazione comporta una bassa produzione specifica di biogas (SGP), attorno o inferiore ai 0.2 m³/kgVS_{fed} (Bolzonella et al., 2012). L'azoto e il fosforo presentano concentrazioni tipiche, rispettivamente 50 e 18 mg/gTS. Al contrario il rapporto COD/TKN risulta relativamente basso, attorno a 15 (Bolzonella et al., 2012). Il rapporto C:N:P sul peso umido è circa 48:3:1.

4.1.2 Feccia

La feccia utilizzata deriva da una cantina che produce vino bianco frizzante mediante un processo naturale. Sono stati prelevati ogni settimana circa 100 kg di feccia ed è stata notata, nel corso della sperimentazione, una rilevante eterogeneità nel contenuto in solidi. Si è quindi deciso di miscelare i diversi tipi di feccia disponibili, in modo da ottenere un substrato con un contenuto in solidi totali sempre attorno agli 80 g/kg, come si vede anche nella tab. 6. I solidi volatili sono costantemente molto alti, circa il 90-95% dei totali. Anche il COD totale in media è molto alto, 184 gO₂/kg, e la maggior parte è solubile (quasi il 60%). Il contenuto in azoto e fosforo è basso, 71 e 13 mg/gTS rispettivamente, mentre il rapporto COD/TKN è attorno a 13. Il rapporto C:N:P sul peso umido è circa 178:6:1.

Nel corso della sperimentazione il contenuto totale in COD è risultato molto variabile, con minimi attorno a 130 e massimi di quasi 240 gO₂/kg, nonostante i solidi totali siano stati mantenuti, per quanto possibile, attorno all'8%. Si è deciso di non intervenire anche sul COD per evitare di falsare le vere caratteristiche di questo substrato, soprattutto nell'ottica di fornire una base dati realistica per l'eventuale utilizzo di questo co-substrato in impianti in piena scala. La fluttuazione del contenuto in solidi e del COD è comunque comprensibile considerando le elevate variazioni stagionali del processo di produzione vinicola. Inoltre possono incidere fattori come il tipo di vino prodotto e la fermentazione biologica.

In accordo con i dati di letteratura (Bustamante et al., 2008) il pH della feccia risulta essere acido, quasi sempre sotto il 5. In alcuni periodi, disponendo di sola feccia molto concentrata, è stato necessario diluirla con acqua. Questo ha comportato un innalzamento del pH attorno a 5.5, oltre ad un leggero calo del contenuto in COD per diluizione.

Nei mesi estivi è stato riscontrato un aumento dell'ammoniaca fino a circa a 2000 mgN-NH₄⁺/l, mentre nei mesi invernali e primaverili è sempre restata sui 100-200 mgN-NH₄⁺/l. Probabilmente l'aumento delle temperature ambientali ha favorito la fermentazione della feccia all'interno dei bidoni di stoccaggio (che sono stati conservati all'aperto). Il pH è arrivato a valori attorno al 6 e la conducibilità è passata dai valori invernali-primaverili attorno a 2.5 mS/cm, fino a 10.9 mS/cm. Il contenuto in COD tuttavia non ha mostrato variazioni significative in seguito a questo fenomeno.

La determinazione analitica del COD nella feccia si è rivelata problematica, in quanto in media è risultato esserci un discostamento in negativo di circa il 20% tra il valore di COD del campione tal quale e la somma tra il COD solubile e quello particolato (COD tot). Al contrario, nelle omologhe analisi sui campioni di fango, questo discostamento è solo l'1%. Probabilmente nella fase di ossidazione da parte del bicromato di potassio non tutte le componenti della feccia vengono ossidate; oppure il problema potrebbe essere dovuto alla volatilizzazione di alcune componenti prima di essere ossidate, dato che la digestione avviene a 260 °C. Si possono comunque escludere eventuali errori casuali, dato che le analisi sono state effettuate generalmente in doppio, ottenendo sempre risultati molto simili tra loro.

4.2 Test in discontinuo su scala batch

4.2.1 Principio del metodo

Il potenziale di metanizzazione biologica (BMP) è definito come la produzione massima di biogas, determinata mediante un test di digestione anaerobica. Questa prova è di fondamentale importanza per valutare, a livello preliminare, la biodegradabilità di substrati organici complessi, verificando allo stesso tempo l'effettiva potenzialità di ottenere biogas dal trattamento anaerobico degli stessi. Inoltre è considerato un parametro chiave per effettuare il passaggio verso i processi in piena scala (Angelidaki et al., 2009, Raposo et al., 2011).

A livello teorico, la produzione di biogas può essere stimata conoscendo il COD del substrato.

In realtà questo dato porta ad una sovrastima a causa di vari fattori:

- una frazione di substrato (5-10%) è impiegata per la biosintesi da parte dei microorganismi;
- una frazione di substrato non viene attaccata dai microorganismi perché particolata;
- può verificarsi una limitazione da nutrienti;
- la lignina non viene degradata in anaerobiosi.

Il BMP stechiometrico a 273.15 K e 1 atm è 0.350 l di metano a partire da 1 gCOD rimosso. A 35 °C e 1 atm invece è 0.395 l (Raposo et al., 2011).

Le metodiche proposte per la valutazione del BMP in genere prevedono che un quantitativo definito di substrato organico da testare sia posto in contatto con un adeguato inoculo di biomassa batterica in condizioni controllate.

Come si vede nella fig. 8, i metodi possono essere classificati sulla base del tipo di reattore:

- batch; all’inizio della prova vengono inseriti l’inoculo e il substrato organico da biodegradare, il test prosegue poi senza scambi di massa;
- multi-batch; vengono incubati nelle stesse condizioni *n* reattori batch identici e con volume limitato, in modo da avere più repliche;
- CSTR; reattore continuamente miscelato che viene alimentato in maniera continua o semi-continua.

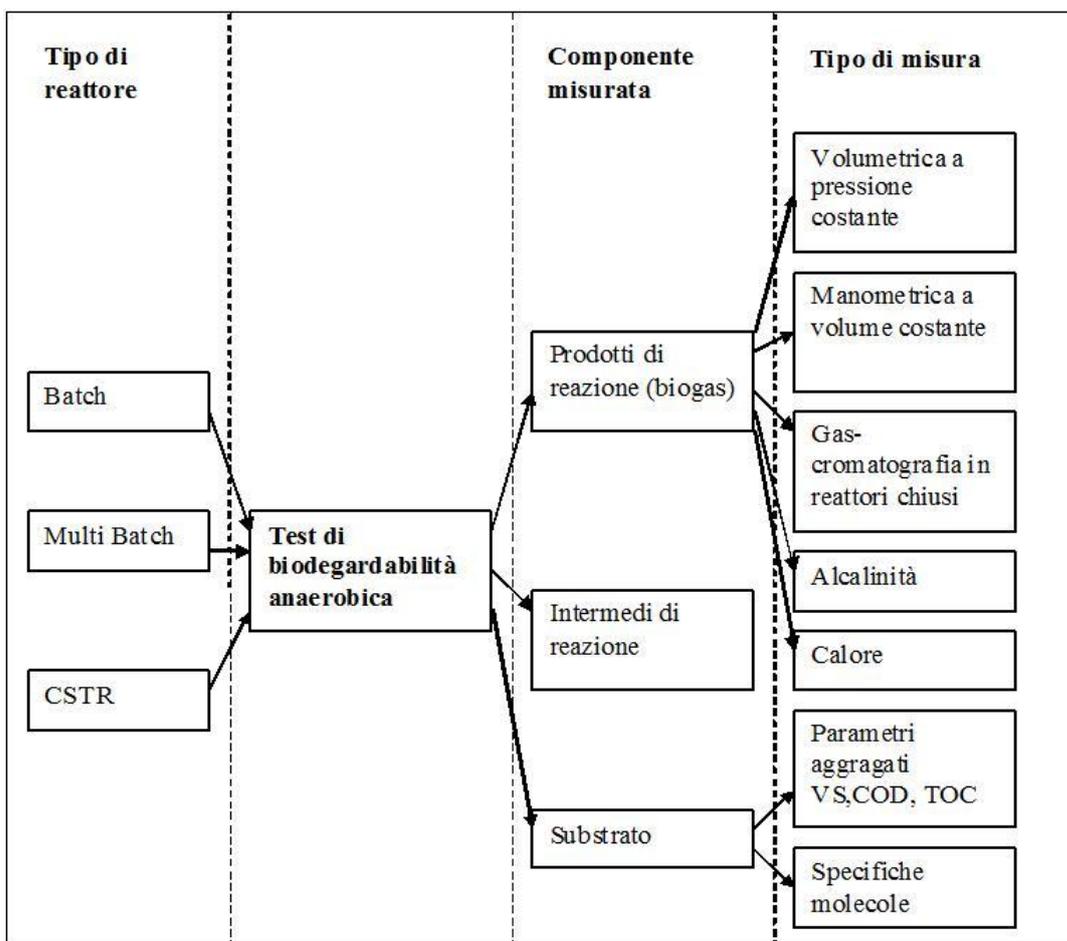


Figura 8 Classificazione dei metodi per la valutazione del BMP

Durante lo svolgimento della prova si possono monitorare una o più variabili, che si modificano a causa dell’avanzamento del processo anaerobico.

Un altro tipo di classificazione può essere quindi effettuata, come si vede sempre in fig. 8, sulla base dei parametri misurati:

- produzione di biogas, che è il parametro considerato più frequentemente (si può ulteriormente distinguere il metodo volumetrico da quello manometrico: nel primo si misura la variazione del volume a pressione costante, mentre nel secondo si valuta la variazione di pressione a volume costante; un altro metodo ancora prevede l'analisi gas-cromatografica della composizione del biogas, in termini di CH₄ e CO₂);
- intermedi di degradazione in fase liquida, come i VFA;
- consumo di substrato, in termini di TVS, COD, TOC o con analisi di composti specifici.

Per avere una visione completa del processo degradativo, spesso si determina la produzione del biogas con il metodo volumetrico e si analizza la composizione mediante un gas-cromatografo accoppiato ad un TCD. Anche in questo lavoro sperimentale è stata effettuata questa scelta.

Il metodo volumetrico è veloce, ma viene influenzato dal pH e dalla pressione atmosferica. L'analisi al GC-TCD è rapida e accurata, e permette il monitoraggio dell'evoluzione della composizione del biogas, che dipende dal procedere delle fasi della degradazione anaerobica e dalla biodegradabilità del substrato.

Produzione di biogas nel tempo

La produzione di biogas viene misurata in genere una volta al giorno, in modo da poter costruire una curva con il tempo sull'asse delle ascisse e il volume di biogas prodotto su quello delle ordinate. Questa curva permette di interpretare la dinamica del processo.

Per garantire la confrontabilità dei risultati, bisogna normalizzare la produzione del biogas, con temperatura e pressione in condizioni standard (STP), ovvero 298.15 K (25 °C) e 100 kPa, come indicato dal *National Bureau of Standards*. La formula di conversione si ricava dalla Legge dei gas ideali. Se la prova è stata eseguita a pressione atmosferica (1 atm = 101.325 kPa) e alla temperatura di X °C:

$$V(\text{STP}) = V(X \text{ } ^\circ\text{C}) \cdot \frac{101.325 \text{ kPa} \cdot (298.15) \text{ K}}{100 \text{ kPa} \cdot (273.15 + X) \text{ K}} = \text{Nm}^3_{\text{biogas}}$$

dove: $V(\text{STP})$ è il volume del biogas riferito alle condizioni standard ($\text{Nm}^3_{\text{biogas}}$)

$V(X \text{ } ^\circ\text{C})$ è il volume del biogas determinato alla temperatura X alla quale viene effettuata la prova ($\text{m}^3_{\text{biogas}}$).

Il gas metano tuttavia devia dal comportamento dei gas ideali, in quanto non sono rispettate le assunzioni previste nella Teoria cinetica dei gas, cioè:

- le molecole del gas occupano un volume trascurabile rispetto a quello del contenitore;
- gli urti tra le molecole sono elastici e non vengono attratte reciprocamente da alcuna forza.

Il grado di deviazione di un gas reale dalla Legge dei gas perfetti dipende dalla temperatura e dalla pressione. La variazione del coefficiente di comprimibilità Z del metano, in base alle diverse condizioni, è rappresentata in fig. 9.

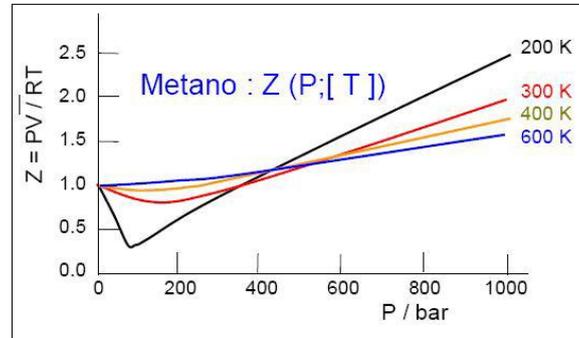


Figura 9 Curve del coefficiente di comprimibilità del metano

Operando con metano a temperatura ambiente e pressione atmosferica, la Legge dei gas perfetti funziona comunque bene; infatti a 1 atm e ad una temperatura compresa tra 250 e 300 K, Z del metano è tra 0.9965 e 0.9983 (Perry et al., 1997). L'errore comportato dal trascurare questo coefficiente è comunque inferiore rispetto all'errore effettuato nella misura del biogas.

Una delle finalità di questo tipo di prove è il calcolo della produzione specifica di biogas (SGP) per il substrato testato. Questo parametro è strettamente correlato alla sua biodegradabilità, mentre influiscono secondariamente le proprietà del processo adottato. È comunque un parametro molto utilizzato per confrontare le rese dei diversi sistemi anaerobici.

SGP si calcola rapportando la quantità normalizzata di biogas del campione, al netto di quella normalizzata del bianco, rispetto la quantità di substrato alimentato, in termini di TVS o in COD:

$$SGP = \frac{V_{\text{biogas campione}} - V_{\text{biogas bianco}}}{V \cdot S} = \frac{\text{m}^3_{\text{biogas}}}{\text{kg}_{\text{substrato alimentato}}}$$

- dove:
- SGP, produzione specifica di biogas
 - V_{biogas} , volume di biogas prodotto (m^3), nel campione e nel bianco
 - V , volume di substrato inserito (m^3)
 - S , concentrazione del substrato inserito ($\text{kg}_{\text{substrato}} / \text{m}^3$)

Alla stessa maniera si può calcolare la produzione specifica di metano (SMP), conoscendo il contenuto percentuale di metano del biogas.

Misurando e analizzando il biogas ogni giorno, si possono costruire inoltre le curve cumulative di produzione per il biogas e il metano, come si vede in fig. 10. La prova in genere viene considerata conclusa quando la produzione cumulativa non mostra variazioni superiori al 5%, raggiungendo un plateau. Questi grafici cumulativi possono essere costruiti anche con l'SGP e l'SMP.

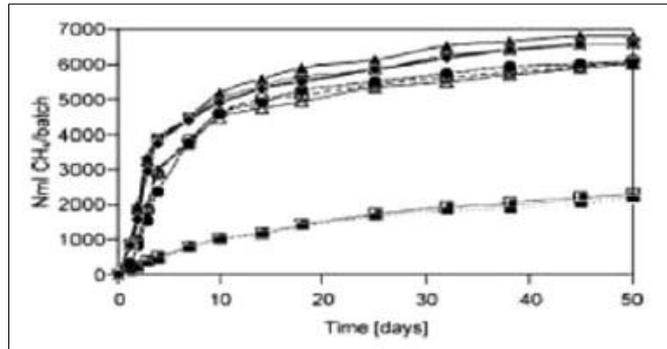


Figura 10 Esempi di curve cumulative di produzione di metano nei test di BMP (da Angelidaki et al., 2009)

Da questo tipo di grafico è possibile calcolare anche la velocità di idrolisi del substrato. L'idrolisi è la fase più lenta del processo e corrisponde alla prima parte della curva. Si può definire la costante di idrolisi k_h , caratterizzata da una cinetica di primo ordine (Angelidaki et al., 2009):

$$\frac{dS}{dt} = -k_h \cdot S$$

dove S è il substrato biodegradabile, t il tempo e k_h la costante di idrolisi (d^{-1}). Se si effettua la separazione delle variabili e si integra, si ottiene:

$$\ln \frac{B_\infty - B}{B_\infty} = -k_h \cdot t$$

dove B_∞ è il valore della massima produzione di metano, mentre B è la produzione ad un dato tempo t ; la costante di idrolisi k_h è il coefficiente angolare della retta ottenuta. Questo valore è caratteristico per un dato substrato e rappresenta il tempo necessario per generare il potenziale massimo di biometanizzazione (Angelidaki et al., 2009).

4.2.2 Apparato strumentale

La prima parte del lavoro sperimentale del presente internato di tesi ha previsto delle prove preliminari di biometanazione, mediante test in discontinuo su scala da laboratorio, per poter definire il set di condizioni operative da applicare nelle prove in scala pilota.

È stata seguita la metodica per il BMP proposta da ABAI-TG (*Task Group for the Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition of the Anaerobic Digestion Specialist Group of the International Water Association*) (Angelidaki et al., 2009).

Per motivi di tempo è stato possibile effettuare i test di BMP solo in condizioni di mesofilia. Sicuramente sarebbe stato utile e interessante effettuare gli stessi test anche in termofilia, per poter valutare l'incidenza della temperatura di incubazione nella degradazione del substrato e nella produzione specifica di biogas. Considerando che in generale i processi in mesofilia danno delle produzioni specifiche inferiori e hanno delle cinetiche più lente, si può considerare cautelativo il ricorso al solo test mesofilo.

Preparazione del campione

La sperimentazione è stata condotta in modalità multi-batch, usando come reattori delle bottiglie di vetro da 1 l chiuse con un tappo di gomma e una ghiera di alluminio. La temperatura di incubazione è stata fissata a 37 °C, come per le prove in mesofilia su scala pilota (che saranno trattate in seguito).

L'inoculo è stato prelevato dall'effluente del digestore anaerobico pilota mesofilo a basso carico ($R_{2LL-37^{\circ}C}$) in condizioni di pseudo-regime. Prima dell'inizio delle prove, l'inoculo è stato incubato in stufa per una settimana a 37 °C, in modo che esaurisse la materia organica biodegradabile residua, in accordo con Angelidaki et al. (2009).

Il substrato è stato quindi aggiunto in un quantitativo tale da ottenere un rapporto $COD_{inoculo}/COD_{substrato}$ pari a 3:1 (per garantire che non ci fosse sovraccarico e conseguente acidogenesi). Sono state così allestite delle prove in doppio con i due singoli substrati, fango e feccia. Inoltre è stato preparato un bianco, anch'esso in doppio, contenente solo digestato pre-incubato, per determinare la produzione di biogas dovuta al solo inoculo, secondo le linee guida riportate in Angelidaki et al. (2009). Le bottiglie sono state infine chiuse velocemente, dopo aver insufflato azoto per far fuoriuscire l'ossigeno, garantendo così le condizioni di anaerobiosi.

In alcuni casi, ma non in questo, può essere necessario il dosaggio di micro-, macronutrienti e vitamine; in genere vengono introdotti disciolti in una soluzione acquosa (Angelidaki et al., 2009).

Le bottiglie, visibili in fig. 10, sono state mantenute in stufa per tutta la fase sperimentale alla temperatura predeterminata. Per migliorare il contatto tra la biomassa e il substrato sono state agitate ogni giorno.



