



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

# Ottimizzazione del processo di Dark Fermentation mediante studio in lab scale per la produzione di BioHythane

## **Relatore**

Ch. Prof. Paolo Pavan

## **Corelatore**

Dott. Cristina Cavinato

## **Laureando**

Andrea Mattioli

Matricola 808464

## **Anno Accademico**

**2011 / 2012**

Ai miei genitori, Roberto e Mercedes,

a mia nonna Eugenia

e a Lisa.

... La fermentazione è una ebullizione di spiriti che, cercando una via d'uscita da qualche corpo e incontrando delle pareti terrestri e grossolane che si oppongono al loro passaggio, fanno gonfiare e rarefare la materia fino a quando essi si siano staccati. Ora, in questo distacco, gli spiriti dividono, assottigliano e separano i principi, rendendo così la materia di natura diversa da quella che era precedentemente. (Lémery, 1684)

# Sommario

<b>SOMMARIO DELLE TABELLE</b>	<b>- 4 -</b>
<b>GLOSSARIO</b>	<b>- 6 -</b>
<b>1 – INTRODUZIONE</b>	<b>- 7 -</b>
1.1 – IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (DA)	- 9 -
1.1.1 – <i>Cenni sulla DA</i>	- 9 -
1.1.2 – <i>Parametri di processo</i>	- 11 -
1.2 – IL PROCESSO DI DA A DUE FASI PER LA PRODUZIONE DI BIOHYTHANE	- 12 -
1.2.1 – <i>Dark Fermentation (Prima fase)</i>	- 15 -
1.2.1.1 – Condizioni operative	- 18 -
1.2.1.2 – Introduzione ed uso del ricircolo nella prima fase	- 20 -
1.2.2 – <i>Digestione Anaerobica (Seconda fase)</i>	- 21 -
1.3 – IL CONTROLLO DI PROCESSO: STATO DELL'ARTE	- 22 -
1.4 – LA CODIGESTIONE ANAEROBICA	- 24 -
1.5 – SCOPO DELLA TESI	- 26 -
<b>2 – MATERIALI E METODI</b>	<b>- 27 -</b>
2.1 – MATRICI UTILIZZATE: FORSU, FANGO ATTIVO ISPESBITO, DIGESTATO	- 27 -
2.2 – DESCRIZIONE REATTORI	- 31 -
2.2.1 – <i>Condizioni operative dei reattori</i>	- 32 -
2.3 – UNITÀ DI EVAPORAZIONE	- 33 -
2.4 – METODI ANALITICI E PIANO DI MONITORAGGIO	- 40 -
2.4.1 – <i>Metodi analitici</i>	- 40 -
2.4.1.1 – Analisi di Stabilità	- 40 -
2.4.1.2 – Analisi di caratterizzazione per i bilanci di massa e dei nutrienti	- 42 -
2.4.1.3 – Altre analisi operate	- 43 -
2.4.2 – <i>Piano di monitoraggio</i>	- 44 -
<b>3 – RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	<b>- 46 -</b>

3.1 – SPERIMENTAZIONE ESEGUITA CON RICIRCOLO TRATTATO	- 46 -
3.1.1 – <i>Caratteristiche del digestato ricircolato</i>	- 46 -
3.1.2 – <i>RUN 1: Utilizzo del 25% di ricircolo trattato nel feed</i>	- 47 -
3.1.3 – <i>RUN 2: Utilizzo del 30% di ricircolo trattato nel feed</i>	- 49 -
3.1.4 – <i>RUN 3: Utilizzo del 40% di ricircolo trattato nel feed</i>	- 52 -
3.1.5 – <i>RUN 4: Utilizzo del 50% di ricircolo trattato nel feed</i>	- 55 -
3.1.6 – <i>Andamento del rapporto Acido Acetico – Acido Butirrico nei RUN 2 e 3</i>	- 58 -
3.1.7 – <i>Analisi statistica dei Run 2 e 3</i>	- 59 -
3.1.7.1 – <i>Analisi delle Componenti Principali</i>	- 61 -
3.1.7.2 – <i>Analisi dei Cluster</i>	- 64 -
3.2 – SPERIMENTAZIONE ESEGUITA IN CONDIZIONI DI CODIGESTIONE FORSU-FANGO ATTIVO ISPESBITO	- 68 -
3.2.1 – <i>Prima fase</i>	- 69 -
3.2.2 – <i>Andamento del rapporto Acido Acetico – Acido Butirrico e presenza di Acido Lattico</i>	- 72 -
3.2.3 – <i>Seconda fase</i>	- 75 -
3.2.4 – <i>Degradazione dei Polifenoli nel Run 5</i>	- 78 -
3.2.5 – <i>Bilanci di massa</i>	- 79 -
3.2.6 – <i>Produzione di BioHythane</i>	- 80 -
<b>4 – CONCLUSIONI</b>	<b>- 81 -</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>- 83 -</b>
<b>SITOGRAFIA</b>	<b>- 89 -</b>
<b>RINGRAZIAMENTI</b>	<b>- 90 -</b>

## ***Sommario delle tabelle***

TABELLA 1 - COMPOSIZIONE MERCEOLOGICA DELLA FORSU PRESSO L'IMPIANTO DI TREVISO	- 27 -
TABELLA 2 - DATI MEDI DEI NUTRIENTI PRESENTI NELLA FORSU	- 28 -
TABELLA 3 - DATI MEDI RISULTANTI DALLE ANALISI SVOLTE SUL FANGO ISPESSITO	- 29 -
TABELLA 4 - DATI MEDI DEL DIGESTATO AL PRELIEVO	- 30 -
TABELLA 5 - CONDIZIONI OPERATIVE	- 33 -
TABELLA 6 - PROVE DI EVAPORAZIONE	- 36 -
TABELLA 7 - DATI INERENTI ALLA CURVA TEORICA DI EVAPORAZIONE	- 38 -
TABELLA 8 - PIANO DI MONITORAGGIO ESEGUITO DURANTE LE SPERIMENTAZIONI	- 44 -
TABELLA 9 - RICIRCOLO TRATTATO CON EVAPORATORE	- 46 -
TABELLA 10 - RIASSUNTO DEI DATI INERENTI AL RUN 2 IN CONDIZIONI DI STABILITÀ	- 52 -
TABELLA 11 - RIASSUNTO DEI DATI INERENTI AL RUN 3 IN CONDIZIONI DI STABILITÀ	- 55 -
TABELLA 12 - RIASSUNTO DEI DATI INERENTI AL RUN 5 (PRIMA FASE) IN CONDIZIONI DI STABILITÀ	- 74 -
TABELLA 13 - RIASSUNTO DEI DATI INERENTI AL RUN 5 (SECONDA FASE) IN CONDIZIONI DI STABILITÀ	- 77 -
TABELLA 14 - BILANCIO DI MASSA INERENTE AL RUN 5	- 79 -
TABELLA 15 - PRODUZIONE DI BIOHYTHANE DA CODIGESTIONE FORSU-FANGO ATTIVO ISPESSITO	- 80 -

## ***Sommario delle figure***

FIGURA 1 - SCHEMA RAPPRESENTATIVO DELLA DA	- 10 -
FIGURA 2 - SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DEL SISTEMA DI RISCALDAMENTO DEI REATTORI	- 31 -
FIGURA 3 - REATTORI UTILIZZATI	- 32 -
FIGURA 4 - UNITÀ DI EVAPORAZIONE	- 34 -
FIGURA 5 - SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DELL'UNITÀ DI EVAPORAZIONE	- 35 -
FIGURA 6 - CURVE DI EVAPORAZIONE OTTENUTE MEDIANTE PROVE RIPETUTE	- 37 -
FIGURA 7 - CURVA DI EVAPORAZIONE MEDIA CON BARRE D'ERRORE	- 38 -
FIGURA 8 - GRAFICI RIPORTANTI LE CONDIZIONI DEL REATTORE DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 25%	- 47 -
FIGURA 9 - SHP DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 25%	- 48 -