Figura 11 Foto dei reattori batch all'interno della stufa

Determinazione della produzione e della composizione del biogas

Il biogas prodotto è stato determinato per mezzo di un cilindro graduato da 250 ml contenente un liquido barriera. Un tubo di gomma permette lo sfiato del biogas dalla bottiglia, il quale imprime così una pressione sul liquido di compensazione all'interno di un becher. La determinazione viene effettuata a pressione atmosferica, misurando l'abbassamento del livello del liquido nel cilindro, che è uguale al volume di biogas fuoriuscito dalla bottiglia (metodo volumetrico). Il liquido barriera è una soluzione fortemente acida, in modo da impedire la dissoluzione dell'anidride carbonica all'interno di esso, valutando così la produzione del biogas totale e non del solo metano. Si può vedere l'apparato strumentale schematizzato nella fig. 12 e in foto nella fig. 13.

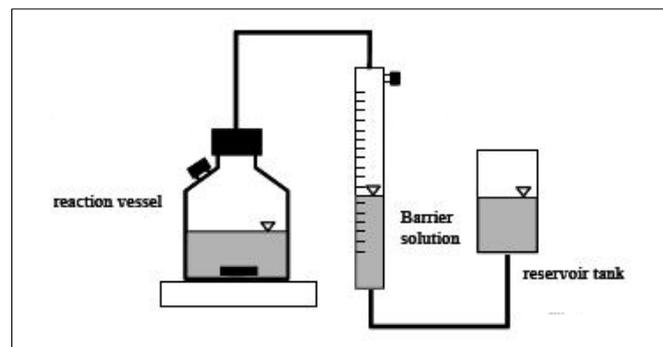


Figura 12 Schema dell'apparato strumentale per la misura della produzione di biogas



Figura 13 Foto dell'apparato strumentale per la misura della produzione del biogas

La composizione del biogas è stata determinata quali-quantitativamente utilizzando un gascromatografo *GC 6890N Agilent Technologies* con colonna *HP-Plot Molesieve* (30 m x 0.53 mm ID x 25 μ m film). Questa colonna permette di separare i composti gassosi a temperatura ambiente. La fase mobile che funge da carrier è il gas argon, mentre la fase stazionaria è composta da polistirene-divinilbenzene. Il campione (200 μ l) viene iniettato nella camera di iniezione, impostata a 40° C, attraverso un setto di gomma. Lo strumento è accoppiato ad un rilevatore a conducibilità

termica (TCD), che consiste in un elemento riscaldato elettricamente, la cui temperatura, a potenza elettrica costante, dipende dalla conducibilità termica del gas che lo circonda (Skoog et al., 2005). Viene effettuata una calibrazione con un volume noto di gas metano puro e aria per individuare, oltre ai tempi di ritenzione, le concentrazioni di CH_4 , O_2 e N_2 presenti nei campioni; il CO_2 viene determinato per differenza.

La composizione percentuale del biogas è stata determinata regolarmente per valutarne l'andamento durante la sperimentazione.

4.3 Test in continuo su scala pilota

4.3.1 Apparato strumentale

La sperimentazione è stata condotta in parallelo su quattro identici reattori in scala pilota, dotati di sistema di miscelazione continuo (CSTR, *Continuously Stirred Tank Reactor*). La foto dell'intero impianto strumentale, con la denominazione di ciascun reattore, è visibile in fig. 14.



Figura 14 Foto dei quattro reattori utilizzati per la sperimentazione

Il volume nominale di ciascun reattore è 250 l, mentre il volume di lavoro è 230 l. Sopra ciascun reattore è installato un motore elettrico da 1 kw che permette la rotazione di un albero alla velocità di 30 giri/minuto. Gli alberi sono dotati quattro palette, fissate ad altezze diverse, in modo da miscelare l'ingestato in tutto il volume del reattore. L'ingresso è situato nella parte superiore

dei reattori ed è composto da un imbuto e un tubo che penetra fin sotto il livello dell'ingestato. Un troppo pieno alimentato dal fondo del reattore permette il mantenimento del volume di lavoro costante dopo l'alimentazione. L'effluente di ciascun reattore, fuoriuscito dal troppo pieno, viene raccolto esternamente. È presente inoltre uno scarico nel fondo del reattore che viene mantenuto chiuso da una valvola a sfera.

Nella parte superiore di ciascun reattore sono presenti quattro valvole che collegano l'interno dello stesso rispettivamente a due tubi di gomma per il campionamento del gas, ad un contatore per la misurazione del gas prodotto e a un manometro a U contenente una soluzione liquida colorata (acqua e ferroina). I manometri sono necessari per mantenere i reattori in lieve pressione, in modo da non far entrare aria esterna e per far fluire il gas fino ai contatori, i quali sono posti al di sotto dei reattori.

Ciascun reattore è dotato di identica camicia esterna coibentata. Il riscaldamento avviene attraverso un circuito termoidraulico esterno azionato da termo-resistenze. Le temperature sono controllate elettronicamente da una sonda termostatica *PT100* con uno scarto di +/- 0.1°C rispetto al valore di riferimento.

Per la preparazione dell'alimentazione è stata utilizzata una bilancia elettronica *Kern DS* con sensibilità +/- 0.001 kg.

Determinazione della produzione e della composizione del biogas

La produzione di biogas per ciascun reattore è stata misurata tutti i giorni e in continuo, mediante un contatore volumetrico di precisione (*Ritter Company, drum-type wet-test volumetric gas meter*), calcolando la differenza tra i giri segnati dal counter alla stessa ora di due giorni consecutivi. Considerando che, per questo tipo di contatori, ad un giro corrisponde un litro prodotto, è stata calcolata la produzione giornaliera di gas (GP, *Gas Production*):

$$GP = \text{giri}_{\text{giorno } x+1} - \text{giri}_{\text{giorno } x} = \frac{l_{\text{biogas}}}{\text{giorno}} = 10^{-3} \cdot \frac{\text{m}^3_{\text{biogas}}}{\text{giorno}}$$

La produzione va comunque normalizzata rispetto alle condizioni standard, come già spiegato.

Nell'elaborazione dei dati sono state considerate come rappresentative solo le produzioni del martedì, del mercoledì, del giovedì e del venerdì. La produzione del lunedì è infatti risultata sempre inferiore ai giorni seguenti della settimana; questo è comprensibile considerando l'assenza di alimentazione nei giorni di sabato e domenica.

La composizione del biogas è stata determinata in maniera quali-quantitativa utilizzando lo stesso gascromatografo (*GC 6890N Agilent Technologies* con colonna *HP-Plot Molesieve* e TCD) descritto precedentemente. Il biogas è stato campionato mediante apposite *gas-bag*, cercando di avvinarle con il biogas stesso ed eseguendo nel minor tempo possibile l'iniezione al GC, in modo da

minimizzare l'intrusione dell'aria. Nei calcoli comunque è sempre stata esclusa la % dovuta a N₂ e O₂ dell'aria entrata nella *gas-bag*, stimando in proporzione il reale contenuto di CH₄ e CO₂.

L'analisi della composizione del gas è stata effettuata prima dell'alimentazione (per evitare l'ingresso d'aria) dei giorni mercoledì, giovedì e venerdì, riferendola all'alimentazione del giorno precedente. Il lunedì non è stato considerato rappresentativo per lo stesso motivo spiegato sopra.

4.3.2 Parametri operativi dell'impianto

Generalmente si distinguono due tipi di parametri operativi: quelli di gestione del reattore e quelli per il controllo della stabilità del processo biologico.

Parametri di gestione

I parametri di gestione sono i seguenti:

- Tempo medio di residenza idraulico (HRT): è il rapporto tra il volume del reattore e la portata di alimentazione al reattore stesso;

$$\text{HRT} = \frac{V}{Q} = \text{giorni}$$

dove: HRT, tempo medio di residenza idraulico
V, volume del reattore (m³)
Q, portata influente (m³/giorno)

- Carico organico volumetrico (OLR): è la quantità di substrato alimentato, come flusso di massa, in riferimento al volume del reattore. Questo parametro può essere espresso con diverse unità di misura che caratterizzano il substrato (kgTS, kgTVS, kgCOD, ecc.);

$$\text{OLR} = \frac{Q \cdot S}{V} = \frac{\text{kg}_{\text{substrato alimentato}}}{\text{m}^3_{\text{reattore}} \cdot \text{giorno}}$$

dove: OLR, carico organico volumetrico
Q, portata influente (m³/giorno)
S, concentrazione del substrato nella portata influente (kg_{substrato}/m³)
V, volume del reattore (m³)

- Produzione specifica di gas (SGP): è la portata di biogas prodotto, in riferimento alla quantità di substrato alimentato, intesa come flusso di massa; è un parametro legato al tipo di substrato utilizzato;

$$SGP = \frac{Q_{\text{biogas}}}{Q \cdot S} = \frac{\text{m}^3_{\text{biogas}}}{\text{kg}_{\text{substrato alimentato}}}$$

dove: SGP, produzione specifica di biogas
 Q_{biogas} , portata di biogas prodotto (m^3/giorno)
 Q , portata influente (m^3/giorno)
 S , concentrazione del substrato nella portata influente ($\text{kg}_{\text{substrato}}/\text{m}^3$)

- Velocità di produzione del gas (GPR): è la portata di biogas prodotto, in riferimento al volume del reattore.

$$GPR = \frac{Q_{\text{biogas}}}{V} = \frac{\text{m}^3_{\text{biogas}}}{\text{m}^3_{\text{reattore}} \cdot \text{giorno}}$$

dove: GPR, velocità di produzione di biogas
 Q_{biogas} , portata di biogas prodotto (m^3/giorno)
 V , volume del reattore (m^3)

Parametri di stabilità

Per avere un effettivo valore diagnostico, i parametri di stabilità devono essere monitorati frequentemente, in modo da poterne valutare l'evoluzione nel tempo; inoltre vanno considerati nel loro insieme, in una visione complessiva del sistema.

- pH: indica la stabilità del mezzo di reazione, poiché la sua variazione dipende sia dal potere tampone del sistema, sia dall'alterazione dell'equilibrio tra le specie che fanno parte della catena trofica dei microorganismi anaerobici. Viene determinato per mezzo di un pH-metro.
- Alcalinità (mgCaCO_3/l): è la misura di tutte le basi deboli presenti, ossia idrossidi, carbonati e bicarbonati. Rappresenta la capacità del sistema di neutralizzare i protoni. Viene determinata mediante titolazione con acido cloridrico a concentrazione nota, utilizzando un pH-metro. In genere si distingue l'alcalinità parziale (PA, titolazione fino a pH 6.0) da quella totale (TA, titolazione fino a pH 4.0). Le due alcalinità, e soprattutto la loro differenza, vanno considerate assieme e nel corso del tempo; l'incremento repentino del loro divario è segno di instabilità del sistema.
- Ammoniaca ($\text{mgN-NH}_4^+/\text{l}$): deriva dalla degradazione della materia organica, specialmente aminoacidi e proteine, in assenza di ossigeno. Viene determinata mediante distillazione in

corrente di vapore a pH alcalino e successiva lettura spettrofotometrica, previa aggiunta del reattivo di Nessler.

- Acidi grassi volatili (VFA) (mgCOD/l o mgCH₃COOH/l): in questo lavoro sperimentale con il termine VFA si considera la somma degli acidi acetico, propionico, isobutirrico, butirrico, isopentanoico, pentanoico, isocaproico, caproico ed eptanoico, espressa in termini di mgCOD/l. Non è la concentrazione assoluta ad essere considerata come un parametro di stabilità, ma piuttosto l'andamento nel tempo. L'accumulo dei VFA infatti segnala l'instabilità del sistema, a causa della prevalenza dei processi acidogenici su quelli metanogeni. Inoltre vanno anche considerati gli eventuali cambiamenti nelle proporzioni tra i singoli acidi.

Come parametro di stabilità viene considerato spesso anche il rapporto VFA/Alcalinità (mgCH₃COOH/mgCaCO₃); rapporti attorno a 0.3 indicano generalmente stabilità del sistema, mentre valori maggiori segnalano instabilità.

Per la determinazione dei VFA il campione viene centrifugato e successivamente filtrato a 0.45 µm. Le analisi sono state effettuate utilizzando un gas cromatografo *Carlo Erba* equipaggiato con una colonna capillare a silice fusa (*Supelco NUKOLTM*, 15 m x 0.53 mm x 0.5 µm film) e accoppiato ad un detector a ionizzazione di fiamma (FID), usando idrogeno come carrier. La programmata di temperatura per la corsa cromatografica parte da 80 °C e raggiunge i 200 °C, passando per due step intermedi a 140 e 160 °C, con un aumento di 10 °C/min; il FID è mantenuto a 220 °C.

- Produzione e composizione del biogas: questi due parametri sono costanti se il sistema è stabile; il calo della produzione di biogas e la diminuzione della percentuale di CH₄ indicano instabilità, dovuta per esempio a fenomeni di inibizione a danno della componente metanogena a causa di un accumulo di VFA.

La produzione di biogas è stata misurata mediante i contatori descritti in precedenza. Per l'analisi della composizione del gas è stato impiegato il GC-TCD descritto in precedenza.

Il pH, l'alcalinità parziale e totale, l'ammoniaca e i VFA sono stati determinati 2-3 volte alla settimana, intensificando però la frequenza delle analisi in caso di segnali di instabilità nei singoli reattori. La frequenza del monitoraggio della produzione e della composizione del biogas è già stata descritta precedentemente.

Protocollo sperimentale

Il protocollo sperimentale è stato definito, sulla base dei risultati delle prove di BMP, con l'obiettivo di valutare l'influenza della temperatura, del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulica (HRT) sulla produzione di biogas e sulla stabilità dei sistemi.

Le condizioni operative in stato stazionario dei reattori sono riassunte nella tab. 8.

Due reattori (R1_{HL-37°C} e R2_{LL-37°C}) hanno operato a 37 °C, mentre i restanti (R3_{LL-55°C} e R4_{HL-55°C}) hanno avuto come temperatura d'esercizio 55 °C. R1_{HL-37°C} e R4_{HL-55°C} hanno lavorato a regime con

un HRT di 17.0 giorni e un OLR medio più elevato, 4.7 kgCOD/(m³ d). R2_{LL-37°C} e R3_{LL-55°C} hanno invece operato a regime con un HRT di 20.6 giorni e un OLR medio più basso, 2.8 kg COD/(m³ d).

Le condizioni di regime sono state raggiunte dopo un periodo di start-up, nel quale il carico è stato incrementato gradualmente.

Tabella 8 Condizioni operative dei reattori in stato stazionario

Reattori	R1	R2	R3	R4
Vr (m³)	0.230	0.230	0.230	0.230
T (°C)	37	37	55	55
HRT (d)	17.0	20.6	20.6	17.0
OLR (kgCOD/m³*d)	4.7	2.8	2.8	4.7

I reattori sono stati alimentati in modo semi-continuo una volta al giorno, esclusi i giorni festivi. Per il tempo necessario all'alimentazione (circa 1 minuto) sono sempre state chiuse le valvole dirette ai manometri e ai contatori, aprendo invece le valvole di campionamento. Senza questa accortezza i contatori possono segnare dei giri in più a causa del gas spinto attraverso essi dalla pressione dovuta alla portata influente di alimentazione, falsando così la reale produzione.

4.3.3 Cinetiche di degradazione anaerobica

Modello cinetico *Step-Diffusional* per substrati complessi

La digestione anaerobica dei rifiuti organici complessi procede per stadi successivi, nel caso in cui l'alimentazione sia effettuata in modo semi-continuo. La frazione solubile del substrato viene degradata in larga parte nella prima ora dopo l'alimentazione e viene consumata quasi del tutto dopo 2-3 ore. Il contributo della frazione facilmente idrolizzabile diventa invece importante verso la quinta e la sesta ora dall'alimentazione. Successivamente il processo è regolato dalla solubilizzazione delle frazioni lentamente biodegradabili (Cecchi et al., 1990; Cecchi et al., 1991). Queste fasi si possono osservare se si riporta in grafico la velocità di produzione di biogas in funzione del tempo trascorso dall'alimentazione, come si vede per esempio nella fig. 15. La fig. 16 invece riporta una schematizzazione dei profili successivi della velocità di produzione del biogas, sempre nel caso di alimentazione semi-continua o intermittente.

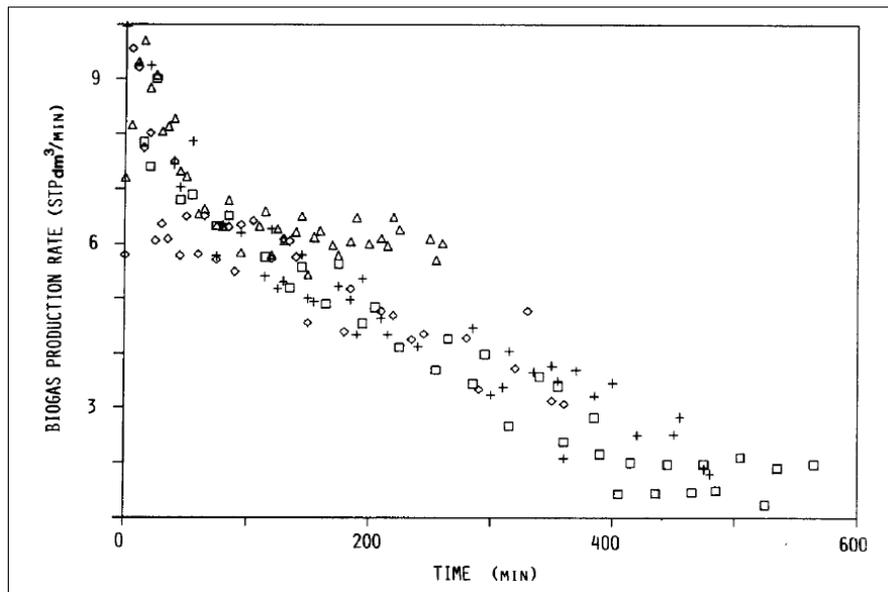


Figura 15 Variazione della velocità di produzione di biogas durante un processo di digestione anaerobica, nel periodo compreso tra un'alimentazione e la successiva (da Cecchi et al., 1990)

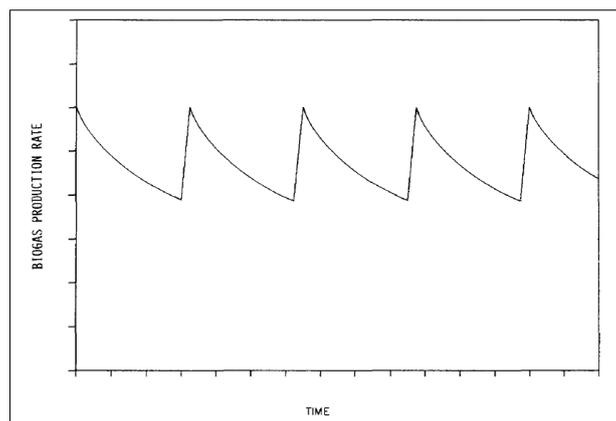


Figura 16 Profili teorici successivi della velocità di produzione del biogas in digestori alimentati in modo semi-continuo o intermittente (da Cecchi et al., 1990)

I differenti gruppi di composti presenti nel substrato in entrata al digestore sono:

- acetato e altri composti utilizzati direttamente dai metanogeni, per esempio metanolo;
- acidi grassi volatili (con un numero di atomi di carbonio maggiore o uguale a 3) ed etanolo;
- materia organica libera;
- materia organica complessa;
- materia organica non biodegradabile.

Come si vede nella tab. 9, il modello cinetico *Step-Diffusional* permette di rappresentare la degradazione di ciascun gruppo di sostanze per mezzo di una specifica equazione differenziale, tranne ovviamente nel caso della materia non biodegradabile. Il nome del modello deriva dal carattere diffusionale delle equazioni (Cecchi et al., 1990). Nel digestore sono presenti molti

composti solidi non solubili, che possono agire da supporto per i microorganismi, in special modo i metanogeni. Il processo limitante sembra essere la diffusione dell'acetato, mentre le fasi seguenti possono essere regolate dalla diffusione di enzimi extracellulari, che vengono escreti per idrolizzare i composti non solubili. Nel complesso quindi i processi di diffusione possono influenzare le cinetiche (Cecchi et al., 1990).

Il modello riesce a dare buoni risultati nel fitting dei risultati sperimentali perché si basa su un approccio a step successivi e tiene in considerazione la complessità del substrato (Cecchi et al., 1990; Cecchi et al., 1991).

Tabella 9 Gruppi di composti nei substrati complessi e relative equazioni di degradazione, secondo il modello *Step-Diffusional* (modificato da Cecchi et al., 1990)

Composti	Gruppo	Equazioni di degradazione	Tempi
Acetato e altri composti utilizzati direttamente dai metanogeni, per esempio metanolo	A	$dS/dt = (v_0^2 - 4a(S_0-S))^{1/2}$	$0 < t < t_1$
VFA ($\geq C_3$) e etanolo	B	$dS/dt = (v_1^2 - 4b(S_1-S))^{1/2}$	$t_1 < t < t_2$
Materia organica libera	C	$dS/dt = (v_2^2 - 4c(S_2-S))^{1/2}$	$t_2 < t < t_3$
Materia organica complessa	D	$dS/dt = v_3$	$t = t_3$
Materia organica non biodegradabile	E	-	-

dove:

S_0 , concentrazione iniziale del substrato (gC/m^3)

S_1 , concentrazione del substrato dopo la degradazione dei composti utilizzati direttamente dai metanogeni (gruppo A) (gC/m^3)

S_2 , concentrazione del substrato dopo la degradazione dei composti solubili facilmente biodegradabili (gruppo B) (gC/m^3)

t , tempo (min)

t_1 , tempo per completare la prima fase (min)

t_2 , tempo per completare la seconda fase (min)

v_0 , velocità massima di degradazione per la metanogenesi ($gC/m^3 \text{ min}$)

v_1 , velocità massima di degradazione per l'acidogenesi ($gC/m^3 \text{ min}$)

v_2 , velocità massima di degradazione per l'idrolisi dei composti del gruppo C ($gC/m^3 \text{ min}$)

v_3 , velocità massima di degradazione per l'idrolisi dei composti del gruppo D ($gC/m^3 \text{ min}$)

4a, costante cinetica che rappresenta la costante di proporzionalità tra la velocità di degradazione e il tempo per la fase metanogena ($gC/m^3 \text{ min}^2$)

4b, costante cinetica che rappresenta la costante di proporzionalità tra la velocità di degradazione e il tempo per la fase acidogenica ($gC/m^3 \text{ min}^2$)

4c, costante cinetica che rappresenta la costante di proporzionalità tra la velocità di degradazione e il tempo per la fase idrolitica ($gC/m^3 \text{ min}^2$)

Il significato dei vari parametri può essere compreso osservando il profilo della velocità di produzione del biogas (fig. 15) e quello della velocità di degradazione (fig. 17), entrambi a partire dall'alimentazione.

Quando un reattore viene fatto operare con un OLR vicino al limite sostenibile, si nota un plateau iniziale (fig. 15), a cui corrisponde v_0 , cioè la velocità massima di degradazione dell'acetato o di composti facilmente degradabili per effettuare la metanogenesi. Si osserva un plateau proprio perché la diffusione dell'acetato, rappresentata dalla pendenza 4a (fig. 17), risulta essere la fase limitante. v_1 , v_2 e v_3 rappresentano a loro volta le velocità massime per le fasi di acetogenesi, acidogenesi e fermentazione. Questi parametri dipendono dalla composizione del substrato (Cecchi et al., 1990).

Le costanti del modello cinetico sono 4a, 4b e 4c, cioè le pendenze dei diversi tratti della velocità di degradazione contro il tempo (Cecchi et al., 1990). Queste costanti regolano la velocità di diffusione all'interna delle cellule dei composti appartenenti ai rispettivi gruppi.

Nella fig. 17 si possono poi osservare le zone Z1, Z2 e Z3, che corrispondono rispettivamente alla stima del biogas prodotto a seguito delle fasi metanogenica-acetogenica (composti del gruppo A), acetogenica-acidogenica (gruppi B e C) e di solubilizzazione dei composti complessi (gruppo D) (Cecchi et al., 1990).

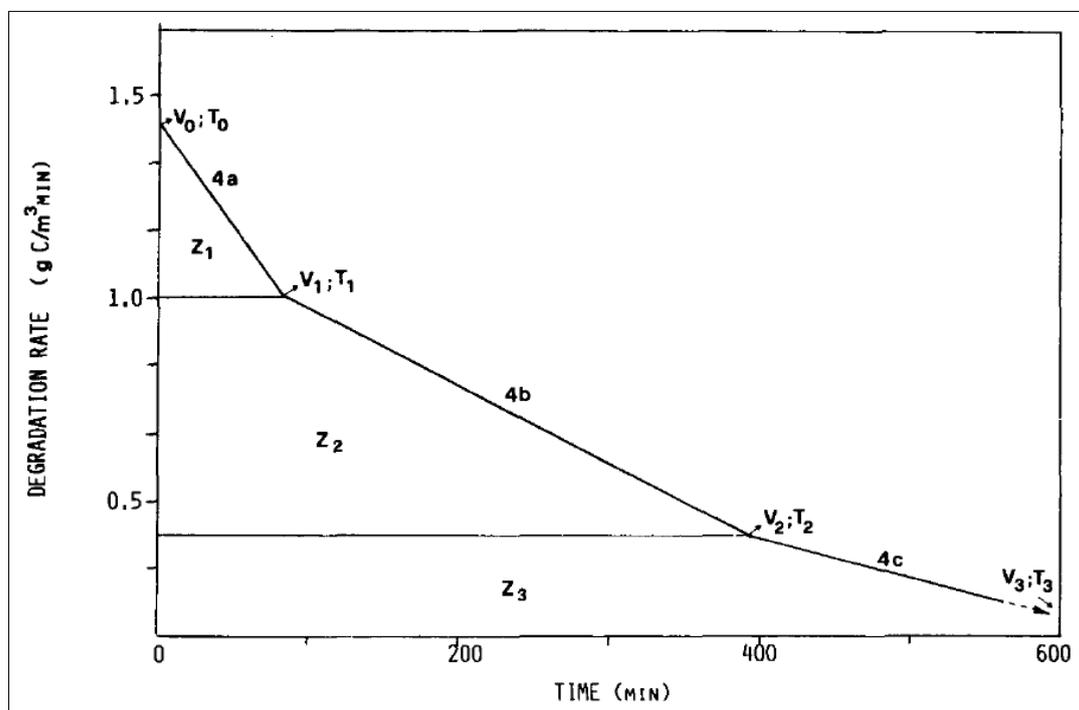


Figura 17 Rappresentazione delle varie componenti del modello *Step-Diffusional* su un profilo teorico della velocità di degradazione in funzione del tempo tra due alimentazioni (da Cecchi et al., 1990)

4.4 Metodi analitici

I metodi fisici e chimici descritti sinteticamente di seguito sono stati adottati per caratterizzare le varie matrici nei test su scala batch e su scala pilota. Le analisi sono state eseguite in accordo con gli *Standard Methods* (APHA–AWWA–WEF, 1998).

- Solidi totali (TS, gTS/kg_{ww}): rappresentano la totalità della sostanze secche in un campione, come somma della frazione organica e di quella inerte. Vengono determinati mediante essiccamento in stufa a 105 °C per 48 ore.
- Solidi totali volatili (TVS, gTVS/kg_{ww}): rappresentano la frazione organica volatile dei solidi totali ossidabile a 550 °C. Vengono determinati per differenza tra i TS e le ceneri rimanenti dopo il trattamento in muffola.
- Domanda chimica di ossigeno (COD, mgO₂/kg_{ww}): è la quantità di ossigeno richiesta per l'ossidazione delle sostanze organiche e inorganiche presenti in un campione, mediante una soluzione di bicromato di potassio. La digestione avviene in presenza di acido solforico concentrato e di solfato d'argento, come catalizzatore. Il COD viene infine determinato con una retro-titolazione del bicromato in eccesso utilizzando una soluzione di solfato d'ammonio e ferro (II). Questa analisi può essere effettuata sul campione tal quale, sulla frazione solubile (previa filtrazione a 0.45 µm) o su quella particolata (su campione secco, dopo 48 h a 105 °C)
- Azoto totale di Kjeldahl (TKN, mgN/gTS): è l'azoto legato ai composti organici (proteine, amminoacidi, urea). Il metodo prevede la conversione dell'azoto organico in solfato monoidrogeno di ammonio attraverso una digestione del campione con acido solforico concentrato, previa aggiunta di solfato di potassio per alzare il punto di ebollizione a 370 °C e ossido di mercurio come catalizzatore. Successivamente il campione viene distillato in corrente di vapore a pH alcalino, mediante l'aggiunta di idrossido di sodio. Infine viene effettuata una misura spettrofotometrica, dopo l'aggiunta del reattivo di Nessler.
- Fosforo totale (P_{tot}, mgP-PO₄³⁻/gTS): il metodo si basa sulla trasformazione di tutti i composti organici ed inorganici del fosforo a ortofosfati, mediante mineralizzazione acida con miscela nitrico-perclorica e successivamente con acido solforico concentrato. Gli ioni ortofosfato vengono quindi fatti reagire con il molibdato di ammonio ed il tartrato di antimonio e potassio in ambiente acido, in modo da formare un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno; quest'ultimo viene misurato spettrofotometricamente.

Per quel che riguarda i test in scala pilota, queste analisi sono state eseguite una volta alla settimana. Per i test batch invece sono state svolte solo una sola volta, prima dell'inizio delle prove.

Polifenoli solubili totali

Nel corso della sperimentazione sui reattori in scala pilota sono stati determinati i polifenoli solubili totali, in media una volta ogni due settimane. Le analisi sono state eseguite sugli effluenti dei reattori e sui due substrati, in modo da valutare la capacità di degradazione di questi composti nelle diverse condizioni operative, oltre ad evidenziare eventuali accumuli a lungo termine.

Il metodo si basa sull'impiego del reagente "Folin-Ciocalteu". La soluzione fenolica standard è stata preparata utilizzando l'acido gallico (5-100 mg/l). La procedura prevede la reazione di 1 ml di campione filtrato a 0.45 µm con 1 ml di reagente "Folin-Ciocalteu" in un matraccio da 25 ml. Dopo 3 minuti vengono aggiunti 2.5 ml di una soluzione di carbonato di sodio al 35% e viene portato a volume con acqua distillata. Il campione così preparato viene agitato e lasciato al buio per 1 ora. Infine viene effettuata una lettura spettrofotometrica a 750 nm. La concentrazione dei polifenoli solubili totali viene espressa come equivalenti di acido gallico in mg/l.

Resistenza specifica alla filtrazione

Come già descritto nella parte introduttiva, gli effluenti dei digestori anaerobici possono essere riutilizzati in agronomia, a patto che rispettino i limiti di legge e che la loro gestione sia economicamente fattibile. In genere i digestati vengono disidratati, in modo da ridurre i volumi e facilitare l'impiego.

Per valutare la fattibilità di questo trattamento, si può considerare la resistenza specifica alla filtrazione (SRF, *Specific Resistance to Filtration*), che rappresenta l'attitudine di un fango ad essere disidratato tramite filtrazione (IRSA-CNR, 2006). Questo valore è molto utile sia per confrontare fanghi diversi, sia per prevedere le prestazioni dei filtri in piena scala. Nello specifico, SRF rappresenta la resistenza alla filtrazione della torta di fango che si deposita sul filtro, considerando il tenore in secco del fango stesso e la superficie filtrante. Per filtrazioni effettuate a pressione costante, si considera la relazione (IRSA-CNR, 2006):

$$SRF = \frac{2 \cdot P \cdot A^2}{\mu \cdot C} \cdot b = \text{m/kg}$$

dove:

P, perdita di carico nel filtro

A, area di filtrazione

µ, viscosità del filtrato

C, massa di solidi depositi per volume unitario di filtrato

b, pendenza del tratto rettilineo, ottenuta riportando in grafico i valori di t/V in funzione di V, essendo V il volume di filtrato al tempo t.

L'SRF massimo per la filtrazione a livello industriale è circa $5 \cdot 10^{12}$ m/kg (IRSA-CNR, 2006).

5 Risultati e discussione

5.1 Test in discontinuo su scala batch

5.1.1 Inoculo

Come già descritto in precedenza, l'inoculo per le prove a 37 °C è stato campionato dall'effluente del digestore anaerobico pilota mesofilo a basso carico (R2_{LL-37°C}) in condizioni di pseudo-regime. In ciascuna bottiglia sono stati inseriti 500 ml di inoculo ed è stato pre-incubato per una settimana. Non sono stati aggiunti nutrienti o altro. Le caratteristiche dell'inoculo, in termini di TS, TVS, pH, alcalinità totale (TA), VFA, NH₃, COD, TKN e P_{tot}, sono riportate in tab. 10. Le analisi sono state effettuate al momento del campionamento (e prima quindi della fase di pre-incubazione). I parametri quali il pH, l'alcalinità, l'ammoniaca e i VFA rientrano nei normali intervalli di stabilità, si può quindi considerare il consorzio batterico inoculato vitale e attivo. Il rapporto C:N:P sul peso umido è circa 29:5:1.

Sempre nella tab. 10 sono riportate le caratterizzazioni del fango e della feccia usati nei test di BMP.

Tabella 10 Caratterizzazione dell'inoculo e dei substrati

Parametro	Unità	Inoculo	WAS	WL
TS	gTS/kg	20.9	36.3	77.3
TVS	gTVS/kg	14.9	26.6	70.1
TVS/TS	%	71	73	91
pH		8.0	n.d.	5.7
Conducibilità	mS/cm	7.7	n.d.	10.9
TA	mgCaCO ₃ /l	4118	n.d.	n.d.
VFA	mgCOD/l	156	1292	9177
N-NH ₄ ⁺	mg/l	1058	22	61
COD _{tot}	gO ₂ /kg _{ww}	14.0	27.0	180.9
sCOD	gO ₂ /kg _{ww}	0.7	0.5	106.1
COD _{part}	mgO ₂ /gTS	695	661	982
TKN	mgN/gTS	54	52	76
P-PO ₄ ³⁻	mgP-PO ₄ ³⁻ /gTS	23	18	15

Conoscendo, per ciascun substrato, il volume immesso e il relativo valore di COD, si può calcolare il carico organico inserito. Considerando un volume di lavoro pari a quello dell'inoculo (0.5 l), i test con il fango hanno avuto un OLR di 4.2 kgCOD/m³, mentre per quelli con la feccia è stato 6.2.

Assumendo che tutto il COD inserito venga rimosso e conseguentemente convertito in biogas, mediante un calcolo stechiometrico si ottiene un SMP potenziale di $0.38 \text{ Nm}^3_{\text{biogas}}/\text{kgCOD}_{\text{fed}}$ alla temperatura standard (298.15 K), in accordo con i valori presenti in Raposo et al. (2011). Questo valore teorico è comunque una sovrastima, per i motivi già spiegati in precedenza.

5.1.2 Run

I test sono stati interrotti dopo 36 giorni, quando non sono stati più osservati incrementi superiori al 5% nelle produzioni cumulative. Le figg. 18a e 18b rappresentano rispettivamente le curve cumulative medie dell'SMP normalizzato per le prove con fango e feccia, al netto del bianco; nelle figure è stato riportato anche l'SMP potenziale. Dall'elaborazione dei dati, risultano per i test con il fango e la feccia, degli SMP rispettivamente pari a 0.31 e $0.42 \text{ Nm}^3_{\text{biogas}}/\text{kgCOD}_{\text{fed}}$.

Nella prova col fango, l'SMP potenziale è superiore a quello sperimentale del 18%. Come già detto in precedenza, non tutto il COD alimentato viene poi effettivamente utilizzato dal consorzio microbico. Ricalcolando la produzione specifica sulla base dei TVS, si ottiene un SMP di $0.32 \text{ Nm}^3_{\text{biogas}}/\text{kgTVS}_{\text{fed}}$. Questo risultato è superiore all'intervallo riportato da Bolzonella et al., (2005), $0.07-0.18 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgVS}_{\text{fed}}$.

Nel caso della feccia, l'SMP sperimentale supera del 10% quello potenziale. Si può spiegare questa incongruenza ipotizzando una sottostima nella determinazione del COD nella feccia, come già discusso in precedenza; un valore di COD maggiore infatti abbassa la produzione specifica. L'ipotesi della sottostima analitica del COD in questa matrice viene ulteriormente rafforzata confrontando i valori presenti in letteratura. L'SMP infatti è confrontabile, ma ben più alto rispetto ai valori riportati in tab. 4, i quali però sono stati ottenuti in seguito a prove con substrato differenti (acque reflue di cantina e vinacce). In letteratura l'unica prova effettuata con feccia è di Lo and Liao (1986), i quali però hanno espresso il risultato sulla base dei solidi volatili, $1.05 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgTVS}$ (tab. 4). Ricalcolando l'SMP della presente prova si ottiene un valore molto simile, $1.09 \text{ Nm}^3_{\text{biogas}}/\text{kgTVS}_{\text{fed}}$.

Il biogas, nelle prove con fango e feccia, è stato composto in media da metano al 73 e 71% rispettivamente. Come si può vedere nelle figg. 18a e 18b (in verde), in entrambi i test il contenuto in metano è stato maggiore nei primi giorni (attorno all'80%), per poi scendere e stabilizzarsi tra il 60 e il 70%.

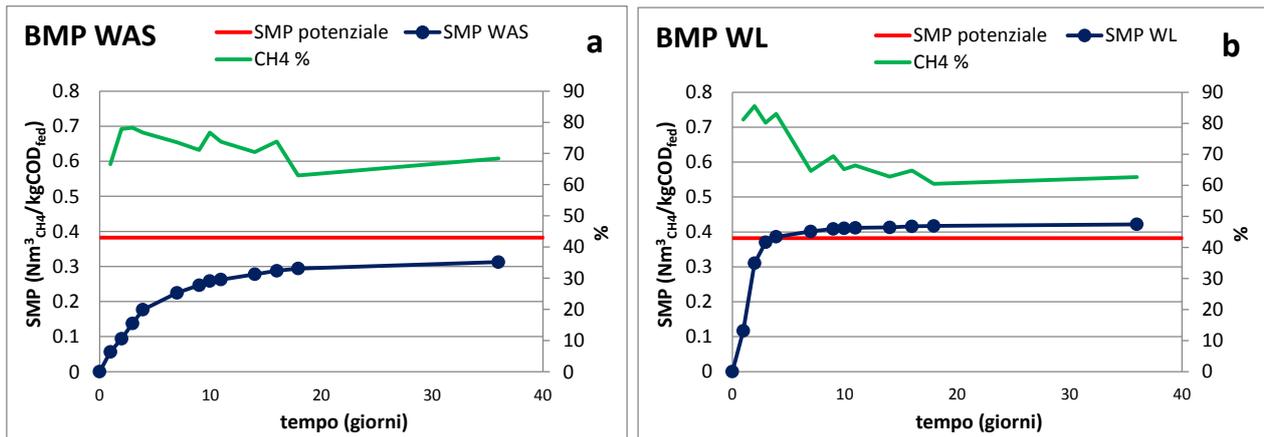


Figura 18 Grafici con SMP reale e potenziale e contenuto % di CH₄ nel biogas, per le prove di BMP con fango (a) e feccia (b)

5.1.2 Confronto tra i diversi substrati

Come già affermato, dai test di BMP è stato riscontrato un SMP maggiore per la feccia (0.42 Nm³ biogas/kgCOD_{fed}), rispetto a quello del fango (0.31). I valori sono confrontabili, però vanno considerate le differenti concentrazioni in termini di COD dei due substrati. Per raggiungere lo stesso carico volumetrico in COD infatti è necessario un quantitativo molto più grande di fango; questo comporta maggiori spese energetiche per sostenere il processo.