FIGURA 10 - GRAFICI RIPORTANTI LE CONDIZIONI DEL REATTORE DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 30%	- 49 -
FIGURA 11 - GPR E SHP DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 30%	- 50 -
FIGURA 12 - VARIAZIONE DI ACIDO ACETICO (IN BLU), BUTIRRICO (IN ROSSO) E PROPIONICO (IN GIALLO) DURANTE IL RUN 2	- 51 -
FIGURA 13 - GRAFICI RIPORTANTI LE CONDIZIONI DEL REATTORE DURANTE LE PROVE CON RICIRCOLO AL 40%	- 53 -
FIGURA 14 - GPR E SHP DURANTE LE PROVA CON RICIRCOLO AL 40%	- 54 -
FIGURA 15 - GRAFICI RIPORTANTI LE CONDIZIONI DEL REATTORE DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 50%	- 56 -
FIGURA 16 - GPR, SMP E SHP DURANTE LA PROVA CON RICIRCOLO AL 50%	- 57 -
FIGURA 17 - GRAFICI INERENTI IL RAPPORTO ACIDO ACETICO / ACIDO BUTIRRICO NEL CORSO DEI RUN 2 (A), 30% RICIRCOLO TRATTATO NEL FEED, E 3 (B), 40% RICIRCOLO TRATTATO NEL FEED.	- 59 -
FIGURA 18 - GRAFICI RELATIVI ALLA VARIANZA SPIEGATA DALLE COMPONENTI PRINCIPALI NELLE CORSE 2 (A) E 3 (B)	- 61 -
FIGURA 19 - SCORE PLOT DEI RUN 2 (A) E 3 (B)	- 62 -
FIGURA 20 - LOADING PLOT DEI RUN 2 (A) E 3 (B)	- 63 -
FIGURA 21 - ANALISI DEI CLUSTER ESEGUITA SUGLI OGGETTI DI RUN 2 (A) E 3 (B)	- 65 -
FIGURA 22 - ANALISI DEI CLUSTER ESEGUITA SULLE VARIABILI DI RUN 2 (A) E 3 (B)	- 67 -
FIGURA 23 – GRAFICI INERENTI PARAMETRI DI STABILITÀ E RESE DI PRODUZIONE DELLA PRIMA FASE NEL RUN 5	- 70 -
FIGURA 24 - GRAFICO CONSIDERANTE ALCALINITÀ TOTALE, CONDUCIBILITÀ E IONI AMMONIO	- 71 -
FIGURA 25 - ANDAMENTO DEL RAPPORTO ACIDO ACETICO / BUTIRRICO ACIDO NEL RUN 5	- 72 -
FIGURA 26 - PRESENZA DI ACIDO LATTICO NEL RUN 5	- 73 -
FIGURA 27 - GRAFICI INERENTI PARAMETRI DI STABILITÀ E RESE DI PRODUZIONE DELLA SECONDA FASE NEL RUN 5	- 76 -
FIGURA 28 - CONCENTRAZIONE DI POLIFENOLI SUL FANGO DI PRIMA E SECONDA FASE DURANTE IL RUN 5	- 78 -

# ***Glossario***

ALK: Alcalinità

BioHy: Bio-Hythane, miscela di gas composta da Idrogeno, Metano ed Anidride Carbonica

CA: Analisi dei Cluster

COD: Richiesta (Domanda) Chimica di Ossigeno

DA: Digestione Anaerobica

DF: Dark Fermentation

Fango ispessito: Fango proveniente da ispessitore statico post sedimentazione secondaria

FAS: Soluzione di Solfato d'Ammonio e Ferro (II)

Feed: Alimento quotidiano del reattore

FID: Detector a Ionizzazione di Fiamma

FORSU: Frazione Organica Rifiuti Solidi Urbani

GPR: Rateo di Produzione di Gas

HRT: Tempo di Ritenzione Idraulica

Hy: Hythane®, miscela di gas composta da Idrogeno e Metano

OLR: Rateo di Carico Organico

PCA: Analisi delle Componenti Principali

RBCOD: COD Rapidamente Biodegradabile

SCOD: COD eseguito sulla parte Solubile

SGP: Produzione di Gas Specifica

SHP: Produzione di Idrogeno(H) Specifica

SMP: Produzione di Metano Specifica

TCD: Detector a Conducibilità Termica

Tq: Tal Quale

TS: Solidi Totali

TVS: Solidi Totali Volatili

VFA: Acidi Grassi(F) Volatili

# ***1 – Introduzione***

L'uomo, pur essendo quello, tra gli organismi viventi, maggiormente in grado di modificare il proprio ambiente di vita, è comunque una delle tante entità della componente biotica ambientale e proprio in quanto al vertice di complesse catene alimentari, è totalmente dipendente dall'ambiente stesso (Pizzi, 2008).

La crescente attenzione da parte delle autorità internazionali nei riguardi delle problematiche ambientali ha messo in risalto la consapevolezza del difficile equilibrio costituito dal sistema uomo-ambiente, evidenziando come l'uomo sia parte integrante dell'ambiente ed al tempo stesso il principale modificatore dell'ambiente. L'umanità oggi si trova ad affrontare questioni complesse legate in particolar modo all'incremento demografico. Attualmente il pianeta ospita circa 7 miliardi di persone e le sue risorse, che erano immense sino a qualche millennio fa per la popolazione esistente, ora si stanno rapidamente esaurendo. Le necessità di una popolazione sempre più tecnologicamente evoluta non si limitano più a quelle che soddisfano i bisogni primari ma ad una vastissima gamma di esigenze che sono ritenute ormai indispensabili per una vita normale. La realizzazione e l'appagamento di queste esigenze che aumentano continuamente, richiede quantità di energia sempre maggiori. Oggigiorno l'energia viene ricavata in massima parte da fonti di origine fossile e non rinnovabili.

L'aumento della popolazione e il cambiamento delle sue abitudini ha comportato un enorme aumento di rifiuti e materiale degradabile che devono essere opportunamente trattati al fine di garantire situazioni igienico-sanitarie atte a mantenere uno standard di vita civile. Lo smaltimento dei rifiuti in discarica non è certo la soluzione migliore e data l'enorme quantità da stoccare presto queste saranno esaurite; si stanno perciò utilizzando e studiando sistemi alternativi.

Per eliminare buona parte dei rifiuti si è ricorso spesso al loro incenerimento, pratica non priva di effetti e danni ambientali. Anche i moderni termovalorizzatori non risolvono pienamente il problema in particolare quello del rifiuto organico che in un ottica più lungimirante ed ecologica diventa utilizzabile nella digestione anaerobica consentendo di ottenere ricavi energetici, riduzione delle volumetrie ed impiego dell'effluente. In questo modo si riesce ad eliminare, per la frazione organica, la messa a dimora in discarica e, come numerosi studi attestano, il digestato può essere utilizzato con successo come ammendante agricolo. Il processo consente di ricavare energia sotto forma di gas, in particolare metano, che è immagazzinabile, trasportabile e



utilizzabile in svariate modalità. Per inciso, essendo il gas prodotto frutto della riduzione di materia organica presente sulla superficie del pianeta e nel suo utilizzo non si ha mobilitazione di carbonio derivante da fonti fossili. L'impiego di questo approccio è da annoverarsi tra le energie da fonti rinnovabili.

Dagli anni ottanta si è iniziato a parlare di Hythane, una miscela di idrogeno e metano, che offre numerosi vantaggi relativi all'aumento di efficienza di combustione rispetto alle tradizionali miscele. Recenti studi hanno evidenziato la possibilità di formare bioHythane mediante il controllo di determinate reazioni di fermentazione presenti nella digestione anaerobica, è nata pertanto l'idea di formare a tale scopo un processo a fasi separate per la produzione simultanea di idrogeno e metano.

Attualmente si mira a rendere sempre più efficienti tali processi massimizzando le rese mediante la stabilizzazione del metodo in un ottica di scale-up e applicazione pratica (Liu et al., 2012).

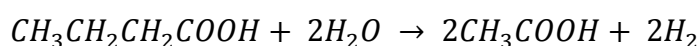
## 1.1 – Il processo di Digestione Anaerobica (DA)

### 1.1.1 – Cenni sulla DA

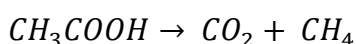
La digestione anaerobica è definita come un processo biologico gestito da microorganismi operanti in assenza di ossigeno molecolare o legato ad altri elementi (anaerobiosi) con potenziale di ossido-riduzione inferiore a -200 mV (Appels et al., 2008) in cui la materia organica viene degradata con produzione di gas (Chen et al., 2008).