I due substrati risultano avere inoltre un diverso coefficiente di idrolisi k_h , che è l'opposto della pendenza delle rette ottenute mediante linearizzazione (fig. 19); sono state considerate solo le parti iniziali dei profili. Il fango (in blu) ha mostrato avere un k_h di 0.19 d⁻¹, mentre per la feccia (in rosso) è 0.69 d⁻¹. Quest'ultima dimostra quindi una maggiore propensione alla degradazione, in quanto derivante da un processo di fermentazione ad opera di lieviti. Il più basso valore del fango si spiega invece considerando la sua parziale stabilizzazione, a causa della fase di ossidazione in linea acque e all'elevato SRT imposto.

Il differente k_h ha inoltre importanti implicazioni sul tempo di residenza del substrato nel digestore per essere idrolizzato completamente. Calcolando infatti il reciproco di k_h ($1/k_h = d$), risultano necessari per il fango più di 5 giorni di ritenzione, contro gli 1.5 giorni circa per la feccia.

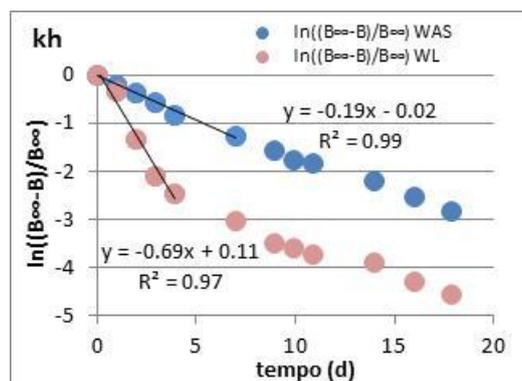


Figura 19 Linearizzazioni per le prove con fango (blu) e feccia (rosso); l'opposto della pendenza è il k_h

5.2 Test in continuo su scala pilota

5.2.1 Inoculo

Il digestato utilizzato come inoculo è stato prelevato nel gennaio 2012 nell'impianto di depurazione di Treviso, in cui un digestore anaerobico a singolo stadio di 2200 m³ tratta fanghi attivi pre-ispessiti a gravità e FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani) alla temperatura operativa di 35 °C (Bolzonella et al., 2006; Bolzonella et al., 2005).

I reattori sono stati mantenuti senza alimentazione nelle rispettive temperature di esercizio (37 e 55 °C) per un periodo equivalente ad 1 HRT prima dell'inizio della sperimentazione, in modo da acclimatare la biomassa. Non sono stati aggiunti nutrienti o altro.

Nella tab. 11 sono riassunte le caratteristiche medie dell'inoculo all'inizio della sperimentazione, in termini di TS, TVS, pH, alcalinità totale (TA), NH₃, VFA, COD particolato, TKN e P_{tot}.

Tabella 11 Caratteristiche medie dell'inoculo

Parametri	Unità	Media	CV %	min	max	n° camp.
TS	gTS/kg _{ww}	19	5	18	20	4
TVS	gTVS/kg _{ww}	12	2	12	12	4
TVS/TS %		61	2	59	62	4
pH		8.2	7	7.6	8.9	4
Conducibilità	mS/cm	5.7	14	4.9	6.6	4
TA	mgCaCO ₃ /l	2531	21	1975	3125	4
N-NH ₄ ⁺	mg/l	815	25	505	933	4
VFA	mgCOD/l	898	20	700	1100	4
CODpart	mgO ₂ /gTS	759	6	697	813	4
TKN	mgN/gTS	36	18	30	45	4
P-PO ₄ ³⁻	mgP-PO ₄ ³⁻ /gTS	24	5	23	26	4

Il contenuto in solidi totali è risultato essere appena inferiore al 2%, con un rapporto tra TVS e TS attorno al 60%. Il contenuto in azoto e in fosforo era in media al 3.6 e al 2.4% dei TS, con un rapporto COD:TKN:P sul campione secco pari a circa 31.1:1.5:1.0; il rapporto C:N:P sul peso umido era circa 31:3:1.

Dalla valutazione dei parametri di stabilità non sono stati evidenziati particolari problemi nei sistemi. Il pH era circa 8 e l'alcalinità totale in media 2.5 gCaCO₃/l. L'ammoniaca, inferiore a 1 gN-NH₄⁺/l, non era elevata e neppure i VFA, anch'essi inferiori a 1 gCOD/l.

5.2.2 Run

Nel proseguo della tesi, i grafici relativi al monitoraggio dei reattori saranno sempre riportati nella successione R1, R4, R2 e R3, in modo da favorire il confronto tra le diverse temperature operative, a parità di carico organico.

In genere le medie dei vari parametri vengono calcolate solo nel periodo a regime, escludendone inoltre i primi due HRT, in modo da considerare solo la fase stazionaria o pseudo-stazionaria. Questo però è stato possibile solo nei due reattori a basso carico, in quanto entrambi i reattori ad alto carico sono stati operativi con l'OLR a regime solo per circa 2 HRT. Per quest'ultimi quindi è stato considerato solo questo breve arco temporale, in assenza di altri dati. Lo stesso vale per i bilanci di massa, che saranno trattati successivamente.

OLR e HRT

Nelle figg. 20 sono riportati, per i quattro reattori, gli andamenti del tempo di ritenzione idraulica (HRT) e del carico organico volumetrico totale (OLR); quest'ultimo è stato rappresentato con un istogramma nel quale l'area in blu riproduce il contributo del fango, mentre quella in rosa rappresenta il contributo della feccia.

Il periodo di sperimentazione è stato suddiviso in fasi, ognuna denominata con una sigla presente nei vari grafici:

- I S = Primo start-up. Nei primi giorni di sperimentazione è stato compiuto l'errore di alimentare i reattori con un carico organico troppo elevato, aumentandolo nel giro di una settimana fino a circa $3.0 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. I sistemi infatti non erano stati alimentati per un periodo pari a 1 HRT a partire dall'inoculo della biomassa nei reattori, di conseguenza sarebbe stata necessaria una maggiore gradualità nella partenza. Inoltre ha influito sicuramente il bisogno di acclimatazione del consorzio microbico al nuovo substrato (feccia), caratterizzato da COD elevato e pH acido. In generale sono stati notati dei segnali di instabilità in tutti i reattori e, per questo, l'alimentazione è stata interrotta per alcuni giorni, continuando il monitoraggio dei parametri di stabilità.
- II S = Secondo start-up. Non appena i sistemi hanno mostrato il ritorno alle condizioni stabili, è stato intrapreso un secondo start-up. Questa volta tutti i reattori sono stati alimentati inizialmente con solo fango, substrato al quale la biomassa era invece ben acclimatata, poiché l'inoculo è stato prelevato da un digestore anaerobico che tratta gli stessi identici fanghi e FORSU. Il carico del fango è stato incrementato gradualmente fino a raggiungere l'OLR medio previsto, $0.9 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, che è stato poi mantenuto costante per tutta la sperimentazione. Successivamente è stato aggiunto il co-substrato feccia, aumentandone il carico in maniera molto graduale fino ad arrivare all'OLR totale medio previsto, 2.8 e $4.7 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ per i reattori a basso e alto carico rispettivamente. Come si vede anche nelle figg. 20, questa fase di

incremento dell'OLR si è protratta per un lungo periodo, pari a oltre 3 e 4 HRT per i digestori a basso e alto carico rispettivamente.

Dalle figg. 20 si nota che l'HRT cala all'aumentare dell'OLR durante lo start-up. Invece, arrivati all'OLR totale predefinito, l'HRT è stato tenuto costante (17.0 e 20.6 giorni, per i digestori ad alto e basso carico rispettivamente); a regime è stato mantenuto fisso anche il rapporto tra fango e feccia in termini volumetrici e di peso (assumendo per entrambi i substrati densità pari a 1000 kg/m^3).

- PSS = Pseudo stato stazionario. Questa fase è stata denominata così perché, nonostante l'OLR fosse a regime e la portata giornaliera alimentata ai reattori (m^3/d) fosse costante, alcuni parametri di stabilità hanno mostrato delle variazioni nel tempo. Questo si può in parte spiegare considerando la notevole variazione del COD nella feccia, e di conseguenza del suo OLR, come si nota anche nelle figg. 20.
- AC-R = Acidogenesi e recupero. Entrambi i reattori ad alto carico, R1_{HL-37°C} e R4_{HL-55°C}, hanno sopportato l'OLR imposto a regime solo per 1.5 e 2.5 HRT rispettivamente, mostrando evidenti segni di instabilità. Quel carico organico volumetrico risulta quindi eccessivo.

Meno comprensibile è il caso di R3_{LL-55°C}, che dopo aver effettuato quasi 5 HRT a regime senza segnalare problematicità, ha perso improvvisamente la stabilità; al contrario R2_{LL-37°C}, con lo stesso OLR a regime, non ha dimostrato squilibri.

La sperimentazione continuerà anche dopo la scrittura della presente tesi, recuperando i sistemi.

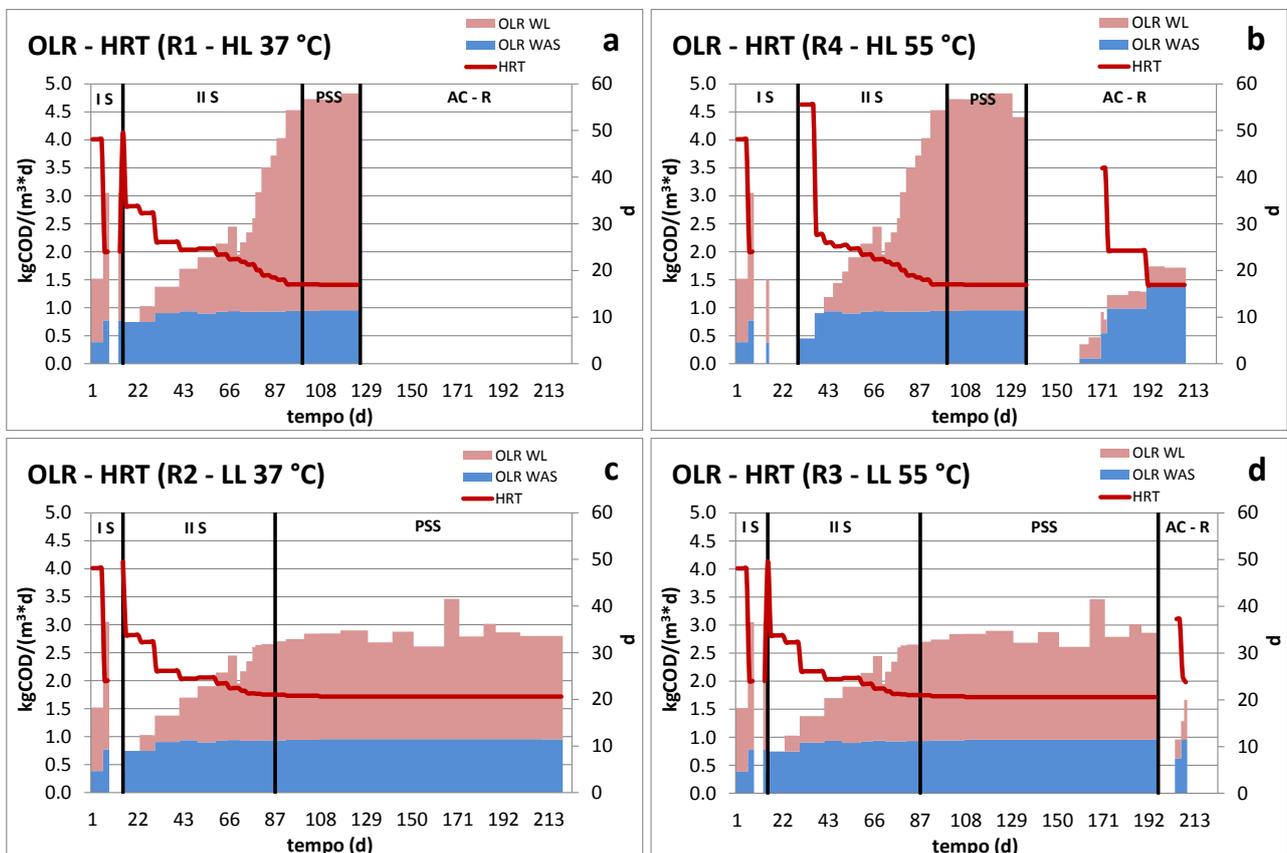


Figura 20 Andamento dell'OLR e dell'HRT durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

Produzione di biogas

Nelle figg. 21 e 22 sono riportati rispettivamente gli andamenti della velocità di produzione del biogas (GPR) e della produzione specifica di biogas (SGP); nei grafici inoltre è riportato l'OLR totale sull'asse secondario delle ordinate.

Nei reattori ad alto carico, R1_{HL-37°C} e R4_{HL-55°C}, il GPR è stato in media nella fase di PSS 1.74 e 2.29 Nm³_{biogas}/(m³*d) rispettivamente. In entrambi i reattori a basso carico, R2_{LL-37°C} e R3_{LL-55°C}, è stato invece più basso, 1.25 e 1.33 Nm³_{biogas}/(m³*d) (figg. 21).

Nei due digestori mesofili, R1_{HL-37°C} e R2_{LL-37°C}, l'SGP medio nella fase di PSS è stato rispettivamente 0.37 e 0.44 Nm³_{biogas}/kgCOD_{fed}, mentre nei termofili, R4_{HL-55°C} e R3_{LL-55°C}, è stato più alto, 0.49 e 0.47 Nm³_{biogas}/kgCOD_{fed} rispettivamente (figg. 22).

Osservando le figg. 21 e 22, si notano degli andamenti piuttosto altalenanti per entrambi i parametri, a causa della concentrazione di COD variabile della feccia. Si nota inoltre per R1_{HL-37°C} che il GPR e l'SGP sono più alti verso la fine dello start-up (attorno al giorno 90, figg. 21a e 22a), rispetto alla fase di PSS. Questo si osserva anche per l'SGP di R4_{HL-55°C} (attorno al giorno 90, fig. 22b). Probabilmente l'OLR eccessivo previsto a regime ha diminuito fin da subito le efficienze di produzione di biogas nella fase di PSS.

Il biogas prodotto nella fase di PSS dai digestori R1_{HL-37°C}, R2_{LL-37°C}, R3_{LL-55°C} e R4_{HL-55°C} è stato composto da metano al 68, 66, 67 e 70% (in volume), rispettivamente. Queste percentuali sono state piuttosto costanti, tranne nei momenti di instabilità, in cui sono calate notevolmente. In questi periodi è stato osservato anche un simultaneo calo del GPR e dell'SGP, come si vede per esempio attorno al giorno 190 per R3_{LL-55°C}, nelle figg. 21d e 22d.

Durante lo start-up è stata monitorata anche la concentrazione dell'H₂S, risultando in media leggermente più alta nei sistemi termofili (847 ppm, rispetto ai 643 dei mesofili). Il monitoraggio dell'H₂S è stato però interrotto al quarantesimo giorno di sperimentazione, a causa della rottura dello strumento utilizzato.

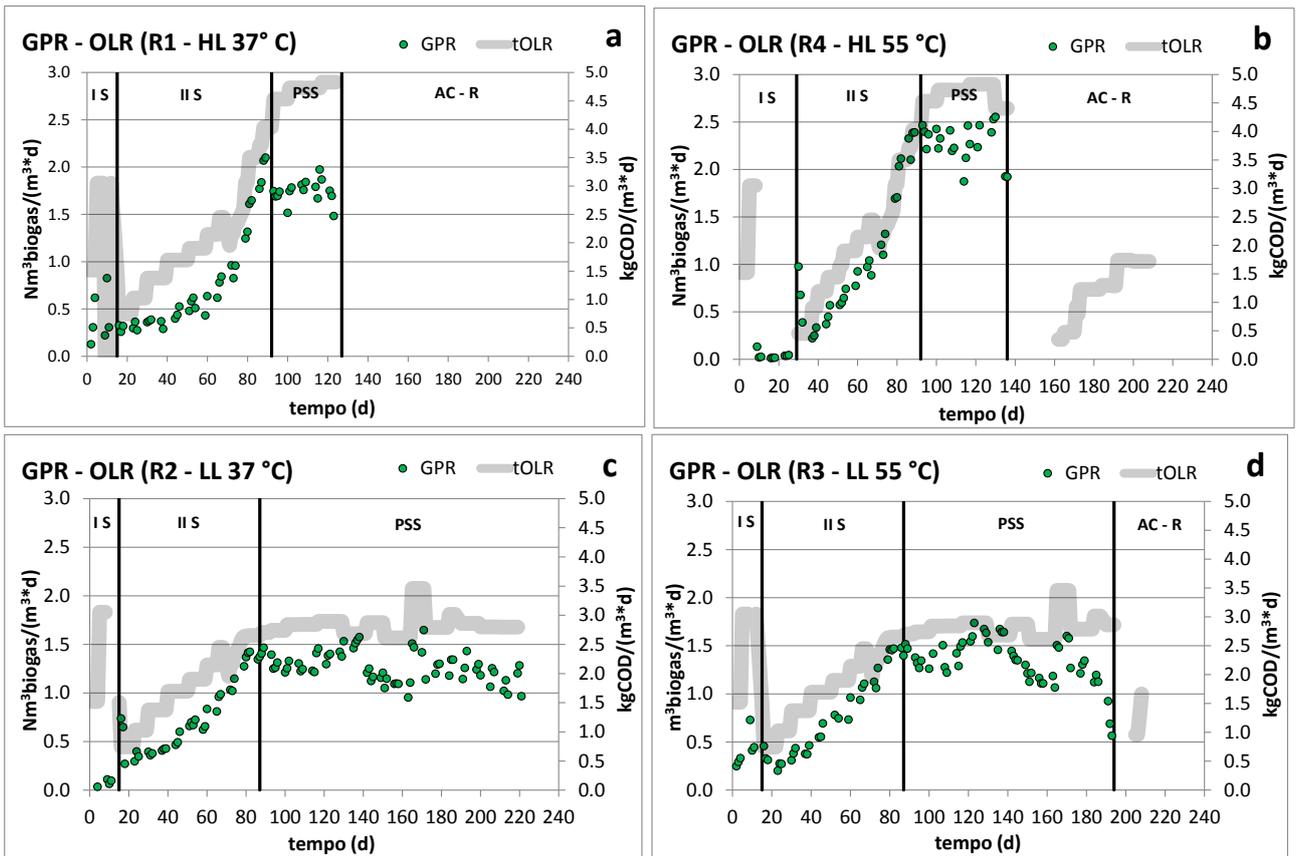


Figura 21 Andamento del GPR e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