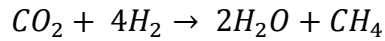
Il processo prevede quattro stadi degradativi:

- Idrolisi, fase di degradazione della materia organica e lisi cellulare. I batteri aggrediscono la materia organica direttamente o servendosi di enzimi litici presenti sulla membrana cellulare. In questa fase i composti più complessi vengono degradati: i carboidrati vengono degradati a zuccheri semplici, le proteine ad amminoacidi e i grassi a lipidi.
- Acidogenesi, fase di degrado della materia organica e sviluppo di acidi grassi volatili (VFA) ad opera di batteri fermentativi. Principalmente vengono creati composti a catena corta (acido acetico, acido propionico ed acido butirrico) (Valdez-Vazquez et al., 2009).
- Acetogenesi, fase fermentativa di produzione dell'acido acetico. I batteri fermentativi seguono la via riduttiva dell'acetil coenzima-A producendo acido acetico partendo da anidride carbonica e idrogeno o da VFA più complessi secondo le seguenti reazioni (Valdez-Vazquez et al., 2009):



- Metanogenesi, aggressione dei prodotti della fase precedente con produzione di metano, la quale prevede due vie: una via aceto genica, basata sul consumo di acido acetico, ed una via idrogenotrofa, che utilizza anidride carbonica e idrogeno molecolare (Cecchi et al., 2005).





Va detto, inoltre, che esiste un processo di digestione anaerobica a fasi separate. Scopo di tale processo è creare una fase acidogenica e una fase di digestione al fine di agevolare i processi degradativi che risultano rallentati nel processo a singola fase.

In figura 1 sono schematicamente rappresentati le varie fasi della DA.

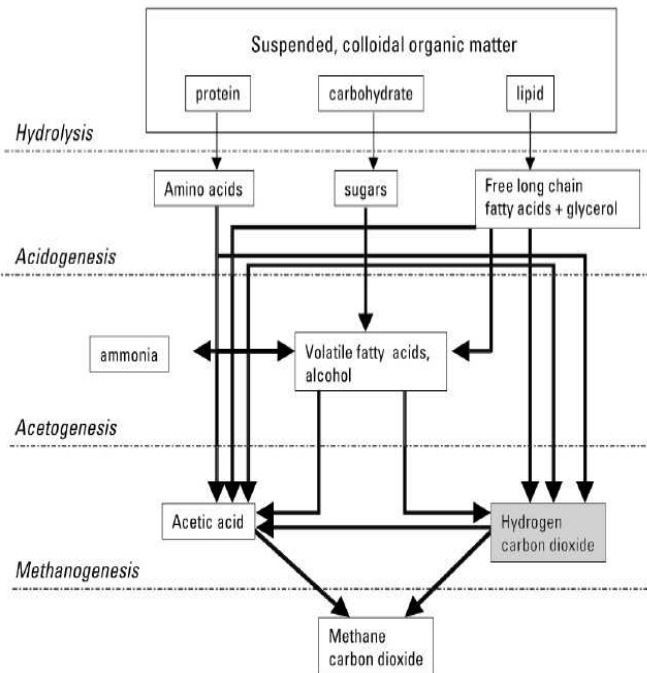


Figura 1 - Schema rappresentativo della DA

Il processo di digestione anaerobica al giorno d'oggi viene utilizzato per il trattamento di numerosi substrati, tra cui la frazione organica dei rifiuti urbani e i fanghi di depurazione.

L'applicazione della digestione anaerobica a tali substrati garantisce:

1. Riduzione della messa a dimora in discarica di materiale organico deperibile (Mata-Alvarez et al., 2000);
2. Produzione di bio-metano senza ricorrere a carbonio derivante da fonti fossili prevenendo l'aumento di anidride carbonica presente in atmosfera (Tilche and Malaspina, 1998);
3. Produzione di fertilizzante per uso agricolo (<http://www.environment-agency.gov.uk>; Lafitte-Trouqué et al., 2002).

### **1.1.2 – Parametri di processo**

I parametri di processo consentono di identificare rapidamente le condizioni operative dei reattori, inoltre, con essi è possibile gestire i flussi di massa e le portate evitandone la fluttuazione nel tempo.

#### ***Q: Portata idraulica***

Fluidodinamicamente la portata idraulica è la quantità di fluido che attraversa una sezione definita in unità di tempo. La portata identifica quindi il volume di feed (alimento) quotidiano.

$$Q = \frac{m^3}{d}$$

#### ***HRT: Tempo di ritenzione idraulica***

Indica il tempo medio di permanenza della particella i-esima di feed all'interno del reattore. Pertanto si tratta del rapporto tra volume di reattore e portata.

$$HRT = \frac{V}{Q} = \frac{m^3}{\frac{m^3}{d}} = d$$

#### ***OLR: Carico organico***

Indica la quantità di substrato nel feed, in termini di flusso di massa, sul volume complessivo del reattore. Poiché dipendente dal substrato utilizzato può assumere differenti unità di misura, nel caso specifico:

$$OLR = \frac{Q * S}{V} = \frac{\frac{m_{\text{Substrato}}^3}{d} \frac{g_{TVS}}{Kg_{TQ}}}{m_{\text{Reattore}}^3} = \frac{Kg_{TVS}}{m^3 d}$$

### **SGP: Produzione specifica di gas**

Indica la portata di gas in relazione al flusso di massa, per questo motivo è in stretta relazione con il substrato utilizzato e all'unità di misura utilizzata nell'OLR.

$$SGP = \frac{Q_{Gas}}{Q_{feed} * S} = \frac{\frac{m_{Gas}^3}{d}}{\frac{m_{Substrato}^3}{d} \frac{g_{TVS}}{Kg_{TQ}}} = \frac{m^3}{Kg_{TVS}}$$

### **GPR: Rateo di produzione di gas**

Portata di Gas prodotta relazionata al volume di reattore.

$$GPR = \frac{Q}{V} = \frac{\frac{m_{Gas}^3}{d}}{m_{Reattore}^3} = \frac{m_{Gas}^3}{m_{Reattore}^3 * d}$$

## **1.2 – Il processo di DA a due fasi per la produzione di bioHythane**

In una visione economica, per altro assai aderente alla realtà, uno dei punti più significativi della digestione anaerobica sono i vantaggi economici derivanti dalla produzione e utilizzo del gas. Focalizzando l'attenzione su tale processo e sulle rese energetiche si è studiato come ottenere miscele di gas meno inquinanti e più efficaci.

Da qualche tempo al fine di migliorare i processi di combustione e garantire una maggiore efficienza energetica si è pensato di aggiungere al metano una data percentuale di idrogeno, è stato pertanto creata una miscela denominata Hythane (Hy). L'impiego di tale miscela sugli autoveicoli, ritenuti tra le principali cause di inquinamento dell'aria, è già avvenuto in India e negli Stati Uniti (Das et al., 2000).

L'Hy ha numerosi vantaggi dal punto di vista ambientale ed ingegneristico in quanto (Liu et al., 2012):

- Aumentando il rapporto H/C riduce emissioni di gas serra;
- Aumenta l'efficienza del combustibile estendendo la gamma ristretta di infiammabilità del metano;
- Aumenta la velocità di fiamma riducendo il tempo di combustione e aumentando l'efficienza calorifica riduce la presenza di composti incombusti allo scarico;
- Diminuisce l'energia di ignizione favorendo la costruzione ingegneristica di motori più semplici,
- Riduce gli ossidi di azoto (NOx) (Giampieri et al., 2007; Bauer et al., 2001) del 50% con il solo apporto del 7% di idrogeno nel carburante.

Studi recenti hanno individuato che la percentuale ottimale dell'idrogeno presente in miscela si aggira attorno al 5-10% in volume. Quantità inferiori di idrogeno non risultano apportare notevoli giovamenti al sistema, al contrario percentuali superiori producono una riduzione consistente dei tempi d'innesco provocando detonazioni anticipate (Porpatham et al., 2007) nella camera di combustione provocando il noto fenomeno del "battito in testa" del motore.

Poiché il metano deriva dalla digestione anaerobica senza particolari difficoltà processuali, appare interessante rammentare le vie che permettono di produrre idrogeno. Si distinguono essenzialmente quattro approcci:

- Fisico – Basato sulla elettrolisi dell'acqua secondo il principio identificato da Deiman e Troostwijk nel 1790 ed in seguito perfezionato da Hofmann nel 1866;
- Termochimico-Chimico – Ad esempio il reforming del metano e la produzione di syngas, approccio fondamentalmente basato sul largo impiego di fonti fossili (Liu et al., 2012);
- Derivante da fonti rinnovabili – Quali ad esempio l'associazione al solare termico;
- Biologico – In cui l'idrogeno è essenzialmente uno scarto delle reazioni metaboliche degli organismi.

In questo ambito si riconoscono tre possibili vie di produzione (Balat et al. 2010):

- Fotosintesi algale;
- Foto-Fermentazione;
- Dark-Fermentation.

L'approccio biologico della Dark Fermentation è particolarmente interessante in quanto non prevede l'uso di fonti fossili né per i processi utilizzati né per il mantenimento delle condizioni operative, perché una volta avviato il processo, il gas prodotto può essere utilizzato in loco per produzione di calore ed energia. Il processo di dark fermentation è interessante in quanto non vincolato a nessuna fonte energetica, neppure la luce, questa peculiarità consente di operare in continuo.

Tra i vantaggi della Dark Fermentation vi è la possibilità di utilizzare come substrato la FORSU. Questa è principalmente costituita da carboidrati, i quali risultano essere i substrati preferenziali per la produzione di idrogeno (Okamoto et al., 2000; Chong et al., 2009). Per questo motivo numerosi studi (Lay et al., 1998, Liu et al., 2012) individuano nella FORSU una valida fonte di carbonio.

Infine il processo a fasi separate risulta essere più stabile ed efficiente di un normale processo di DA. Esso comprende: la prima fase (DF), costituente i processi di idrolisi ed acidogenesi e che produce idrogeno ed anidride carbonica, e la seconda fase (DA), costituente i processi di acetogenesi e metanogenesi e che produce metano ed anidride carbonica.

I reattori più utilizzati a tale scopo sono di tipo CSTR (Kyazze et al., 2007; Cooney et al., 2007; Cavinato et al., 2011), Continuously Stirred Tank Reactor operante solitamente in condizioni wet, ovvero con contenuto in solidi inferiore al 10%. Si tratta di un reattore agitato in continuo in cui il feed introdotto viene miscelato al fango presente nel reattore mediante agitazione meccanica. Inoltre il fango effluente è di uguale volume al fango entrante rendendo possibile il mantenimento del volume costante nel reattore, pertanto in questo caso il tempo di ritenzione idraulica coincide con il tempo di ritenzione dei fanghi.

Trattandosi di un processo biologico il prodotto finale sarà bioidrogeno e la miscela composta non sarà più  $H_2$  ma bioHythane (bioHy) costituito approssimativamente da 10%  $H_2$ , 30%  $CO_2$  and 60%  $CH_4$ .

È doveroso far presente che da recenti studi relativi alle rese in cui vengono confrontati il processo a fasi separate ed il processo a singola fase, non sono visibili evidenti vantaggi che rendano più opportuno un metodo rispetto all'altro (Schievano et al., 2012). Pertanto l'utilizzo del

due fasi appare vantaggioso dal punto di vista prettamente processuale poiché garantisce una maggiore stabilità ed efficienza, direzione verso la quale tutti gli studi si stanno concentrando.

Si fa notare che i principali batteri operanti nella prima fase sono del genere *Clostridium*, di cui si conosce buona parte della biologia e delle reazioni metaboliche, che agevolano la gestione del reattore biologico, e in concomitanza alla produzione di idrogeno, producono un incremento degli acidi grassi volatili (VFA). È proprio la presenza di elevate concentrazioni di VFA che rende interessante il processo in quanto la prima fase non diventa solo un mezzo di riduzione dei rifiuti e di ricavo energetico ma, in una visione di impianto operante in piena scala associato ad un impianto di smaltimento reflui urbani (come avviene nel caso di Treviso in cui è stata svolta la sperimentazione), costituisce una preziosa fonte di composti solubili rapidamente biodegradabili (RBCOD) che all'occorrenza possono essere deviati in linea acque per tamponare eventuali carenze di carbonio come suggerito da Bolzonella et al. (2005).

Si fa inoltre presente che in quest'ottica il bioHy non può certamente essere utilizzato nei motori delle autovetture (Das et al., 2000), come detto in precedenza, se non attraverso operazioni di upgrading mirate a rimuovere l'anidride carbonica presente; tuttavia, più verosimilmente può essere impiegato in un gruppo di co-generazione, con rese superiori al biogas tradizionale, per fornire energia termica ed elettrica ad una città secondo l'ottica introdotta dalla politica basata sulle fonti rinnovabili dell'Unione Europea.

### **1.2.1 – Dark Fermentation (Prima fase)**

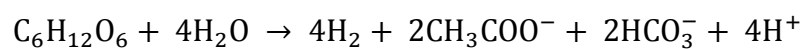
La prima fase di un processo di DA in doppia fase finalizzato alla produzione di idrogeno, comporta maggiori difficoltà di gestione in quanto gli equilibri e le reazioni biochimiche operanti nel reattore sono soggette a grande variabilità dovuta principalmente alle condizioni di pH che si creano.

La prima fase, secondo le indicazioni ricavate in prove sperimentali precedentemente svolte a Treviso e documentate anche da Wang et al. (2009), prevede tempi di ritenzione idraulica (HRT) brevi al fine di mantenere condizioni acidogeniche nel reattore evitando, attraverso il wash out dei batteri metanigeni, che la reazione possa proseguire seguendo gli stadi della digestione anaerobica (vedi 1.2.1.1 - Condizioni operative).



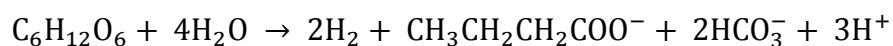
Nel fermentatore il consorzio batterico principalmente operante è costituito da specie di *Clostridium*, *Thermoanaerobacterium*, *Enterobacter* e *Bacillus* (Reith et al., 2003) che degradano substrati ricchi di carboidrati e producono, attraverso la loro degradazione, idrogeno molecolare. Tale processo è coadiuvato dall'enzima idrogenasi. Quest'enzima catalizza la trasformazione del piruvato ad Acetil-coA mediante riduzione di una ferredossina.

Valdez – Vazquez et al. (2009) mette in evidenza che in la resa massima di idrogeno si ottiene quando la ferredossina viene ridotta ad opera di un NADH formando acido acetico e idrogeno molecolare con rese di 4 moli di H<sub>2</sub> per mole di glucosio consumata.



Mantenere queste condizioni è molto difficile, infatti, il fenomeno è stato riscontrato a pressione parziale di idrogeno inferiore a 60 Pa (Valdez – Vazquez et al., 2009). Questo spiega la presenza di un rapido incremento dell'SHP in fase di start-up, il cui andamento in seguito si stabilizza attorno a valori più bassi.

Solitamente il NADH viene rapidamente ossidato con la formazione di composti più ridotti e pertanto meno energetici. Di norma i prodotti della fase fermentativa non portano alla formazione di acido acetico ma di composti più ridotti (quale ad esempio acido butirrico) con produzione di idrogeno inferiore, come si evince dall'equazione seguente (Valdez – Vazquez et al., 2009):



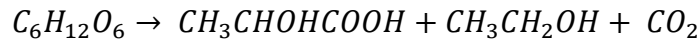
Mathews e Wang (2009) dimostrano che le rese di produzioni superiori in condizioni di stabilità si ottengono nel caso in cui i prodotti finali della fase fermentativa sono costituiti da una miscela di acido acetico ed acido butirrico.

Particolarmente interessanti sono i processi fermentativi per mezzo di batteri operanti la fermentazione lattica. In questo processo si seguono tre vie metaboliche ben distinte (Antonopoulou et al., 2008):

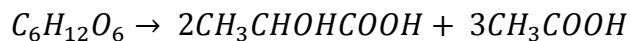
- La via omofermentativa;



- La via etero fermentativa;



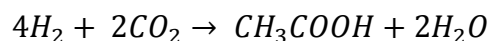
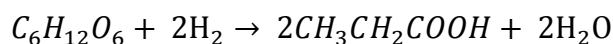
- La via del *Bifidum spp.*.



In seguito l'acido lattico può successivamente fermentare venendo degradato ad acido acetico e acido propionico (Antonopoulou et al., 2008):

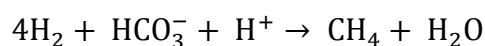


All'interno del reattore, tuttavia, possono essere presenti comunità batteriche idrogenotrofe che consumano idrogeno per formare composti più complessi. Ad esempio alcune specie di *Clostridium* operano la produzione di acido propionico e acido acetico partendo da idrogeno molecolare (Hawkes et al., 2002; Hawkes et al., 2007), situazioni che solitamente insorgono con l'aumento del pH (6 o superiore).