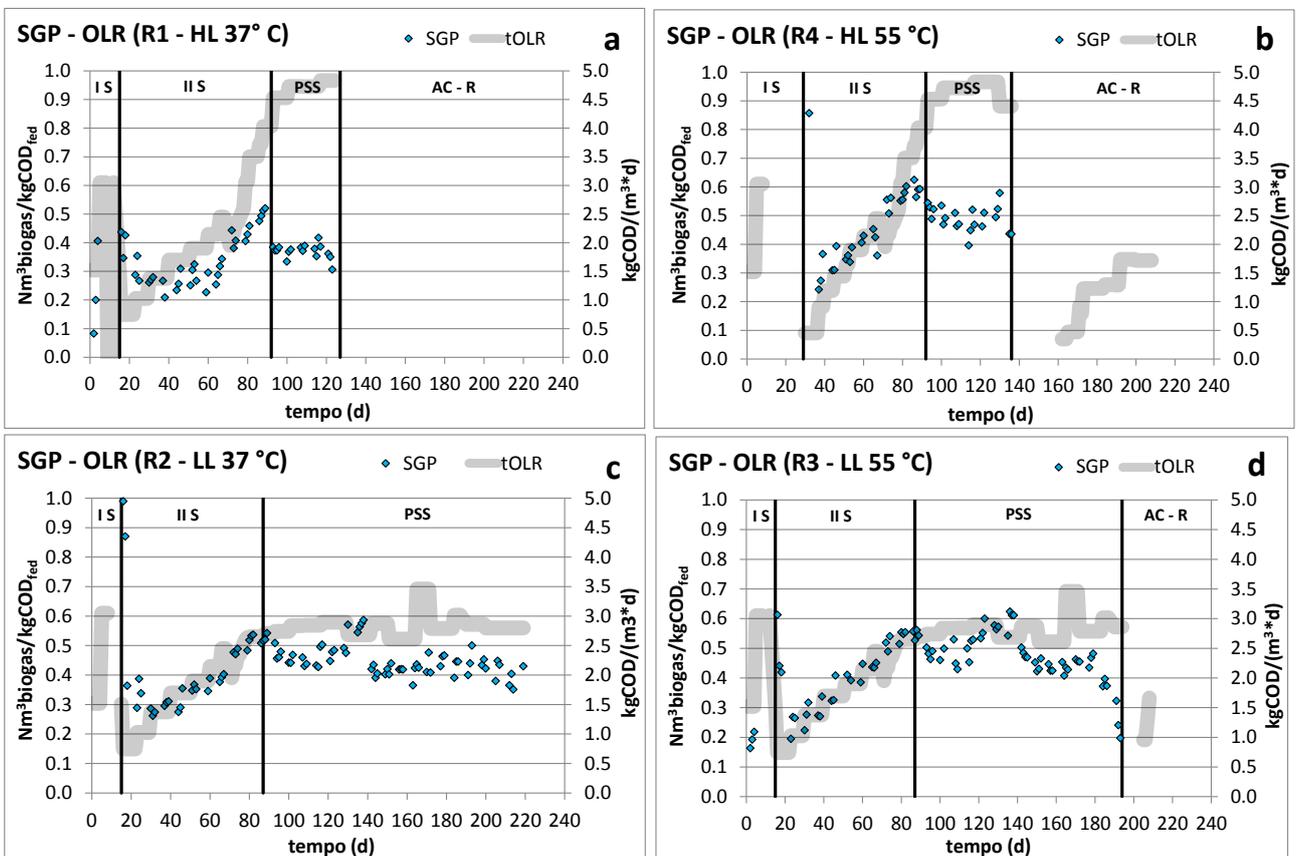


Figura 22 Andamento dell'SGP e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

Parametri di stabilità

Nelle figg. 23, 24, 25 e 26 sono riportati gli andamenti rispettivamente del pH, dell'alcalinità totale (TA, titolazione fino a pH 4.0) e parziale (PA, fino a pH 6.0), degli acidi grassi volatili totali (VFA, C₂-C₇) e dell'ammoniaca (come N-NH₄⁺). In tutti i grafici inoltre è riportato l'OLR totale sull'asse secondario delle ordinate.

In corrispondenza del primo start-up (I S), sono stati notati dei segnali di instabilità in tutti i reattori. L'elevata biodegradabilità della feccia, associata però alla bassa attività dell'inoculo, ha comportato un accumulo dei VFA in tutti i sistemi, come si vede nelle figg. 25. La biomassa microbica e in particolare quella metanogena, non è riuscita evidentemente a sopportare l'elevato carico organico imposto, a causa dell'inattività al quale era stata sottoposta per circa 1 HRT; in aggiunta va considerata la mancanza di acclimatazione al nuovo co-substrato feccia.

L'acidità dovuta ai VFA non è stata controbilanciata sufficientemente dai sistemi tampone, di conseguenza si è osservato un crollo del pH (attorno al giorno 10, figg. 23b, 23c e 23d) e un netto incremento del divario tra TA e PA, a causa del consumo di quest'ultima (già dal giorno 2, figg. 24b, 24c e 24d).

R_{4HL-55°C} ha mostrato i segni di instabilità più evidenti, arrivando ad un pH attorno a 5.5 e a quasi 13 gCOD/l di VFA. R_{1HL-37°C} ha retto invece meglio di tutti, senza mostrare evidenti variazioni del pH, nonostante abbia raggiunto il valore di VFA piuttosto elevato di 3.5 gCOD/l. I due digestori a basso carico, R_{2LL-37°C}, R_{3LL-55°C}, hanno avuto un comportamento molto simile. In generale, le differenti risposte dei quattro sistemi probabilmente sono imputabili alle non perfettamente identiche caratteristiche degli inoculi.

Come già accennato in precedenza, è stata interrotta l'alimentazione per favorire l'esaurimento dei VFA accumulati. Le elevate produzioni di biogas, con conseguenti alti SGP osservati attorno al giorno 20 nelle figg. 22, derivano proprio dal consumo dei VFA, in quanto in quel periodo l'OLR era molto basso.

Nel secondo start-up (II S) tutti i reattori hanno dimostrato una buona stabilità, con pH costantemente tra 7.5 e 8 e divari sempre bassi tra TA e PA. Anche i VFA sono rimasti stabilmente a basse concentrazioni e comunque sotto i 2 gCOD/l.

In questa fase il GPR e l'SGP sono aumentati progressivamente (figg. 21 e 22), in accordo con l'incremento graduale del carico di feccia (figg. 20).

Dalla fine del secondo start-up e per tutto il periodo di PSS, TA e PA sono aumentate progressivamente (figg. 24), mantenendo comunque un delta costante. L'ammoniaca ha avuto lo stesso andamento crescente (fig. 26), a causa dell'aumento dell'OLR e quindi del materiale proteico da degradare.

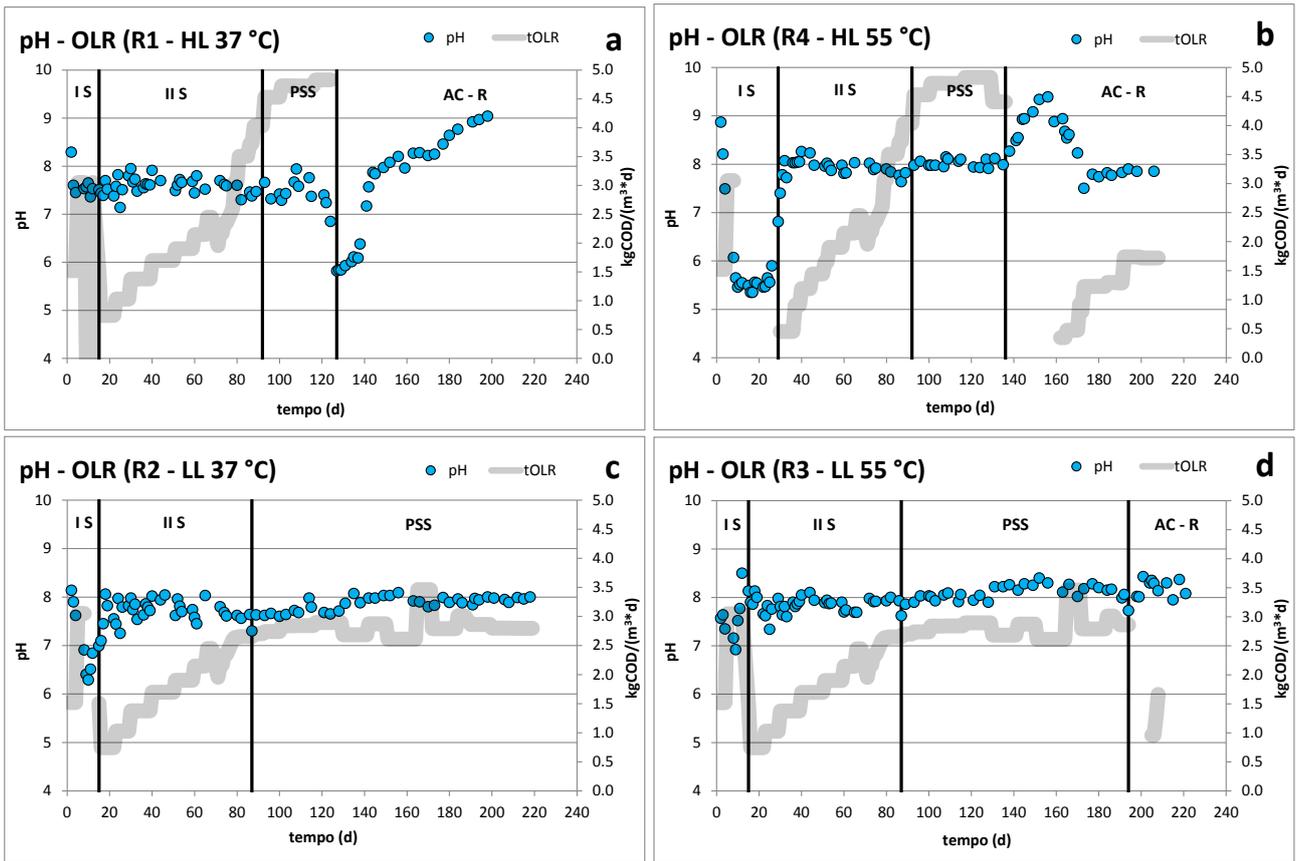


Figura 23 Andamento del pH e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

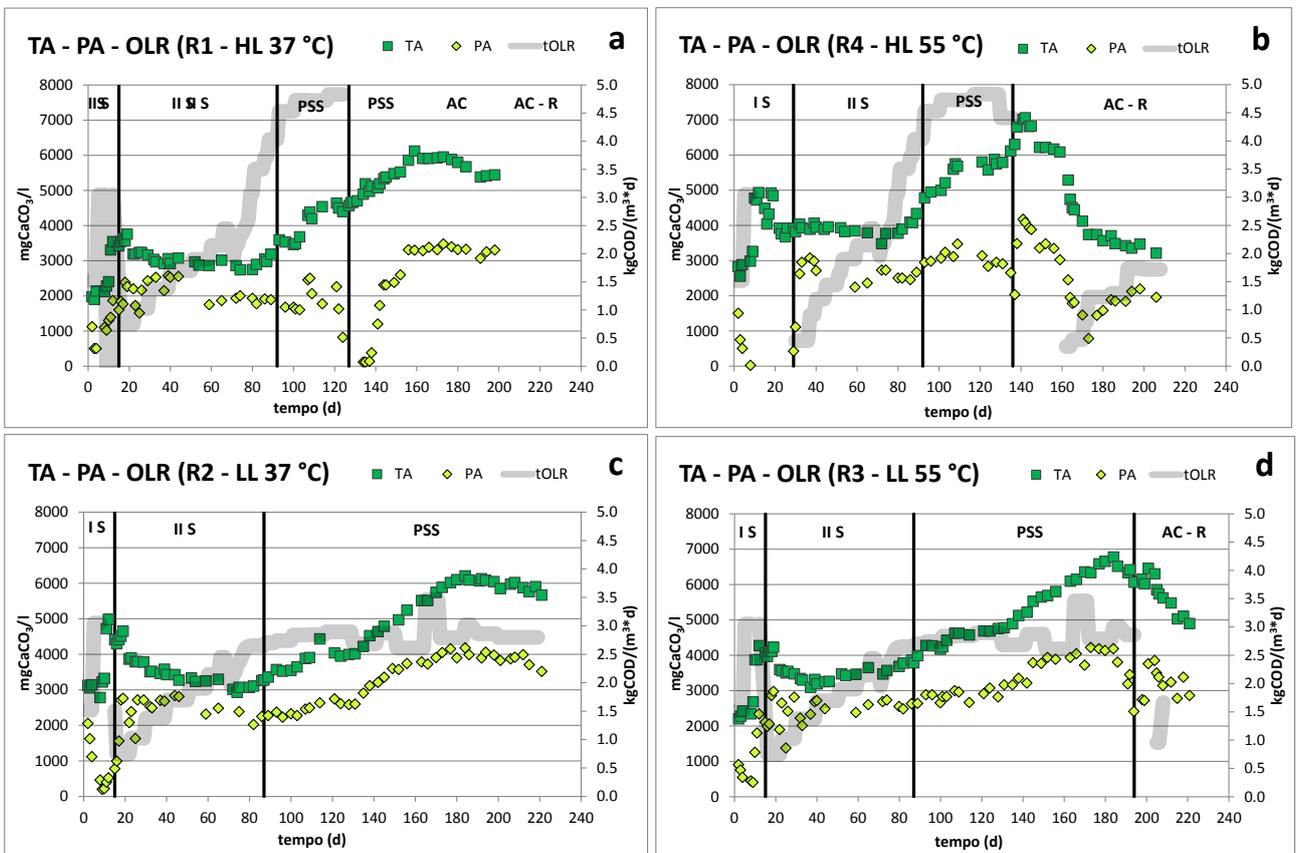


Figura 24 Andamento dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

Nei due reattori ad alto carico, R1_{HL-37°C} e R4_{HL-55°C}, dal giorno 110 circa si è ampliato il divario tra TA e PA (figg. 24a e 24b), con simultaneo accumulo dei VFA (figg. 25a e 25b) fino a 14 e 9 gCOD/l rispettivamente. I due reattori sono così entrati in una fase di acidogenesi ben più critica rispetto a quella verificatasi nel primo start-up. L'alimentazione è stata sospesa per permettere il consumo dei VFA, che in R4_{HL-55°C} sono calati sotto 1 gCOD/l solo dopo il giorno 190 (fig. 25b); in R1_{HL-37°C} invece non sono scesi sotto i 2 gCOD/l, valore attorno al quale si sono assestati dopo il giorno 160 (fig. 25a).

Durante la sospensione dell'alimentazione, in entrambi i digestori il pH è cresciuto fino a 9 circa (figg. 23a e 23b); in R4_{HL-55°C} si è riportato tuttavia a valori usuali con la ripresa dell'alimentazione.

I due reattori a basso carico, R2_{LL-37°C}, R3_{LL-55°C}, hanno mostrato una buona stabilità nella fase di PSS. I parametri quali l'alcalinità e l'ammoniaca hanno tuttavia continuato a crescere, stabilizzandosi solo in R2_{LL-37°C} dopo il giorno 170 (figg. 24c e 26c), cioè alla fine del quarto HRT con l'OLR a regime. Nel complesso questo reattore non ha mai dato segno di squilibrio, con produzioni di biogas (figg. 21c e 22c) e contenuto di metano piuttosto costanti.

R3_{LL-55°C} invece al giorno 190, alla fine del quinto HRT con il OLR a regime, ha mostrato un'improvvisa instabilità, con brusco calo del GPR e dell'SGP (figg. 21d e 22d), oltre all'abbassamento del contenuto di metano nel biogas (dal valore medio di 67% fino al 48). Allo stesso tempo i VFA sono cresciuti fino a 5 gCOD/l e si sono abbassate le due alcalinità, con anche un aumento del loro divario (figg. 25d e 24d). L'alimentazione del reattore è stata sospesa, attendendo il consumo dei VFA e il ritorno alle condizioni di equilibrio. Come negli alto carico, anche in questo digestore il pH è cominciato a crescere, anche se meno marcatamente, in assenza di alimentazione (fig. 23d).

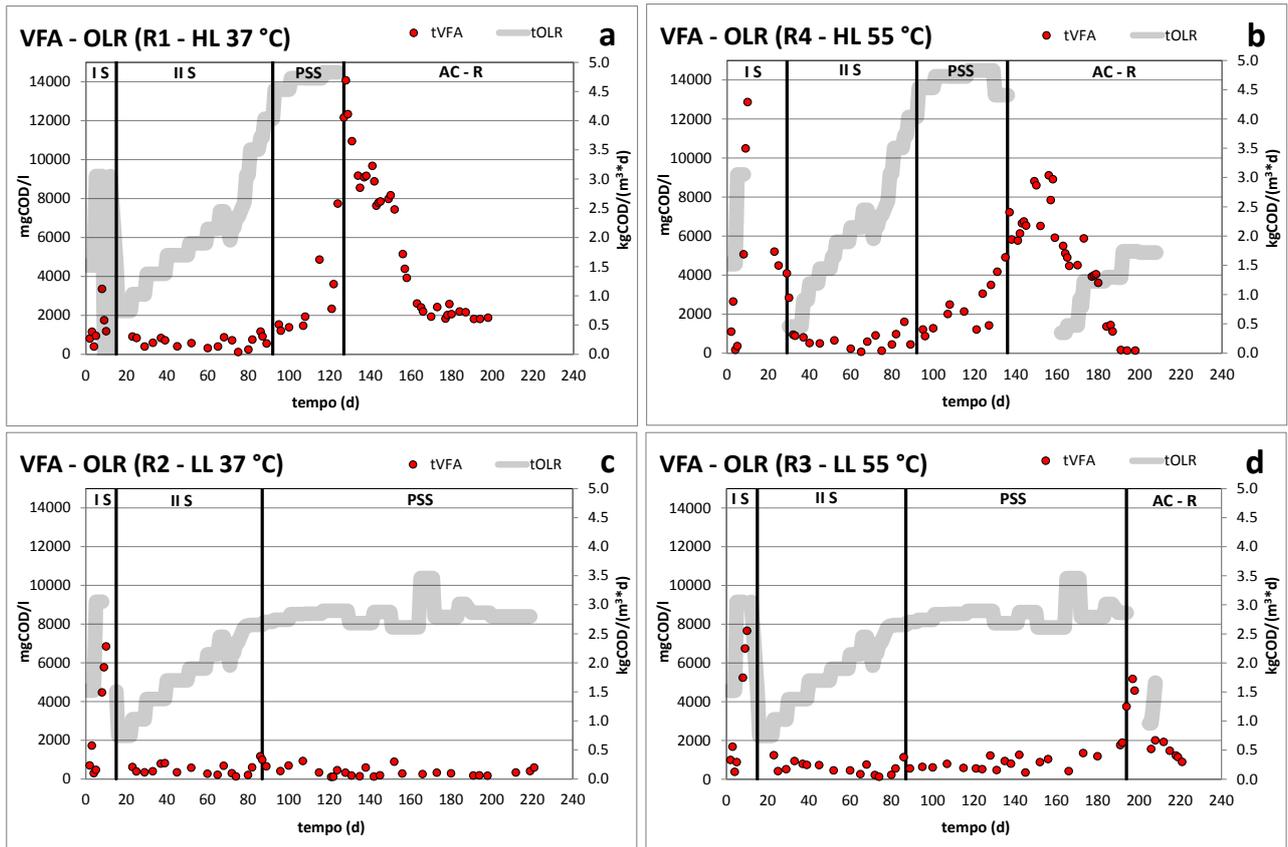


Figura 25 Andamento dei VFA e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