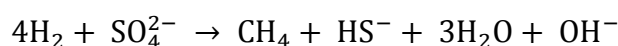


Si fa presente che valori ottimali di pH per la produzione di idrogeno sono considerati tra 5.5 e 6.5 (Liu et al., 2012), al di fuori da questo intervallo e al crescere dell'HRT si possono manifestare batteri idrogenotrofi tipici della seconda fase secondo le reazioni individuate da (Valdez – Vazquez et al., 2005):

- Metanigeni idrogenotrofi;



- Solfato riduttori.



### **1.2.1.1 – Condizioni operative**

Focalizzando l'attenzione sulla prima fase, la scelta delle condizioni di esercizio è particolarmente importante nell'ottica di ricercare stati del reattore stabili con rese maggiori.

Parametri di fondamentale importanza sono:

1. Le condizioni di inoculo;
2. Lo stato termico operante.

### **Condizioni di inoculo e di alimentazione**

Per avere controllo sulle condizioni d'inoculo e mantenere costanza nel tempo della popolazione microbica nel reattore gli approcci da perseguire sono solitamente due: controllo del consorzio batterico nel reattore e controllo della popolazione batterica nel feed.

Numerosi studi che si sono concentrati sull'inoculo di colture pure, ad esempio Chin H.L. et al. (2003), hanno utilizzato test in discontinuo e glucosio come substrato. Il fine di tali studi è prettamente legato alla conoscenza di una delle specie in particolare piuttosto che all'applicazione su ampia scala con substrati complessi quali ad esempio la FORSU, in quanto il mantenimento della cultura pura è connesso all'alimentazione fornita al reattore. Ciò comporta anche trattamenti del feed o sterilizzandolo, al fine di mantenere la coltura nel reattore, oppure processarlo utilizzando agenti chimici o shock termico.

I composti più utilizzati sono il cloroformio e l'acetilene che agiscono come inibitori di ampio spettro sui microrganismi metanigeni favorendo la costituzione di un consorzio composto da microrganismi idrogenogenici. Per quanto riguarda i trattamenti di shock termico, come ad esempio presentato nel lavoro di Valdez-Vazquez e Poggi-Varaldo (2009), il feed viene mantenuto a 90°C per tre ore; si sfrutta così la capacità dei microrganismi idrogenogenici di produrre spore preservandosi, cosa che i microrganismi metanigeni non sono in grado di fare. Va evidenziato che non tutti i batteri che producono idrogeno sono sporigeni, pertanto l'uso di trattamenti termici comporta la perdita di tali batteri con conseguente perdita di variabilità microbica all'interno del reattore rendendolo più vulnerabile alle possibili variazioni di substrato.

È evidente che questi tipi di trattamento implicano costi aggiuntivi nella gestione d'impianto e una maggiore difficoltà operativa nella conduzione del reattore. Studi recenti hanno messo in luce come sia possibile utilizzare, con buone rese di produzione, substrati non sterili senza necessità di inoculare colture pure (Wang et al., 2009; Cavinato et al., 2011) previo semplice acclimatemento del fango.

Quest'approccio si basa sull'impiego di bassi tempi di ritenzione idraulica (HRT).

$$\text{HRT} = \frac{K_s + S}{\mu_{\max} * S} \approx \frac{S}{\mu_{\max} * S} = \frac{1}{\mu_{\max}}$$

$K_s$  = Costante di semisaturazione

$S$  = Concentrazione di substrato in ingresso

$\mu_{\max}$  = Velocità di crescita massima

Tenendo presente che si opera con un CSTR e poiché  $K_s$  è trascurabile rispetto al substrato, dall'equazione si evince che il tempo di ritenzione è inversamente proporzionale alla velocità di crescita. Quindi è possibile ricavare il tempo di ritenzione minimo oltre il quale si ottiene il wash out dei microrganismi. Considerato che la velocità di crescita dei microrganismi metanogenici è inferiore a quella dei batteri idrogenici, ne risulta che a bassi HRT si ottiene la speciazione di batteri produttori d'idrogeno nella prima fase.

### ***Condizioni termiche operanti***

La scelta del regime termico è essenzialmente riconducibile a due opzioni possibili in base ai numerosi studi sperimentali condotti.

- Regime termico mesofilo, operante approssimativamente a 37°C (Gomez et al., 2006);
- Regime termico termofilo, operante approssimativamente a 55°C (Cavinato et al., 2011).

Valdez-Vazquez et al. (2005) trattano le differenze relative alle rese di produzioni riguardanti l'impiego dei due differenti regimi termici. Gli autori concludono che la produzione d'idrogeno è

possibile ed attuabile in entrambi i regimi termici, tuttavia il regime termofilo si distingue per le rese. Valdez-Vazquez et al. (2005) evidenziano, inoltre, che le rese in condizioni termofile sono superiori del 50% rispetto alle condizioni mesofile in quanto accompagnate da una maggiore produzione di acido acetico.

### **1.2.1.2 – Introduzione ed uso del ricircolo nella prima fase**

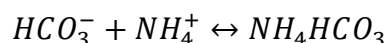
Lo stato dell'arte attuale identifica il pH ottimale per la produzione d'idrogeno da rifiuti solidi urbani pari a 5.5 (Chen et al., 2012), valore impossibile da raggiungere in condizioni di reattore alimentato con FORSU e acqua di processo, pertanto numerosi studi hanno attuato la correzione del pH ricorrendo a composti alcalini come soda e potassa caustica (Kobayashi et al., 2012).

Negli ultimi anni alcuni autori (Chu et al., 2008; Lee et al., 2010; Cavinato et al., 2011) hanno proposto l'eliminazione di agenti chimici esterni e promosso l'uso dell'effluente della seconda fase come fonte di alcalinità per la prima. Cavinato et al. (2011) hanno, inoltre, dimostrato che il pH della prima fase senza ricircolo era di 4.3, innalzato a 5.4 dall'aggiunta del ricircolo con rese stabili tra il 40 ed il 50% di idrogeno della produzione giornaliera di gas (Kobayashi et al., 2012).

L'impiego del ricircolo non favorisce solo le rese di produzione grazie al mantenimento del pH a valori ottimali ma consente di ricircolare nella prima fase microrganismi che vanno ad accrescere il numero del consorzio batterico operante nel reattore. Al fine di evitare il manifestarsi di reazioni biochimiche idrogenotrofe che riducono la produzione di idrogeno è necessario operare in condizioni che agevolino l'inibizione di batteri idrogenogenici. Inoltre va ricordato che un gran numero di batteri produttori di idrogeno sono sporigeni, pertanto sono presenti nell'effluente della seconda fase e tornando nella prima fase, in condizioni favorevoli, riprendono la loro attività. Va ribadito anche che alcuni studi prevedono l'impiego di un trattamento termico che elimini la presenza di microrganismi produttori di metano dal fango di ricircolo, tuttavia è stato dimostrato che questo non è necessario (Cavinato et al., 2011).

È stato inoltre dimostrato che la presenza di un ricircolo nella prima fase comporta un aumento della concentrazione di  $N-NH_4^+$  nel reattore (Kobayashi et al., 2012). Poiché l'azoto ammoniacale derivante da degradazione proteica si somma a quello fornito dal ricircolo

proveniente dalla seconda fase con conseguente accumulo nel reattore. Questo comporta un aumento dell'alcalinità a seguito della maggiore segregazione di carbonati:



Il risultato è l'aumento del pH e l'instaurarsi di condizioni favorevoli alla proliferazione di microrganismi idrogenotrofi e metanogenici.

Al fine di controllare la concentrazione di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> alcuni autori hanno scelto di introdurre un sistema nitro-denitro per ridurre la concentrazione di azoto (Lee et al., 2010).

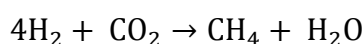
Un'alternativa è l'inserimento in linea di un evaporatore al fine di lasciare invariate le caratteristiche del fango e recuperando l'azoto ammoniacale, e questo è l'oggetto di studio di questo elaborato di tesi.

### **1.2.2 – Digestione Anaerobica (Seconda fase)**

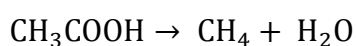
La seconda fase è costituita da tempi di ritenzione idraulica nettamente superiori alla prima al fine di portare a termine la degradazione della materia organica con produzione di metano ed anidride carbonica.

pH ottimali per la produzione di metano nella seconda fase sono da considerarsi nell'intervallo 7-7.5 (Liu et al., 2012). Il metano, in quanto composto non reattivo, rappresenta l'ultimo stadio della digestione anaerobica. Le vie di produzione del metano sono sostanzialmente due, ed entrambe operate da archea batteri anaerobi (Madigan and Martinko, 2007).