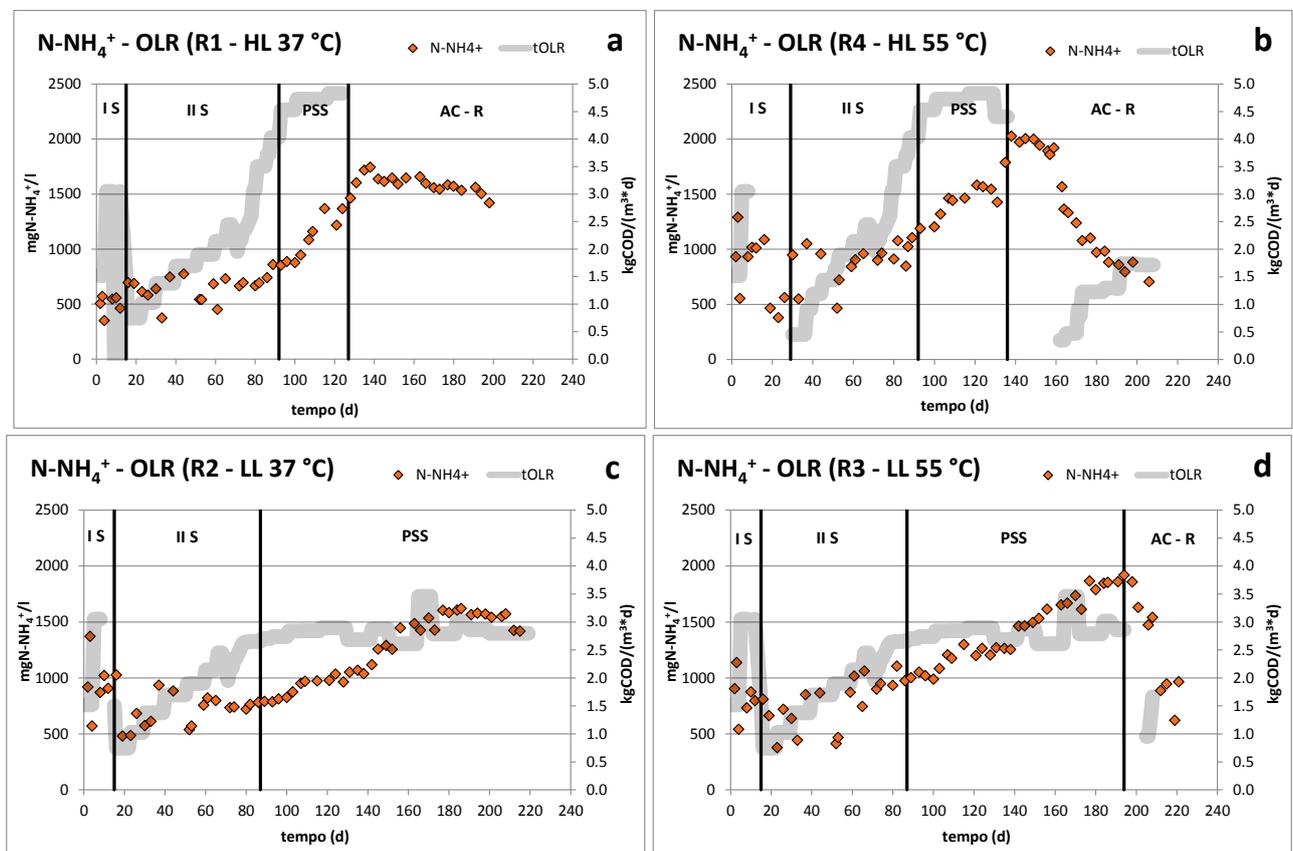


Figura 26 Andamento dell'azoto ammoniacale e dell'OLR durante la sperimentazione per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

5.2.3 Bilanci di massa

I bilanci di massa sono stati calcolati per $R2_{LL-37^{\circ}C}$ e $R3_{LL-55^{\circ}C}$ sulle medie dei vari parametri dei flussi in entrata e in uscita, considerando solo il periodo con l'OLR a regime (PSS); da questo arco temporale sono stati inoltre esclusi i primi 2 HRT, con la finalità di valutare solo lo stato stazionario dei sistemi.

Come già spiegato in precedenza, nei reattori a basso carico non si è osservata una stazionarietà per quel che riguarda i parametri di stabilità, se non per $R2_{LL-37^{\circ}C}$ a partire dal quinto HRT; tuttavia se per questo reattore fossero considerati solo i successivi HRT (il quinto e il sesto), i dati a disposizione sarebbero troppo pochi per avere validità statistica. In più non sarebbe più possibile il confronto con $R3_{LL-55^{\circ}C}$, che non ha mai raggiunto la stazionarietà.

Sarebbe ancora meno corretto definire dei bilanci per $R1_{HL-37^{\circ}C}$ e $R4_{HL-55^{\circ}C}$, in quanto entrambi sono stati a regime solamente per 2 HRT. Ciò nonostante il calcolo è stato effettuato lo stesso, considerandone comunque la limitata validità statistica.

Nonostante tutto ciò, le produzioni di biogas dei quattro digestori, intese come GPR e SGP, sono state relativamente stazionarie nella fase con l'OLR a regime (PSS) (figg. 21 e 22).

Nei bilanci l'errore è stato determinato considerando la differenza tra il flusso totale in entrata e quello in uscita, in rapporto a quello in entrata. L'efficienza di rimozione è stata calcolata nella stessa maniera, considerando però nel flusso in uscita solo il contributo del digestato e non quello del biogas.

Le figg. 27 sono delle schematizzazioni dei bilanci di materia per i quattro reattori. Per ciascuno sono state riassunte le caratteristiche principali del flusso entrante (alimentazione) e dei flussi uscenti (digestato e biogas). Di seguito saranno discussi uno per uno i vari parametri considerati.

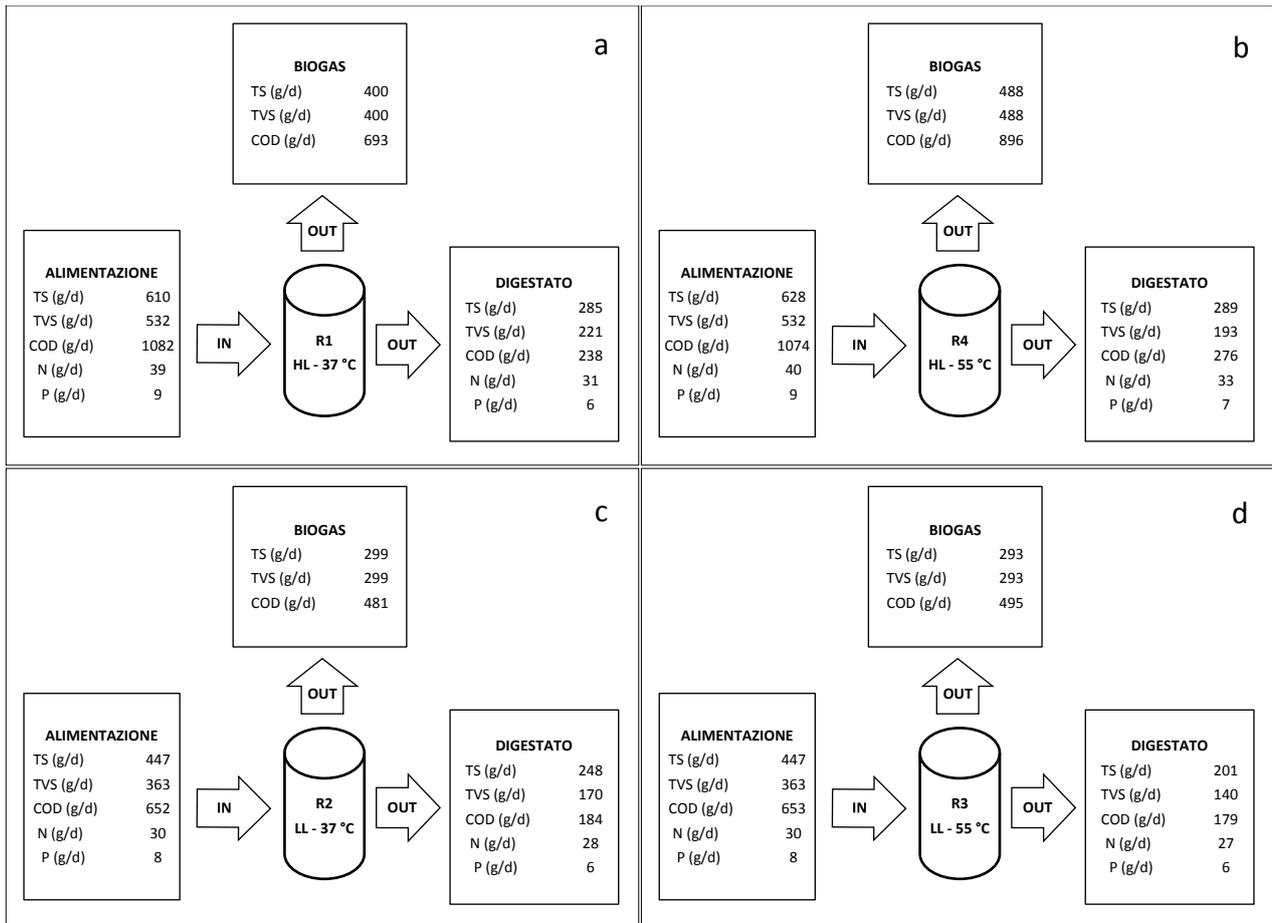
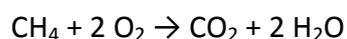
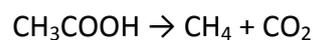
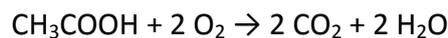


Figura 27 Schemi dei bilanci di massa per R1 (a), R4 (b), R2 (c) e R3 (d)

Carbonio

Nella tab. 12 sono riportati i bilanci di massa per il carbonio, inteso come COD. Per ciascun reattore il COD influente è stato calcolato sommando il contributo medio dei due substrati, mentre quello effluente è stato ottenuto addizionando il COD presente in media nei digestati a quello mediamente trasformato in gas.

La conversione del biogas in termini di COD è stata eseguita sulla base delle seguenti reazioni:



Considerando in particolare l'ultima reazione, il rapporto stechiometrico tra le moli di CH_4 e quelle di O_2 è 1:2. Conoscendo il volume e quindi le moli di CH_4 prodotte, si ricavano i grammi di O_2 necessari per la loro ossidazione, cioè i grammi di COD:

$$gCOD = n_{CH_4} (\text{mol}) \cdot 2 \cdot PM_{O_2} \left(\frac{g}{mol} \right) = \left(\frac{P_{STP} \cdot V_{Nbiogas} \cdot CH_4 \%}{R \cdot T_{STP}} \right) \cdot 2 \cdot PM_{O_2}$$

dove: n_{CH_4} = numero di moli di metano (mol)

2 = coefficiente stechiometrico

PM_{O_2} = peso molecolare medio dell'ossigeno (32 g/mol)

P_{STP} e T_{STP} = pressione e temperatura in condizioni standard

$V_{Nbiogas}$ = volume normalizzato medio di biogas (Nl)

R = costante universale dei gas

$CH_4 \%$ = contenuto medio di CH_4 nel biogas (%)

Per i due digestori a basso carico l'errore è piuttosto basso, mentre in quelli ad alto carico è decisamente superiore. I pochi dati a disposizione per quest'ultimi hanno sicuramente influito sulla qualità del bilancio.

Gli errori in R2_{LL-37°C}, R3_{LL-55°C} e R4_{HL-55°C} hanno segno negativo, quindi si può ipotizzare una sottostima nel valore del COD influente, specialmente per quel che riguarda la feccia. Come già affermato, la determinazione analitica del COD di questa sostanza è stata piuttosto problematica. Il maggiore errore in negativo per R4_{HL-55°C} si può spiegare considerando il più grande quantitativo di feccia influente, che di conseguenza fa aumentare la sottostima.

Risulta meno comprensibile l'errore con segno positivo per R1_{HL-37°C}. A parità di COD entrante rispetto a R4_{HL-55°C}, R1_{HL-37°C} risulta avere sia un COD nel digestato più basso (238 gCOD/d contro 276), sia una minore produzione di biogas (intesa come gCOD/d, 693 contro 896). Sulla base di ciò, si può supporre che il problema sia dovuto alla misurazione del biogas o all'analisi del COD. La seconda ipotesi non sembra ragionevole, poiché le analisi sugli altri digestati appaiono accurate e comunque, se ci fosse un errore sistematico su queste matrici, la sottostima si ritroverebbe in tutti i reattori. Quindi appare più probabile un problema nel contatore del gas, anche se dal controllo non sono risultate anomalie. Si può anche escludere l'eventuale perdita di gas a causa di portate eccessive, perché sennò dovrebbe verificarsi anche per R4_{HL-55°C}.

L'efficienza di rimozione del carbonio appare piuttosto elevata e simile in tutti i sistemi, con valori leggermente superiori nei digestori ad alto carico.

Tabella 12 Bilanci di massa ed efficienze di rimozione per il carbonio

BILANCI DI MASSA	CARBONIO							
	COD in			COD out			errore	rim
	COD WAS	COD WL	COD tot	COD dig	COD gas	COD tot	(in-out)/in	
	gCOD/d	gCOD/d	gCOD/d	gCOD/d	gCOD/d	gCOD/d	%	
R1	218	863	1082	238	693	931	14	78
R2	220	433	652	184	481	666	-2	72
R3	220	433	653	179	495	675	-3	73
R4	219	855	1074	276	896	1173	-9	74

Azoto e fosforo

Nella tab. 13 sono riportati i bilanci di massa per i macronutrienti azoto e fosforo.

L'azoto totale è stato stimato sommando l'ammoniaca e il TKN; l'analisi di quest'ultimo infatti è sempre stata effettuata sul campione secco, che di conseguenza è privo della frazione ammoniacale. Si nota comunque che il contributo dell'azoto ammoniacale è poco importante sia nel fango, sia nella feccia, rispetto ai corrispondenti TKN. Al contrario nei digestati l'ammoniaca è confrontabile o supera il TKN. Ciò significa che nei sistemi anaerobici avviene un'ammonificazione, in seguito alla degradazione delle proteine e degli amminoacidi. Questo processo è maggiore in termofilia, dove si osservano i livelli maggiori di ammoniaca, probabilmente per le maggiori rese idrolitiche raggiunte.

Nei reattori a basso carico si osservano concentrazioni maggiori di ammoniaca nella feccia: in media $3.0 \text{ gN-NH}_4^+/\text{l}$, rispetto agli 0.7 degli alto carico. Ciò è dovuto al fatto che la sperimentazione con i basso carico è continuata per tutta l'estate, a differenza degli alto carico (interruzione a fine giugno per il crollo acidogenico). Nei mesi di luglio e agosto infatti è stata osservata un'ammonificazione nella feccia stoccata, con il corrispondente calo del TKN.

Gli errori dei bilanci sono piuttosto elevati, soprattutto nei sistemi ad alto carico, per i quali tuttavia erano disponibili solo pochi dati, quindi la validità statistica è limitata.

Tutti gli errori hanno segno positivo, portando a supporre una sottostima nelle analisi degli effluenti.

Anche nei bilanci del fosforo si notano dei notevoli errori con segno positivo. Oltre alla possibile sottostima analitica degli effluenti, si potrebbe ipotizzare un fenomeno di precipitazione del fosforo nei reattori, essendo il pH dei sistemi decisamente alcalino.

Tabella 13 Bilanci di massa per azoto e fosforo

BILANCI DI MASSA	AZOTO										FOSFORO					
	N in						N out				errore	P in			P out	errore
	TKN WAS	NH ₄ WAS	TKN WL	NH ₄ WL	N WL	N tot	TKN dig	NH ₄ dig	N dig = N tot	(in-out)/in	P WAS	P WL	P tot	P dig = P tot	(in-out)/in	
	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	gN/d	%	gP/d	gP/d	gP/d	gP/d	%	
R1	11.6	0.1	26.2	0.7	26.8	38.6	16.2	14.7	30.8	20	4.2	4.8	8.9	6.4	29	
R2	13.1	0.1	13.7	3.0	16.8	30.0	11.9	15.8	27.7	8	4.8	2.7	7.5	6.2	18	
R3	13.1	0.1	13.7	3.0	16.8	30.0	9.4	17.7	27.1	10	4.8	2.7	7.5	5.6	25	
R4	12.0	0.1	26.8	0.7	27.5	39.6	13.5	19.7	33.2	16	4.2	4.8	9.0	6.9	22	

Solidi totali e solidi volatili

La tab. 14 riporta i bilanci di massa e le efficienze di abbattimento per i solidi totali (TS) e i solidi totali volatili (TVS). Il flusso totale di TS e di TVS in uscita è stato calcolato sommando quello presente nei digestati a quello trasformato in biogas. Per effettuare questa conversione si sono considerati la produzione normalizzata media di biogas e il suo peso molecolare medio (conoscendo il contenuto medio di CH₄ e CO₂, con l'assunzione che il gas sia sempre stato formato da solo questi due composti). La formula utilizzata è:

$$g_{\text{biogas}} = g_{\text{TS}} = g_{\text{TVS}} = n_{\text{biogas}} (\text{mol}) \cdot \text{PM}_{\text{biogas}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = \left(\frac{P_{\text{STP}} \cdot V_{\text{N}}}{R \cdot T_{\text{STP}}} \right) \cdot \left(\frac{\text{PM}_{\text{CH}_4} \cdot \text{CH}_4\%}{100} + \frac{\text{PM}_{\text{CO}_2} \cdot \text{CO}_2\%}{100} \right)$$

dove: n_{biogas} = numero di moli di biogas (mol)

$\text{PM}_{\text{biogas}}$ = peso molecolare medio del biogas (g/mol)

P_{STP} e T_{STP} = pressione e temperatura in condizioni standard

V_{N} = volume normalizzato medio di biogas (Nl)

R = costante universale dei gas

$\text{CH}_4\%$ = contenuto medio di CH₄ nel biogas ($\text{PM}_{\text{CH}_4} = 16$ g/mol)

$\text{CO}_2\%$ = contenuto medio di CO₂ nel biogas ($\text{PM}_{\text{CO}_2} = 44$ g/mol)

Osservando la tab. 14 si notano errori piuttosto elevati per i TS e ancora più grandi nei TVS. Il segno di tutti gli errori è negativo, ciò può significare una sottostima nel flusso in entrata. Considerando che nella feccia sono presenti vari composti in soluzione, tra cui alcoli o altro, si potrebbe ipotizzare una perdita degli stessi per volatilizzazione nelle fasi analitiche, specialmente nella prima fase della procedura quando il campione viene messo in stufa a 105 °C per 48 ore. Tuttavia queste sostanze entrano nei digestori con l'alimentazione e vengono convertite in biogas, determinando così l'errore nel bilancio.

Le efficienze di abbattimento sono relativamente alte e abbastanza simili per le varie condizioni operative. Le rese sono maggiori per i TVS perché il biogas viene prodotto soprattutto a spese di questa frazione, anche se, come già discusso, altri composti che contribuiscono alla formazione del biogas non vengono inclusi da questo parametro.

Tabella 14 Bilanci di massa e efficienze di rimozione per i solidi totali e i solidi totali volatili

BILANCI DI MASSA	SOLIDI TOTALI								SOLIDI TOTALI VOLATILI							
	TS in			TS out			errore (in-out)/ in	rim	TVS in			TVS out			errore (in-out)/ in	rim
	TS WAS	TS WL	TS tot	TS dig	TS gas	TS tot			TVS WAS	TVS WL	TVS tot	TVS dig	TVS gas	TVS tot		
	gTS/d	gTS/d	gTS/d	gTS/d	gTS/d	gTS/d	%	%	gTVS/d	gTVS/d	gTVS/d	gTVS/d	gTVS/d	gTVS/d	%	%
R1	225	385	610	285	400	685	-12	53	193	339	532	221	400	621	-17	58
R2	260	187	447	248	299	547	-23	44	194	170	363	170	299	469	-29	53
R3	260	187	447	201	293	494	-11	55	194	170	363	140	293	433	-19	61
R4	242	386	628	289	488	778	-24	54	193	339	532	193	488	681	-28	64

Polifenoli solubili totali

La tab. 15 mostra le efficienze di rimozione dei diversi sistemi rispetto i polifenoli solubili totali (PF). Generalmente non vengono monitorati questi composti organici, a meno che non si debba operare con substrati ricchi di fenoli, come in questo caso.