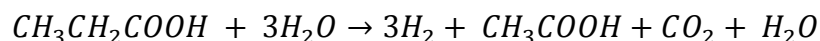
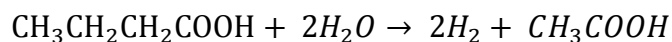
- Via dei metanigeni idrogenotrofi, simile alla reazione presentata in precedenza tuttavia operante in condizioni basiche, pertanto favorevoli ai microrganismi;



- Via dei metanigeni acetoclastici, costituente la principale fonte di metano prodotta. Il metano viene creato per transmetilazione di substrati organici a basso peso molecolare (Madigan and Martinko, 2007).



Si ricorda inoltre che in condizioni anaerobiche gli acidi grassi organici a catena lunga vengono degradati ad acido acetico come ad esempio nelle reazioni sotto riportate riguardanti acido butirrico e propionico (Valdez – Vazquez et al., 2005).



È da notare che la via acetoclastica può subire inibizione a causa di accumuli di acido acetico che abbassano il pH.

### **1.3 – Il controllo di processo: stato dell'arte**

La digestione anaerobica comporta la degradazione e stabilizzazione dei materiali organici in condizioni anaerobiche ad opera di organismi microbici con formazione di biogas e di nuova biomassa microbica (Kelleher et al., 2000). Purtroppo una vasta gamma di sostanze inibenti sono la causa principale di disturbi del digestore o sua completa inibizione se presenti in concentrazioni sostanziali (Chen et al., 2008).

- Ammoniaca: si è già discusso in precedenza dell'ammoniaca e del suo ruolo nella prima fase. Presente in soluzione come ione ammonio, e derivante principalmente da degradazione proteica (Kayhanian et al., 1999), essa funge da tampone per il pH segregando i carbonati disciolti e mantenendo una condizione ottimale nel reattore. L'accumulo di ione ammonio porta tuttavia ad un innalzamento eccessivo del pH inibendo, nella prima fase, i batteri idrogenici e favorendo i batteri produttori di metano. Nella seconda fase questo problema ovviamente non si pone, tuttavia, nel caso in cui la prima fase non fornisca sufficiente azoto è possibile il verificarsi del problema opposto acidificando il reattore e inibendo il processo metabolico di metanizzazione.

L'ammoniaca è inoltre presente in forma non protonata prendendo il nome di ammoniaca libera (*free ammonia* – FA). L'idrofobicità della molecola (FA) è un'importante causa di inibizione in quanto essa ha la capacità di diffondere passivamente attraverso la membrana cellulare provocando squilibrio protonico (Chen

et al., 2008). Poiché la presenza di FA è correlata con l'aumento di pH essa interessa prevalentemente la seconda fase, in cui variazioni di pH prolungate nel tempo possono contribuire ad un adattamento e selezione nella popolazione microbica. L'adattamento può essere il risultato di cambiamenti interni delle specie predominanti di metanigeni oppure un cambiamento radicale della popolazione (Zeeman et al., 1985) in questo caso potrebbe risultare impossibile ripristinare le condizioni ottimali di produzione di biogas.

- Solfuri: nei reattori anaerobici i solfati sono ridotti a solfuri dai batteri solfato-riduttori (SRB) (Koster et al., 1986; Hilton and Oleszkiewicz, 1988). I batteri SRB, utilizzano i VFA e il lattato come fonte di carbonio (Chen et al., 2008) pertanto sono competitori dei metanigeni (nella seconda fase) mentre non mostrano alcuna competizione con i batteri fermentativi (Postgate, 1984).
- Metalli: i metalli possono essere distinti in due grandi gruppi, Metalli leggeri e Metalli pesanti.

Metalli leggeri (Sodio, Calcio, Magnesio, Potassio, Alluminio) sono presenti nella matrice e rilasciati nel reattore in seguito a decadimento endogeno. Pur essendo necessari per lo sviluppo microbico, ad alte concentrazioni formano sali che deidratano le cellule per differenza di pressione osmotica (Chen et al., 2008).

Metalli pesanti (Cromo, Ferro, Cobalto, Rame, Zinco, Cadmio, Nichel) presenti prevalentemente nelle acque di scarico e nei reflui civili, non sono biodegradabili. Possono inibire le funzioni enzimatiche a causa dell'alterazione dei legami metalli-tiolo e altri gruppi di molecole proteiche o semplicemente sostituendo altri metalli che inseriti nei gruppi prostetici. Si ritiene inoltre che siano più vulnerabili all'azione dei metalli i microrganismi metanigeni piuttosto dei batteri della fase acidogenica (Chen et al. 2008).

- Composti organici: In generale i composti organici (benzeni, alcani, fenoli, composti alifatici, etc.) sono poco solubili in acqua e possono facilmente penetrare la membrana cellulare accumulandosi nelle cellule e sulla loro superficie. L'accumulo di inquinanti apolari nella membrana ne provoca rigonfiamento e rottura provocando lisi cellulare (Chen et al., 2008). Nello studio in questione si è focalizzata l'attenzione prevalentemente sui polifenoli. I polifenoli, ove presenti in grande quantità nella matrice di partenza, possono accumularsi nel reattore e, se non correttamente degradati, tendono ad accumularsi nel digestato rendendolo inutilizzabile a livello agronomico in quanto potrebbe avere un impatto



fortemente negativo sull'attività microbica dei batteri presenti nel suolo (Leven et al., 2012). Sulla degradazione anaerobica la letteratura prende posizioni differenti. Alcuni studi mostrano che l'abbattimento dei polifenoli è più efficiente a temperature inferiori ai 50°C (Leven et al., 2012), tuttavia altri evidenziano che, la mineralizzazione del fenolo a CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> si verifica durante la digestione anaerobica sia in mesofilia che in termofilia con cinetiche simili (Limam et al., 2012). In condizione di degrado mesofilo il fenolo viene degradato attraverso la via dell'acido benzoico, mentre in condizioni termofile non è ancora stato individuato il percorso metabolico completo e l'unico metabolita individuato è l'acetato (Limam et al., 2012). Poiché non si verifica accumulo nei reattori si suggerisce che la mineralizzazione del fenolo in condizioni termofile è istantanea (Limam et al., 2012).

- Schiume nel reattore: non è inusuale la formazione di schiume all'interno del reattore (Cooney et al., 2007), pertanto spesso si utilizza un antischiume miscelato al feed. Le schiume sono spesso di origine lipidica pertanto per neutralizzarle si utilizzano composti a base di polimeri di silicone.

## ***1.4 – La codigestione anaerobica***

Uno dei principali problemi legato alla conduzione degli impianti di gestione di reflui urbani riguarda il costo di smaltimento dei fanghi. Pertanto la DA risulta essere una valida alternativa al loro incenerimento o alla messa a dimora in discarica in quanto garantisce riduzione dei volumi, ricavo energetico attraverso la formazione di biogas e formazione di fertilizzanti per l'agricoltura.

Poiché i fanghi attivi presentano un basso potenziale di biometanizzazione di frequente la digestione di questi viene accompagnata da substrati con un maggiore rendimento quale ad esempio la frazione organica dei rifiuti urbani. In questo caso si parla di co-digestione.

La co-digestione di fanghi attivi e residui alimentari è stata largamente approfondita ed applicata negli ultimi anni e grazie ad essi si è ottenuto l'incremento delle rese di produzione e la diluizione dei composti tossici (Iacovidou et al., 2012). La sinergia costituita dall'associazione di un impianto di gestione reflui urbani associato ad un sistema di digestione della frazione organica, come ad esempio quello già operante nell'impianto del Comune di Treviso, potrebbe, inoltre,

fornire benefici economici aggiuntivi derivanti delle politiche dell'Unione Europea riguardo l'energia da fonti rinnovabili (Mata-Alvarez et al., 2011).

In quest'ottica particolarmente interessante risulta lo studio eseguito da Kim et al. (2004) inerente alla fattibilità di produrre idrogeno da co-digestione fanghi attivi-FORSU. Gli autori hanno eseguito trentadue prove in batch con differenti carichi organici e rapporti di miscelazione. È emerso che, sebbene la sola FORSU produca maggiori rese di idrogeno rispetto ai fanghi di depurazione, la co-digestione può produrre rese ulteriori grazie ad un incremento del rapporto C:N e alla formazione di acidi organici a catena corta. Sosnowski et al. (2003), durante prove in batch e reattore CSTR di codigestione anaerobica a fasi separate di fanghi attivi-FORSU, hanno osservato che la resa di metano è più rapida ed efficiente in condizioni di basso carico. Questo viene confermato da Iacovidou et al. (2012) i quali asseriscono che a basso carico la miscelazione è migliore e i substrati si amalgamano meglio. Gli autori individuano il rapporto di feed costituito da 75% fango attivo e 25% FORSU (Sosnowski et al 2003 e 2008).