Osservando i flussi di massa in entrata, si nota che il contributo del fango è decisamente poco importante rispetto a quello della feccia.

In accordo con (Levén et al., 2012) la degradazione dei PF risulta molto più efficiente in mesofilia, rispettivamente 80 e 88% per R1_{HL-37°C} e R2_{LL-37°C}. Si può ipotizzare il miglior abbattimento da parte di quest'ultimo considerando il minore flusso in entrata di feccia e quindi di PF (4.5 gAcGalico/d rispetto agli 8.8 di R1_{HL-37°C}).

Tabella 15 Efficienze di rimozione per i polifenoli solubili totali

BILANCI DI MASSA	POLIFENOLI SOLUBILI TOTALI				
	PF in			PF out	rim
	PF WAS	PF WL	PF tot	PF tot	
	gAcGal/d	gAcGal/d	gAcGal/d	gAcGal/d	%
R1	0.2	8.6	8.8	1.8	80
R2	0.2	4.3	4.5	0.5	88
R3	0.2	4.3	4.5	2.4	47
R4	0.2	8.6	8.8	3.4	61

5.2.4 Confronto tra le diverse condizioni operative

Uno degli obiettivi di questa tesi è la comparazione delle prestazioni dei digestori, in modo da individuare le migliori condizioni operative. Il primo risultato evidente è che un processo di co-digestione anaerobica con fango e feccia, non può reggere a carichi organici volumetrici troppo elevati, nel caso di questa sperimentazione 4.7 kgCOD/(m³*d), indipendentemente dalla temperatura operativa.

Di conseguenza in seguito saranno considerati prevalentemente i reattori che hanno dato nel complesso segnali positivi, cioè quelli a carico inferiore (R2_{LL-37°C}, R3_{LL-55°C}), comparandone le prestazioni sulla base della diversa temperatura operativa.

Per facilitare i confronti, nella tab. 16 sono state riportate le medie nello stato pseudo stazionario (PSS) delle condizioni operative, dei parametri di stabilità, delle caratteristiche degli effluenti e delle produzioni di biogas.

Tabella 16 Medie nella fase di PSS delle condizioni operative, dei parametri di stabilità, delle caratteristiche degli effluenti e delle produzioni di biogas

	Parametri	Unità	R1	R2	R3	R4
Condizioni operative	T	°C	37	37	55	55
	OLR tot	kgCOD/(m ³ *d)	4.7	2.8	2.8	4.7
	OLR WAS	kgCOD/(m ³ *d)	0.9	1.0	1.0	1.0
	OLR WL	kgCOD/(m ³ *d)	3.8	1.9	1.9	3.7
	HRT	d	17.0	20.6	20.6	17.0
Parametri di stabilità	pH		7.5	7.9	8.2	8.0
	PA	mgCaCO ₃ /l	1826	3708	3775	3027
	TA	mgCaCO ₃ /l	4057	5565	5882	5526
	Conducibilità	mS/cm	8.1	9.9	10.6	10.0
	N-NH ₄ ⁺	mg/l	1083	1416	1586	1454
	FA	mg/l	38	147	630	417
	VFA (C ₂ -C ₇)	mgCOD/l	2893	300	863	2351
	VFA/TA		0.47	0.04	0.11	0.32
Caratteristiche degli effluenti	TS	gTS/kg _{ww}	21.0	22.2	18.0	21.3
	TVS	gTVS/kg _{ww}	16.3	15.2	12.5	14.2
	TVS/TS	%	74	69	67	68
	P	mgP-PO ₄ ³⁻ /gTS	23	25	28	23
	P	gP-PO ₄ ³⁻ /kg _{ww}	0.5	0.6	0.5	0.5
	TKN	mgN/gTS	57	49	47	47
	TKN	gN/kg _{ww}	1.2	1.1	0.8	1.0
	CODpart	mgO ₂ /gTS	717	711	738	757
	CODpart	gO ₂ /l	15	16	13	17
	sCOD	gO ₂ /kg _{ww}	2.4	0.7	2.4	3.9
	COD TQ	gO ₂ /kg _{ww}	18	17	16	19
	CODtot	gO ₂ /kg _{ww}	18	16	16	20
	CODpart/TKN	mgCOD/mgN	13	15	15	16
	CODpart/P	mgCOD/mgP-PO ₄ ³⁻	32	29	26	33
	PF	mgAcGallico/l	130	49	214	249
Produzioni	CH ₄	%	68	65	67	70
	GPR	Nm ³ _{biogas} /(m ³ *d)	1.74	1.25	1.33	2.29
	SGP	Nm ³ _{biogas} /kgCOD _{fed}	0.37	0.44	0.47	0.49
	SMP	Nm ³ _{CH₄} /kgCOD _{fed}	0.25	0.28	0.30	0.34

Stabilità dei sistemi

Si notano alcune importanti differenze nei parametri di stabilità dei reattori a basso carico: il digestore termofilo R3_{LL-55°C} è stato caratterizzato da concentrazioni mediamente più alte di ammoniaca (1.6 gN-NH₄⁺ contro 1.4) e ammoniaca libera (FA, 0.6 mg/l contro 0.1). Verso la fine del quinto HRT, quando R3_{LL-55°C} è crollato in acidogenesi, l'ammoniaca ha raggiunto quasi i 2 gN-NH₄⁺/l (verso il giorno 190, fig. 26d). Inoltre il maggiore pH di R3_{LL-55°C} (in media 8.2, contro 7.9 di R2_{LL-37°C}) e la temperatura operativa più alta hanno favorito l'incremento dell'ammoniaca libera, che ha toccato gli 0.8 g/l. Si può quindi ipotizzare, in accordo con Chen et al. (2008), un possibile effetto negativo dovuto alla FA.

Anche l'altro sistema termofilo, R4_{HL-55°C} ha mostrato livelli notevoli di FA: nel periodo di PSS si è mantenuta attorno a 0.4 mg/l, ma successivamente ha avuto un picco a 1.7 g/l attorno al giorno 150, quando l'ammoniaca era stabilmente a 2 gN-NH₄⁺/l (fig. 26b) e il pH era superiore a 9 (fig. 23b). In R1_{HL-37°C} invece non è stato riscontrato questo problema, in quanto l'ammoniaca si è aggirata al massimo attorno a 1.5 gN-NH₄⁺/l e il pH a regime è stato 7.5.

Nel complesso quindi i sistemi termofili hanno mostrato, in media, pH leggermente superiori e concentrazioni più alte di ammoniaca rispetto ai mesofili, a causa della maggiore capacità di degradazione del materiale proteico. Considerando che il rapporto FA/NH₄⁺ aumenta con il pH e la temperatura (Chen et al., 2008), si può affermare quindi che i processi termofili possono avere maggiori livelli di ammoniaca libera, con tutte le problematiche associate. In generale, le maggiori concentrazioni di ammoniaca in termofilia possono essere collegate all'incremento delle rese di idrolisi con la temperatura; di conseguenza aumenta anche la degradazione delle proteine e degli aminoacidi, da cui deriva l'ammoniaca.

Osservando sempre la tab. 16, si nota che nei sistemi a basso carico in condizioni di stabilità, i VFA hanno avuto mediamente livelli maggiori in termofilia (0.9 gCOD/l in R3_{LL-55°C} rispetto gli 0.3 in R2_{LL-37°C}). Questo permette di ribadire che non è la concentrazione dei VFA in sé a determinare la stabilità o meno del sistema anaerobico, ma piuttosto la sua variazione nel tempo. I sistemi termofili probabilmente riescono a tollerare dei livelli di VFA relativamente superiori rispetto ai mesofili.

Non è possibile effettuare il confronto con i reattori ad alto carico, perché hanno mostrato un netto accumulo di VFA fin dall'inizio della fase di PSS (fig. 25a e 25b).

Caratteristiche degli effluenti

La tab. 17 mostra i rapporti C:N:P sulla base del peso umido e di quello secco; in quest'ultimo il contributo dell'ammoniaca non prende parte al valore complessivo dell'azoto, in quanto l'analisi viene effettuata sul campione secco. Inoltre sul secco non viene considerato neppure il contributo del COD solubile, ma solo di quello particolato. Risulta quindi più corretto considerare i rapporti

sul peso umido, nei quali l'azoto totale è dato dalla somma tra il TKN e l'ammoniaca e il COD totale è la somma del solubile e del particolato.

I rapporti C:N:P sul peso umido negli effluenti appaiono piuttosto simili, specialmente se si considerano i reattori con lo stesso OLR. Considerando poi i rapporti nelle alimentazioni in entrata per i sistemi ad alto carico (IN HL) e a basso carico (IN LL), in generale si osserva un netto abbattimento del carbonio, in accordo con le elevate rese riportate nella tab. 12.

Le proporzioni N:P invece restano quasi invariate.

Tra i sistemi a basso carico risulta un rapporto C:N:P leggermente più basso per R2_{LL-37°C}, mentre R3_{LL-55°C} ha una resa di abbattimento del COD lievemente superiore (tab. 12). Da questo punto di vista comunque la mesofilia e la termofilia non mostrano differenze significative.

L'unica differenza evidente si nota nella minore concentrazione media del COD solubile nel mesofilo, 0.7 gCOD/kg_{ww} contro i 2.4 del termofilo; per entrambi circa il 40% del COD solubile è composto dai VFA (in media 0.3 gCOD/l in R2_{LL-37°C} e 0.9 in R3_{LL-55°C}).

Tabella 17 Rapporti C:N:P per gli effluenti e gli influenti

	Rapporti	R1	R2	R3	R4	IN HL	IN LL
Peso umido	C	38	30	32	40	120	87
	N	5	4	5	5	4	4
	P	1	1	1	1	1	1
Peso secco	COD	32	28	26	33	n.d.	n.d.
	TKN	2	2	2	2	n.d.	n.d.
	P	1	1	1	1	n.d.	n.d.

Produzione di biogas

Considerando i sistemi a basso carico, la temperatura operativa non ha influito molto sulle produzioni di biogas, anche se la termofilia ha dimostrato prestazioni migliori. L'SGP è stato per R2_{LL-37°C} e R3_{LL-55°C} rispettivamente 0.44 e 0.47 Nm³_{biogas}/kgCOD_{fed}, mentre il GPR è stato 1.25 e 1.33 Nm³_{biogas}/(m³*d). Il contenuto di metano nel biogas è in media molto simile, rispettivamente il 65 e il 67%, con un SMP conseguente di 0.28 e 0.30 Nm³_{CH4}/kgCOD_{fed}.

I risultati ottenuti sono confrontabili ma maggiori rispetto a quelli ottenuti da Fountoulakis et al. (2008) (co-digestione anaerobica di un refluo derivante dalle vinacce, con reattore CSTR).

A parità di condizioni termiche operative, i sistemi ad alto carico hanno avuto degli SGP simili ai basso carico (0.37 e 0.49 Nm³_{biogas}/kgCOD_{fed} per R1_{HL-37°C} e R4_{HL-55°C}). I GPR sono stati invece ben più elevati e il reattore termofilo R4_{HL-55°C} ha avuto il valore maggiore (2.29 Nm³_{biogas}/(m³*d), contro gli 1.74 di R1_{HL-37°C}). Anche il contenuto di metano nel biogas è stato lievemente superiore,

70% in R4_{HL-55°C} e 68% in R1_{HL-37°C}. Queste considerazioni però hanno poco valore, in quanto i sistemi non hanno sopportato l'OLR imposto a regime.

Sulla base di quanto osservato, considerando solo i due reattori a basso carico, la temperatura non sembra incidere in maniera determinante sulla produzione di biogas; quindi si dovrebbe scegliere la migliore condizione termica sulla base dei parametri di stabilità e delle rese di abbattimento.

Rese di abbattimento

Considerando la tab. 12, dal punto di vista della temperatura operativa non si osservano notevoli differenze nell'abbattimento del COD per R2_{LL-37°C} e R3_{LL-55°C}: 72 e 73% rispettivamente, di poco migliore il sistema termofilo. Entrambi i sistemi quindi permettono di raggiungere una buona stabilizzazione dell'effluente.

I digestori in mesofilia hanno mostrato (tab. 15) migliori rese di degradazione dei polifenoli solubili totali (80-88%) rispetto a quelli in termofilia (47-61%), in accordo con quanto affermato da Levén et al. (2012). La più bassa efficienza è stata mostrata da R3_{LL-55°C} (47%), quindi sarebbe plausibile supporre che questi composti organici abbiano avuto una qualche influenza sulla sua stabilità a lungo termine, considerando che il sistema è andato in acidogenesi improvvisamente, dopo 5 HRT a regime senza segni di squilibrio. Non è però stato notato un accumulo dei PF e il valore massimo raggiunto non appare elevato: 0.26 gAcGallico/l (giorno 193), con un valore medio nel periodo di PSS di 0.21.

In generale comunque la co-digestione anaerobica della feccia limita l'accumulo dei polifenoli solubili negli effluenti; questo risultato è decisamente positivo nell'eventuale impiego dell'effluente in agronomia.

5.2.5 Resistenza specifica alla filtrazione

Al momento della scrittura di questa tesi le prove di resistenza specifica alla filtrazione (SRF) sono state effettuate solo sui reattori a basso carico (due repliche per ciascuno). In futuro le prove saranno effettuate anche per i digestori ad alto carico e saranno eseguite altre repliche sui basso carico, per dare maggiore validità ai risultati.

Le prove con l'effluente del reattore mesofilo R2_{LL-37°C} hanno dato un SRF nell'intervallo 2.5-3.0*10¹¹ m/kg, mentre quelle con il termofilo R3_{LL-55°C} sono nell'intervallo 3.5-4.5*10¹¹ m/kg (in media rispettivamente 2.7*10¹¹ e 4.0*10¹¹ m/kg).

Il digestato mesofilo, rispetto a quello termofilo, ha quindi una minore resistenza specifica alla filtrazione e una più facile disidratabilità. Questo aspetto può avere una certa importanza nella

scelta della temperatura operativa, prevedendo un ritorno economico dall'impiego digestato in agronomia al posto dei fertilizzanti chimici.

Nel complesso comunque i risultati ottenuti sono molto simili tra loro ed entrambi i fanghi sono filtrabili a livello industriale, dato che l'IRSA-CNR (2006) indica per questo trattamento un SRF massimo di $5 \cdot 10^{12}$ m/kg.

5.2.6 Cinetiche di degradazione anaerobica

Le cinetiche di degradazione del substrato sono state determinate solo per $R2_{LL-37^{\circ}C}$, a causa di problemi con il sistema di acquisizione dei dati per $R3_{LL-55^{\circ}C}$. Non è quindi possibile effettuare il confronto tra mesofilia e termofilia.

I dati utilizzati per $R2_{LL-37^{\circ}C}$ sono relativi al periodo compreso tra i giorni 198 e 215, quando il sistema era stabile e in stato stazionario. Sono state considerate rappresentative solo le produzioni dei martedì, mercoledì, giovedì e venerdì, per i motivi già spiegati in precedenza.

In accordo con Cecchi et al. (1990; 1991), l'insieme dei dati è stato mediato, ottenendo il profilo medio della velocità di produzione del biogas in funzione del tempo (fig. 28), considerando l'arco temporale tra un'alimentazione e la successiva, cioè 24 ore esatte. La produzione è stata riferita al volume di lavoro del digestore (0.230 m^3), ottenendo la fig. 28.

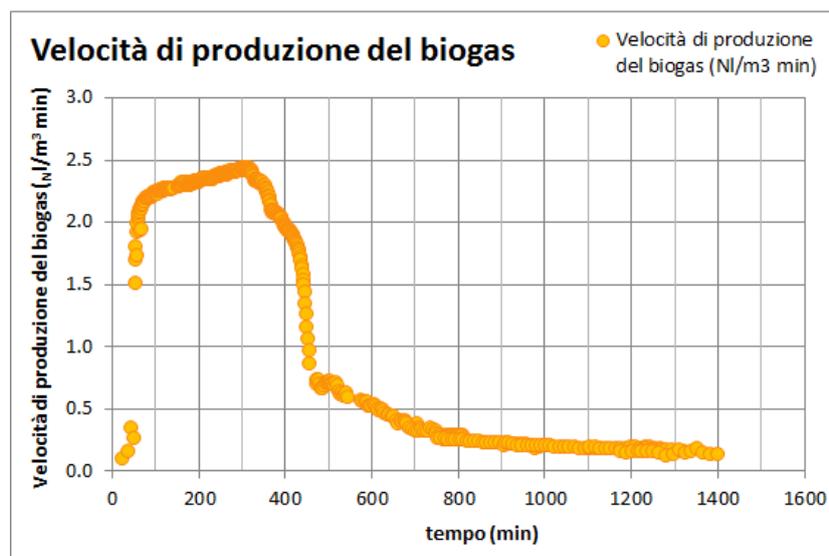


Figura 28 Profilo medio della velocità di produzione del biogas riferita al volume del reattore e in funzione del tempo tra un'alimentazione e la successiva

Osservando la fig. 28 si nota che la produzione di biogas inizia ad essere consistente dopo circa un'ora dall'alimentazione. Questo in realtà è il tempo che impiega il reattore a ritornare in pressione e al corretto volume di lavoro, con l'uscita dal troppo pieno di un volume di effluente pari al volume alimentato. Dalla prima alla quinta ora circa si nota un andamento crescente della velocità di produzione di biogas, fino a quasi $2.5 \text{ Nl}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$. Successivamente la velocità cala, segno che sono stati esauriti i composti rapidamente biodegradabili. La velocità passa così a circa $2 \text{ Nl}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$ verso la metà della sesta ora, scendendo poi repentinamente a 0.7 a metà della settima ora. Verso l'undicesima ora scende a 0.4, per arrivare ad un minimo di 0.1 alla fine della ventitreesima ora (1440 minuti). Il profilo poi ripartirebbe alla stessa maniera.

In accordo con Cecchi et al. (1990; 1991), la produzione del biogas è stata convertita in termini di COD rimosso, nel modo già spiegato in precedenza per i bilanci di massa. Si è così ottenuto il profilo medio della velocità di degradazione in funzione del tempo, sempre in riferimento al volume di lavoro del reattore (fig. 29). La fig. 17 rappresenta lo stesso profilo, ma a livello teorico.

Il profilo della fig. 29 ovviamente corrisponde a quello della fig. 28, in quanto cambiano solo i valori e le unità di misura dell'asse delle ordinate.