Riprendendo lo studio di Kim et al. (2004), viene messo in evidenza che, al fine di ottenere bioidrogeno, non è necessario alcun addizionamento di agenti chimici esterni, suggerendo che in un impianto operante a due fasi in condizioni di co-digestione la sola alcalinità fornita dai fanghi attivi sia sufficiente a rendere il processo stabile. Sono presenti in letteratura studi che dimostrano la possibilità di produrre idrogeno utilizzando il principio della co-digestione al fine di ottenere un processo stabile, con rese interessanti, senza il controllo diretto da parte dell'operatore del pH in condizioni termofile (Tenca et al., 2011).

Si ritiene quindi che una prova a lungo termine su reattore CSTR operante in co-digestione fanghi attivi e FORSU per la produzione di bioH<sub>2</sub> possa fornire importanti risultati che possono essere sintetizzati in:

- Eliminazione di agenti chimici esterni o ricircoli per il controllo del pH;
- Riduzione dei costi di smaltimento dei fanghi attivi;
- Produzione di energia da fonti di tipo rinnovabile;
- Produzione di fertilizzante per uso agricolo.

## ***1.5 – Scopo della tesi***

Scopo di questo elaborato finale è ricercare le ottimali condizioni di stabilità e rese di produzione del processo di dark fermentation finalizzato alla produzione di idrogeno. A tale scopo sono state eseguite due sperimentazioni:

- Sperimentazione con variazione di ricircolo trattato con evaporatore per la ricerca delle corrette proporzioni del feed che consentano di mantenere il sistema in stato stazionario massimizzandone le rese di produzione.
- Sperimentazione di co-digestione FORSU-fango attivo ispessito eliminando i costi inerenti l'acqua di processo e la necessità di introdurre tamponi per il pH per valutare il comportamento del reattore in vista di una possibile scale-up.

Verranno inoltre valutati i parametri di processo, con particolare riguardo per  $\text{N-NH}_4^+$ , alcalinità e conducibilità.

Si spera con ciò di contribuire, anche se in modo modesto e parziale, al lavoro svolto dal gruppo di ricerca del Prof. Pavan che si occupa in particolare di questo settore, mediante lo studio delle condizioni di stabilità di processo e sperimentazione delle condizioni di digestione combinata di substrati.

## **2 – Materiali e metodi**

### **2.1 – Matrici utilizzate: FORSU, Fango attivo ispessito, Digestato**

Le matrici utilizzate sono state reperite tutte presso l'impianto di gestione reflui e rifiuti di Treviso e sono: FORSU, fango ispessito, fango da digestione anaerobica.

#### **FORSU**

La Frazione Organica Rifiuto Solido Urbano (FORSU) è il rifiuto organico putrescibile ad alto tenore di umidità, proveniente da raccolta differenziata o selezione o trattamento dei rifiuti urbani. (D.lgs. 3 aprile 2006).

La frazione organica da selezione meccanica ha un elevato contenuto in solidi rispetto ai valori normalmente caratterizzanti le frazioni putrescibili del rifiuto urbano: ciò è imputabile comunque all'importante presenza di frazioni inerti nel substrato indifferenziato, non completamente separabili attraverso questo metodo (Reale et al., 2009). È doveroso evidenziare che un differente tipo di approccio, come la raccolta differenziata, verso cui ci si sta progressivamente sempre più spingendo, in base alla legge n.296 del 27 dicembre 2006, recepitante le direttive europee, secondo la quale si dovrebbe raggiungere almeno il 65% su territorio nazionale entro fine 2012, fornirebbe una riduzione degli inerti nella frazione organica.

A Treviso la composizione merceologica della FORSU è risultata essere:

Tabella 1 - Composizione merceologica della FORSU presso l'impianto di Treviso

<b>Substrato</b>	<b>% peso umido</b>	<b>% peso secco</b>
<b>Frutta e Verdura</b>	<b>43</b>	<b>34</b>
<b>Altri scarti di cucina</b>	<b>14</b>	<b>16</b>
<b>Carta</b>	<b>15</b>	<b>17</b>
<b>Plastiche</b>	<b>7</b>	<b>11</b>
<b>Inerti</b>	<b>6</b>	<b>16</b>
<b>NC</b>	<b>15</b>	<b>19</b>

La linea di selezione della FORSU presente nell'impianto di Treviso è una linea a basso consumo energetico (Brevetto Cecchi e Pavan, 2004) costituita da:

- Rompi sacchi: apertura dei sacchetti conferiti;
- Deferrizzatore: rimozione composti metallici;
- Vaglio a tamburo rotante: rimozione plastiche ed inerti;
- Trituratore secondario e deferrizzatore secondario: riduzione della pezzatura dei rifiuti e rimozione residui metallici;
- Serbatoio di omogeneizzazione: rimozione flottanti e fondami.

La frazione organica dei rifiuti solidi urbani utilizzata in questo studio è stata prelevata dopo triturazione secondaria e ridotta ulteriormente la pezzatura mediante dissipatore sotto al livello. Le caratteristiche chimico-fisiche della FORSU utilizzata nella sperimentazione sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2 - Dati medi dei nutrienti presenti nella FORSU

FORSU					
	Unità di mis.	Media	Dev. Std	Massimo	Minimo
TS	gTS/Kg	283.0	29.3	323.8	232.6
TVS	gTVS/Kg	233.6	21.9	261.3	191.3
TVS,TS		0.8			
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/gTS	7.4	3.0	11.1	3.4
TKN	mg/gTS	19.4	9.2	29.8	8.5
COD su secco	mgO <sub>2</sub> /gTS	945.8	150.4	1126.5	685.6

## **Fango attivo Ispessito**

Il fango ispessito è stato prelevato dall'ispessitore statico utilizzato nell'impianto di Treviso prima dell'invio a stabilizzazione nel digestore anaerobico. Le caratteristiche sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3 - Dati medi risultanti dalle analisi svolte sul fango ispessito

<b>Fango attivo ispessito</b>					
		<b>media</b>	<b>Dev Std</b>	<b>min</b>	<b>Max</b>
<b>TS</b>	<b>gTS/Kg</b>	<b>26.68</b>	<b>1.15</b>	<b>25.39</b>	<b>28.14</b>
<b>TVS</b>	<b>gTVS/Kg</b>	<b>19.99</b>	<b>1.03</b>	<b>18.78</b>	<b>21.12</b>
<b>pH</b>		<b>6.47</b>	<b>0.15</b>	<b>6.23</b>	<b>6.61</b>
<b>ALK 6</b>	<b>mgCaCO<sub>3</sub>/L</b>	<b>170.50</b>	<b>65.66</b>	<b>82.50</b>	<b>247.50</b>
<b>ALK 5.7</b>	<b>mgCaCO<sub>3</sub>/L</b>	<b>263.47</b>	<b>25.05</b>	<b>239.52</b>	<b>299.40</b>
<b>ALK 4.3</b>	<b>mgCaCO<sub>3</sub>/L</b>	<b>431.75</b>	<b>93.05</b>	<b>330.00</b>	<b>522.50</b>
<b>ALK 4</b>	<b>mgCaCO<sub>3</sub>/L</b>	<b>481.25</b>	<b>107.39</b>	<b>357.50</b>	<b>591.25</b>
<b>N-NH<sub>4</sub></b>	<b>mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L</b>	<b>40.02</b>	<b>27.49</b>	<b>18.38</b>	<b>73.26</b>
<b>free NH<sub>3</sub></b>	<b>mgNH<sub>3</sub>/L</b>	<b>0.41</b>	<b>0.20</b>	<b>0.27</b>	<b>0.74</b>
<b>Conduc</b>	<b>mS/cm</b>	<b>1.18</b>	<b>0.26</b>	<b>0.90</b>	<b>1.40</b>
<b>P</b>	<b>mgP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/gTS</b>	<b>17.44</b>	<b>1.58</b>	<b>16.15</b>	<b>19.20</b>
<b>N</b>	<b>mgN/gTS</b>	<b>47.18</b>	<b>2.63</b>	<b>45.34</b>	<b>50.19</b>
<b>COD</b>	<b>gO<sub>2</sub>/Kg</b>	<b>22.77</b>	<b>2.53</b>	<b>20.27</b>	<b>25.34</b>

Dai dati presentati in tabella 3 si prende atto che a seguito dei trattamenti eseguiti in linea acque il fango risulta povero in solidi, e COD. Questo è prevedibile in quanto esso proviene da sedimentatore secondario post vasca di ossidazione.