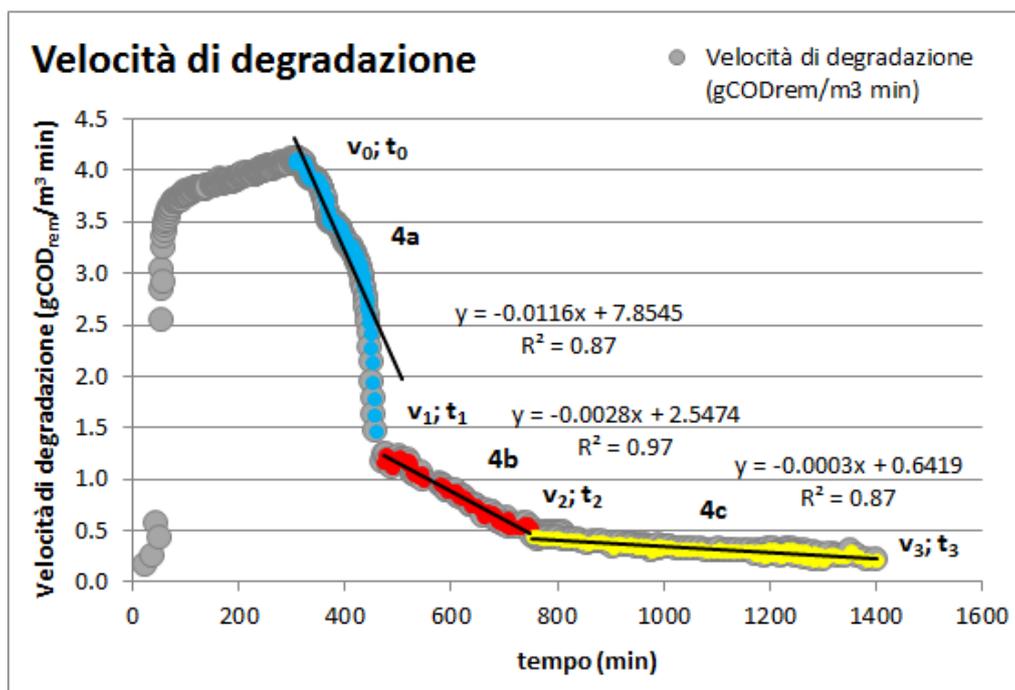


Figura 29 Profilo medio della velocità di degradazione riferita al volume del reattore e in funzione del tempo

Il profilo della velocità di degradazione (fig. 29) è stato suddiviso in 3 tratti, sulla base dei cambiamenti di pendenza, individuando anche t_0 , t_1 , t_2 e t_3 , riportati nella tab. 18.

Tabella 18 Tempi delle varie fasi

	t_0	t_1	t_2	t_3
min	304	472	752	1401
h	5.1	7.9	12.5	23.3

Ai tempi individuati corrispondono le velocità massime di degradazione per le diverse fasi (v_0 , v_1 , v_2 e v_3). Le costanti del modello *Step-Diffusional* (4a, 4b e 4c) sono i coefficienti angolari ottenuti dalla regressione lineare dei tratti individuati. Questi parametri sono stati riportati nella tab. 19, assieme a quelli individuati da Cecchi et al., (1990), in una sperimentazione di co-digestione anaerobica di fanghi di depurazione e FORSU (Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani).

Osservando la fig. 29 si notano degli elevati coefficienti di regressione lineare (R^2) non molto elevati, tranne per 4b.

Il primo tratto (azzurro) potrebbe essere suddiviso ulteriormente in due parti, dove la seconda risulterebbe più pendente rispetto alla prima. Queste due porzioni sono state tuttavia linearizzate assieme perché entrambe si riferiscono a composti prontamente biodegradabili (gruppo A). La differenza di pendenza può essere dovuta all'uso dell'acetato e del metanolo in tempi diversi.

Il terzo tratto (giallo) risulta avere un R^2 non molto elevato probabilmente per l'elevato numero di composti facenti parte dello stesso gruppo (C).

Tabella 19 Costanti, velocità di degradazione e rapporti

	4a	4b	4c	v_0	v_1	v_2	v_3	$v_0/4a$	$v_1/4b$	$v_2/4c$
Questo studio	0.01	0.003	0.0003	4.11	1.17	0.45	0.22	355	418	1502
Cecchi et al., 1990	0.01	0.003	0.0005	1.34	0.98	0.40	-	116	382	556

Le costanti 4a e 4b risultano identiche, mentre la 4c differisce di poco. Le prime due costanti si riferiscono a dei gruppi di composti organici ben definiti (tab. 9), mentre 4c si riferisce ad una classe più ampia e varia maggiormente con la matrice.

Anche le velocità di degradazione v_1 e v_2 sono abbastanza simili, mentre v_0 di questo studio è circa tre volte maggiore rispetto al valore di Cecchi et al. (1990). Questa differenza si può probabilmente spiegare considerando la diversa composizione dei substrati utilizzati. La feccia ha mostrato avere un elevato contenuto di COD solubile, in media più di 100 gCOD/l; quasi il 10% corrisponde agli acidi grassi volatili totali (circa 9 gCOD/l), dei quali il 60% è acetato (più di 5 gCOD/l). Probabilmente l'abbondanza di composti prontamente utilizzabili favorisce l'incremento e la speciazione della biomassa in grado di utilizzare queste frazioni di COD. Di conseguenza si

osserva una v_0 maggiore rispetto a quella ottenuta con substrati meno ricchi in acetato, come la FORSU.

Sempre osservando la tab. 19, si nota una scarsa similarità nei rapporti tra velocità e costanti per i due studi, a causa delle differenze nelle velocità di degradazione.

Per concludere, dall'elaborazione dei dati è stato osservato che il sistema arriva a produrre circa il 70% del biogas medio giornaliero in corrispondenza di t_1 e supera l'80% verso t_2 . Quindi è determinante il contributo dei composti direttamente utilizzati dai metanogeni, come l'acetato e il metanolo, oltre ai VFA, la materia organica libera e gli zuccheri.

5.2.7 Sviluppi futuri

Il lavoro sperimentale continuerà anche dopo la conclusione di questo internato di tesi, in quanto rientra nel Progetto Europeo Routes. La finalità generale resta l'ottimizzazione delle condizioni operative di processo, mettendo a confronto diversi carichi organici volumetrici, sempre nei regimi di mesofilia e termofilia. Nello specifico gli obiettivi futuri sono:

- recuperare $R_{3_{LL-55^{\circ}C}}$ e valutare la stabilità e l'efficienza a lungo termine dei due reattori a basso carico ($R_{2_{LL-37^{\circ}C}}$ e $R_{3_{LL-55^{\circ}C}}$), mantenendo l'OLR medio di $2.8 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Le temperature d'esercizio resteranno invariate;
- recuperare i due reattori ad alto carico ($R_{1_{HL-37^{\circ}C}}$ e $R_{4_{HL-55^{\circ}C}}$) e valutare la loro stabilità ed efficienza ad un OLR intermedio tra quelli testati in questo lavoro sperimentale, cioè tra 2.8 e $4.7 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$; lo scopo è individuare l'OLR massimo sostenibile dai sistemi termofilo e mesofilo;

Per tutti i reattori continuerà il monitoraggio dei polifenoli solubili totali e saranno effettuate altre prove di resistenza specifica alla filtrazione (SRF) sui digestati. Inoltre verranno valutate le cinetiche di degradazione in stato stazionario in tutte le condizioni operative, al fine di evidenziare similarità o differenze in funzione del carico organico volumetrico e della temperatura operativa.

Sempre nell'ottica di valutare la possibilità di utilizzo in agronomia degli effluenti di processo, sono state previste alcune analisi, tra cui:

- metalli pesanti nelle matrici e nei digestati;
- inquinanti organici, quali PCB, diossine/furani, IPA e BTEX, nei digestati.

Al momento della scrittura della tesi i risultati non sono però disponibili.

Infine saranno eseguite delle analisi FISH e DGGE negli effluenti per studiare le differenze tra i consorzi microbici mesofili e termofili.

6 Conclusioni

Il lavoro sperimentale svolto nel presente internato di tesi ha permesso di mettere in risalto alcuni aspetti legati alle matrici utilizzate e alle diverse condizioni di processo testate. In conclusione si può affermare quanto segue:

- come ci si poteva aspettare, le prove di BMP hanno dimostrato per la feccia un maggiore potenziale di biometanizzazione rispetto al fango secondario, rispettivamente 0.42 e 0.31 $\text{Nm}^3_{\text{biogas}}/\text{kgCOD}_{\text{fed}}$. Di conseguenza la loro co-digestione anaerobica può migliorare le produzioni di biogas rispetto alla poco efficiente digestione dei soli fanghi.
La feccia inoltre risulta avere un coefficiente di idrolisi (k_h) superiore (0.69 contro 0.19 d^{-1}), che significa un minor tempo per la completa idrolizzazione del substrato nel reattore.
- la co-digestione anaerobica con fango secondario e feccia, non può sopportare carichi organici volumetrici (OLR) troppo elevati, nel caso di questa sperimentazione $4.7 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, indipendentemente che si operi in mesofilia o in termofilia. Il processo al contrario risulta molto stabile in condizioni di carico inferiore, $2.8 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, se si opera in mesofilia. Imponendo il medesimo basso OLR ad un sistema termofilo, il processo non risulta molto stabile a medio termine.
- dal confronto dei sistemi a basso carico, il termofilo risulta avere un'efficienza di rimozione del COD molto simile al mesofilo (73 e 72% rispettivamente), con però un SGP leggermente superiore (circa il 7% in più); anche il contenuto percentuale di metano nel biogas risulta in media lievemente maggiore in termofilia (67 contro 65%);
- il rilevante contenuto in polifenoli solubili totali presente nella feccia viene abbattuto in tutte le condizioni di carico e di temperatura testate, con rese tra il 47 e l'88%. Viene così limitato l'accumulo di questi composti organici negli effluenti, nell'ottica del riutilizzo in agronomia. La migliore efficienza di degradazione (88%) è stata osservata nel sistema mesofilo a basso carico, in accordo con quanto riportato in letteratura;
- gli effluenti dei sistemi a basso carico sono risultati filtrabili a livello industriale, in quanto hanno mostrato una resistenza specifica alla filtrazione entro il limite massimo di accettabilità ($5 \cdot 10^{12} \text{ m/kg}$). Nello specifico il digestato mesofilo è stato il più facilmente disidratabile per mezzo di questo trattamento ($2.7 \cdot 10^{11} \text{ m/kg}$ contro i $4.0 \cdot 10^{11}$ del termofilo);
- sono state determinate le cinetiche di degradazione anaerobica solo per il reattore mesofilo a basso carico, di conseguenza non è stato possibile effettuare il confronto con il corrispondente reattore termofilo. I risultati ottenuti risultano tuttavia concordanti con quelli riportati in letteratura.

Nell'ottica di un'eventuale up-scale di processo, le condizioni operative migliori tra quelle studiate sembrano quindi essere la mesofilia e un carico organico volumetrico inferiore a $3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. A sostegno di questa tesi vi sono l'elevata stabilità di processo a medio termine, la maggiore efficienza di rimozione dei polifenoli e la minore resistenza specifica alla filtrazione. Inoltre si può supporre una minore richiesta energetica per sostenere un regime termico mesofilo rispetto ad uno termofilo, tuttavia questa considerazione andrebbe verificata mediante un'analisi energetico-economica.

Nel complesso comunque, il trattamento di un *agrowaste*, quale la feccia di vino, come co-substrato nella digestione anaerobica di fanghi secondari, può migliorare il bilancio energetico dell'intero processo, garantendo allo stesso tempo un corretto smaltimento di questo rifiuto organico.

7 Glossario

BMP = potenziale di metanogenesi biologica

COD = *chemical oxygen demand*, richiesta chimica di ossigeno (mgO_2/l o mgCOD/l)

CSTR = *Continuously stirred Tank Reactor*, reattore miscelato continuamente

FORSU = Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani

GPR = *biogas production rate*, velocità di produzione di biogas ($\text{m}^3_{\text{biogas}}/(\text{m}^3_{\text{reattore}} \text{giorno})$)

HRT = *hydraulic retention time*, tempo di ritenzione idraulico (giorni)

OLR = *organic loading rate*, carico organico volumetrico ($\text{kg}_{\text{substrato alimentato}}/(\text{m}^3_{\text{reattore}} \text{giorno})$)

P_{tot} = fosforo totale (mg/gTS o mg/l)

SGP = *specific biogas production*, produzione specifica di biogas ($\text{m}^3_{\text{biogas}} / \text{kg}_{\text{substrato alimentato}}$)

TKN = azoto totale con metodo Kjiendhal (mg/gTS o mg/l)

TS = *total solids*, solidi totali (g/kg)

TVS = *total volatile solids*, solidi volatili totali (g/kg)

VFA = *volatile fatty acids*, acidi grassi volatili (mgCOD/l o $\text{mgCH}_3\text{COOH}/\text{l}$)

8 Riferimenti bibliografici

Andreottola G., Foladori P., Nardelli P., Denicolo A., 2005. Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. *Water Science and Technology*. Vol 51, N. 1, pp 71–79.

Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J. L., Guwy A. J., S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, Van Lier J. B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology – WST*. 59.5, 927-934.

ANPA-ONR, 2001. I rifiuti del comparto agroalimentare, studio di settore. Rapporti 11 / 2001.

APHA–AWWA–WEF, 1998. *Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewaters*, 20th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, U.S.A.

Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34(6), 755-781.

Bolzonella D., Pavan P., Battistoni P., Cecchi F., 2005. Mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge: influence of the solid retention time in the wastewater treatment process. *Process Biochemistry* 40(3-4), 1453-1460.

Bolzonella D., Battistoni P., Susini C., Cecchi F., 2006. Anaerobic co-digestion of waste activated sludge and the OF-MSW: the experiences of Viareggio and Treviso plants (Italy). *Water Science & Technology*. Vol 53 N. 12 pp 177–186.

Bolzonella D., Zanette M., Battistoni P., Cecchi F., 2007. Treatment of winery wastewaters in a conventional municipal activated sludge process: five years of experience. *Water Science and Technology*. Vol 56 N. 2 pp 79-87.

Bolzonella D., Rosso D., 2009. Winery wastewaters characterisation and biological treatment options. V IWA Specialised Conference on Winery Wastewater Treatment, Trento and Verona, 2009.

Bolzonella D., Cecchi F., Pavan P., Cavinato C., 2012. Midterm report on anaerobic co-digestion of waste activated sludge and biowaste. Deliverable 2.1. Beneficiary 2 – INCA. EU-Routes. <http://www.eu-routes.org/>

Braguglia C. M., Gianico A., Mininni G., 2012. ROUTES: innovative solutions for municipal sludge treatment and management. *Rev Environ Sci Biotechnol* 11:11–17. Springer Science+Business Media B.V.

Bustamante M.A., Paredes C., Moral R., Moreno-Caselles J., Pérez-Espinosa A., Pérez-Murcia M.D., 2005. Uses of winery and distillery effluents in agriculture: characterisation of nutrient and hazardous components. *Water Science and Technology*. Vol 51 N. 1 pp 145–151.

Bustamante M.A., Moral R., Paredes C., Pérez-Espinosa A., Moreno-Caselles J., Pérez-Murcia M.D., 2008. Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management* 28, 372–380.

Caviro, 2011.

<http://www.caviro.it> (consultato nel 2011)

Cecchi F., Mata-Alvarez J., Traverso P. G., Medici F., Fazzini G. 1990. A new approach to the kinetic study of anaerobic degradation of the organic fraction of municipal solid waste. *Biomass* 23, 79-102.

Cecchi F., Mata-Alvarez J., Marcomini A., Pavan P., 1991. First order and step-diffusional kinetic models in simulating the mesophilic anaerobic digestion of complex substrates. *Bioresource Technology* 36, 261-269.

Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.

Dinuccio E., Menardo S., Gioelli F., Balsari P., 2009. Valutazione della potenzialità produttiva, in termini di biogas, di alcune biomasse di origine agroindustriale. IX Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria. Memoria n. 10-7.

Dinuccio E., Balsari P., Gioelli F., Menardo S., 2010, Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses, *Bioresource Technology* 101, 3780–3783.

Dgr del 16/09/2010, n. 2185

Dir. 86/278/EEC

D. Lgs. 152/2006

D. Lgs. 4/2008

D.M. del 27/11/2008, n. 5396

D.M. del 04/08/2010, n. 7407

European Commission, 2000. Working document on sludge - 3rd draft.

European Commission, 2012.

<http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/> (Consultato in agosto 2012)

EU-Routes, 2012.

<http://www.eu-routes.org/> (Consultato in agosto 2012)

Failla S., Restuccia A., 2009. Impiego delle vinacce per scopi energetici: prime valutazioni con impianto da laboratorio. IX Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria. Memoria n. 10-3.

FAO, 2011. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crop Prospects and Food Situation. N. 1, March 2011.

Farolfi S., 1995. La gestione dei reflui enologici sul territorio. Analisi e strumenti. Avenue Media, Bologna.

Fountoulakis M.S., Drakopoulou S., Terzakis S., Georgaki E., Manios T., 2008 Biomass and Bioenergy 32, 155 – 161.

Gunaseelan V. N., 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. Biomass and Bioenergy 26, 389–399.

IRSA-CNR, 2006. Metodi analitici per i fanghi, parametri tecnologici. Quaderni 64, parte II.

ISTAT, 2011.

http://agri.istat.it/sag_is_pdwout/jsp/NewDownload.jsp?id=15A|21A|73A&anid=2011

(Consultato in settembre 2012)

Kelessidis A., Stasinakis A. S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. Waste Management 32, 1186–1195.

Legge 30/12/2008, n. 205

Lo K.V., Liao P. H., 1986. Methane production from fermentation of winery waste. Biomass 9, 19-27.

Levén L., Nyberg K., Korkea-aho L., Schnurer A., 2006. Phenols in anaerobic digestion processes and inhibition of ammonia oxidising bacteria (AOB) in soil. *Science of the Total Environment*. 364, 229– 238.

Levén L., Nyberg K., Schnürer A., 2012. Conversion of phenols during anaerobic digestion of organic solid waste - A review of important microorganisms and impact of temperature. *Journal of Environmental Management* 95, S99-S103.

Lue-Hing C., Zenz D. R., Kuchenrither R., 1992. *Water Quality Management Library – Volume 4 / Municipal Sewage Sludge Management: Processing, Utilization and Disposal*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.

Madigan M. T., Martinko J. M., 2007. *Brock. Biologia dei microorganism*. Casa Editrice Ambrosiana.

Malina J. F. Jr., Pohland F. G., 1992. *Water Quality Management Library – Volume 7 / Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes*. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.

Marinari S., Masciandaro G., Ceccanti B., Grego S., 2000. Influence of organic and mineral fertilizers on soil biological and physical proprieties. *Bioresource Technology* 72, 9-17.

Melamane X.L., Tandlich R., Burgess J.E., 2007. Treatment of wine distillery wastewater by high rate anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 56 (2), 9-16.

Moletta R., 2005. Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. Vol 51, N. 1, pp 137–144.

Navarre C., 1991. *Enologia. Caratteristiche e raccolta dell'uva – Fermentazione alcolica e malolattica – Procedimenti di vinificazione – Il vino: produzione, malattie e alterazioni, analisi*. Ulrico Hoepli Editore Spa. Milano.

OIV, 2012. *Organisation International de la Vigne et du Vine*.

<http://www.oiv.int> (Consultato in settembre 2012)

Perry R. H., Green D. W., Maloney J. O., 1997. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill Book Co. (USA).

Raposo F., Fernandez-Cegri V. , De la Rubia M.A., Borja R., Beline F., Cavinato C., Demirer G., Fernandez B., Fernandez-Polanco M., Frigon J.C., Ganesh R., Kaparaju P., Koubova J., Mendez R., Menin G., Peene A., 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Society of Chemical Industry – SCI*.

Riaño B., Molinuevo B., García-González M.C., 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *Bioresource Technology* 102, 4131–4136.

Ribéreau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud A., 2010. *Trattato di enologia I, Microbiologia del vino, Vinificazioni*. 3^a edizione. Edagricole – Edizioni Agricole de Il Sole 24 ORE Spa. Milano.

Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., 2005. *Fondamenti di Chimica Analitica – II edizione*. EdiSES srl. Napoli.

Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., 2003. *Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering, treatment and reuse, fourth edition*. McGraw-Hill Book Co. (USA).

Vavilin V. A., Rytov S. V., Lokshina L. Y., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* 56, 229-237.

Vlyssides A.G., Barampouti E.M., Mai S. 2005. Wastewater characteristics from Greek wineries and distilleries. *Water Science & Technology*. Vol 51 N. 1 pp 53-60.