I fanghi attivi sono caratterizzati da un colore marrone e dalla presenza di particelle fiocose; dopo ispessimento hanno la tendenza a divenire rapidamente settici, caratteristica visibile dal cambiamento di colore del fango che tende a gradazioni più scure (Tchobanoglous et al., 2003). Tali fanghi possono essere sottoposti a digestione anaerobica da soli o in codigestione con altri substrati (Tchobanoglous et al., 2003), soluzione preferibile considerato il basso contenuto di COD presente che implica un basso potere di biometanizzazione. L'ispessimento del fango ha come vantaggio, oltre la riduzione dei volumi, anche l'eliminazione di parte del surnatante concentrando i solidi e aumentando il valore del COD.

## **Digestato**

Il fango proveniente dal digestore anaerobico di un processo a due fasi separate (scala pilota) è stato utilizzato nella prima parte del lavoro come ricircolo (previo trattamento con evaporatore). La tabella 4 presenta i valori medi ottenuti dalle analisi sulla stabilità e caratterizzazione del fango di seconda fase al momento del prelievo per il trattamento con evaporatore.

Tabella 4 - Dati medi del digestato al prelievo

Digestato					
		media	Dev Std	min	Max
TS	gTS/Kg	25.90	2.90	12.60	24.90
TVS	gTVS/Kg	9.50	2.40	7.40	16.90
pH		8.16	0.14	7.70	8.40
VFA	mgCOD/L	640.00	450.00	47.00	1773.00
ALK 6	mgCaCO <sub>3</sub> /L	3527.00	551.00	2514.00	4685.00
ALK 4	mgCaCO <sub>3</sub> /L	5184.00	408.00	4192.00	6706.00
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	1038.00	172.00	573.00	1457.00
P	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	13.70	7.60	7.80	28.70
TKN	mgN/gTS	36.30	9.60	18.00	52.90
COD	gO <sub>2</sub> /L	9.60	1.50	6.70	11.20

## 2.2 – Descrizione reattori

Sono stati utilizzati per la sperimentazione due reattori CSTR di 4.5 L di volume in plexiglass (PPMA). I reattori sono dotati di agitazione mediante motore elettrico e riscaldati tramite camicia esterna collegata ad una caldaia riscaldata a serpentina come da schema rappresentato in figura 2.

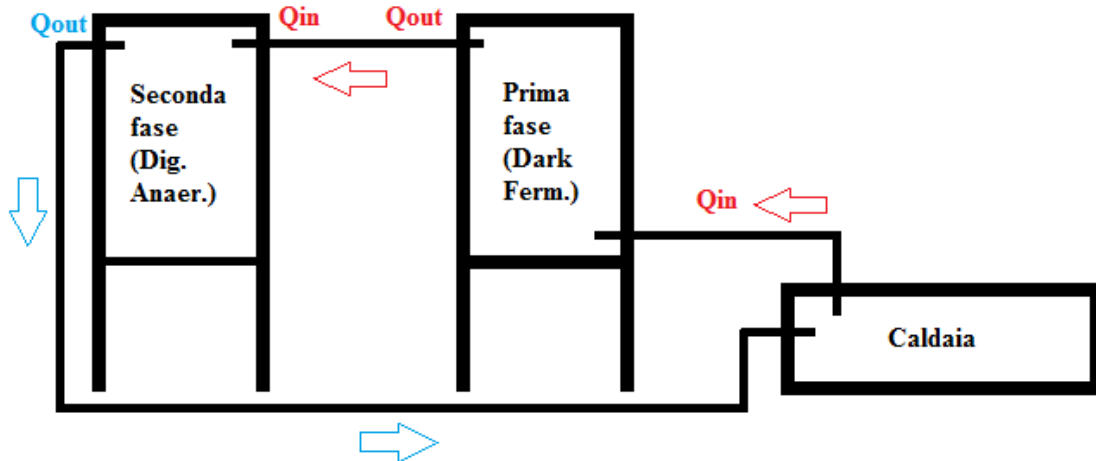


Figura 2 - Schema di funzionamento del sistema di riscaldamento dei reattori

La Figura 2 mostra i flussi di acqua in ingresso ( $Q_{in}$  portate entrante) ed in uscita ( $Q_{out}$  portata in uscita). I reattori presentano nella parte superiore diverse valvole predisposte per il campionamento del gas per l'analisi quantitativa mediante gas bag (SKC SamplePro® FlexFilm Bags da uno e cinque litri in polypropylene) E per l'analisi quantitativa mediante milligas counter (Ritter versione 3.0 in plexiglass con accuratezza al 3% e risoluzione a 3 ml).





**Figura 3 - Reattori utilizzati**

I reattori, (figura 3), sono stati alimentati in semicontinuo una volta al giorno per cinque giorni settimanali.

### ***2.2.1 – Condizioni operative dei reattori***

Il reattore è stato utilizzato in due periodi con differenti condizioni operative. Nel primo periodo il reattore è stato alimentato con FORSU, acqua di processo e ricircolo variabile proveniente da digestore anaerobico e trattato con evaporatore. Nel secondo periodo il feed prevedeva FORSU e fango attivo ispessito. Le sperimentazioni sono durate complessivamente 185 giorni, 110 giorni le prove con variazione di ricircolo e 75 giorni la prova in codigestione FORSU-fango ispessito.

L'HRT della prima fase, unica fase operante durante il primo periodo sperimentale, è stato fissato di tre giorni ed il reattore è stato alimentato costantemente con carico organico pari a  $16 \text{ Kg}_{\text{TVS}}/\text{m}^3\text{d}$ ; tale condizione è stata mantenuta costante anche durante la prova di codigestione. La scelta delle condizioni operative è stata dettata da esperienze pregresse del gruppo di lavoro del prof. Pavan e testimoniate nell'articolo di Cavinato et al. (2011).

La seconda fase è stata gestita con carico organico pari a  $3 \text{ Kg}_{\text{TVS}}/\text{m}^3\text{d}$  con un HRT pari a 16 giorni, condizioni scelte anche in questo caso secondo l'esperienza dello stesso team e in base alla volontà di ricostruire l'intero processo di digestione anaerobica di 19 giorni.

Al fine di mantenere costanti gli HRT il volume in ingresso è stato modulato secondo l'equazione vista a paragrafo 1.1.2. Si ricorda che il volume di effluente è pari a quello in ingresso in quanto il reattore in uso è un CSTR.

Tabella 5 - Condizioni operative

Sperimentazione	Reattore	Feed			HRT	OLR
Prova con ricircolo	Run 1 - Fase I	FORSU	Acqua di processo	Ricircolo trattato	3	16
	Run 2 - Fase I	FORSU	Acqua di processo	Ricircolo trattato	3	16
	Run 3 - Fase I	FORSU	Acqua di processo	Ricircolo trattato	3	16
	Run 4 - Fase I	FORSU	Acqua di processo	Ricircolo trattato	3	16
Prova di codigestione	Run 5 - Fase I	FORSU	Fango attivo ispessito		3	16
	Run 5 - Fase II	Effluente Fase I			16	3

## 2.3 – Unità di evaporazione

La scelta di inserire in linea un evaporatore deriva dalla necessità di controllare l'apporto di azoto ammoniacale presente nel ricircolo.

Utilizzando il principio secondo cui al diminuire della pressione atmosferica il punto di ebollizione dell'acqua diminuisce, l'evaporatore porta il contenuto della vasca di evaporazione a circa -800 mbar quindi scalda mediante una resistenza fino ad ebollizione. L'evaporato viene raccolto in una vasca di condensazione che scarica il contenuto per troppopieno. La distillazione procede per un tempo preimpostato dall'utilizzatore attenuato mediante una curva di evaporazione precedentemente ottenuta da prove pilota.



**Figura 4 - Unità di evaporazione**

Lo schema di funzionamento dell'evaporatore, rappresentato in figura 5, pone in evidenza due vasche di raccolta. Una vasca di evaporazione in cui viene alloggiato il fango e una vasca di condensa dell'evaporato. Sono inoltre evidenziati i flussi d'ingresso e d'uscita.

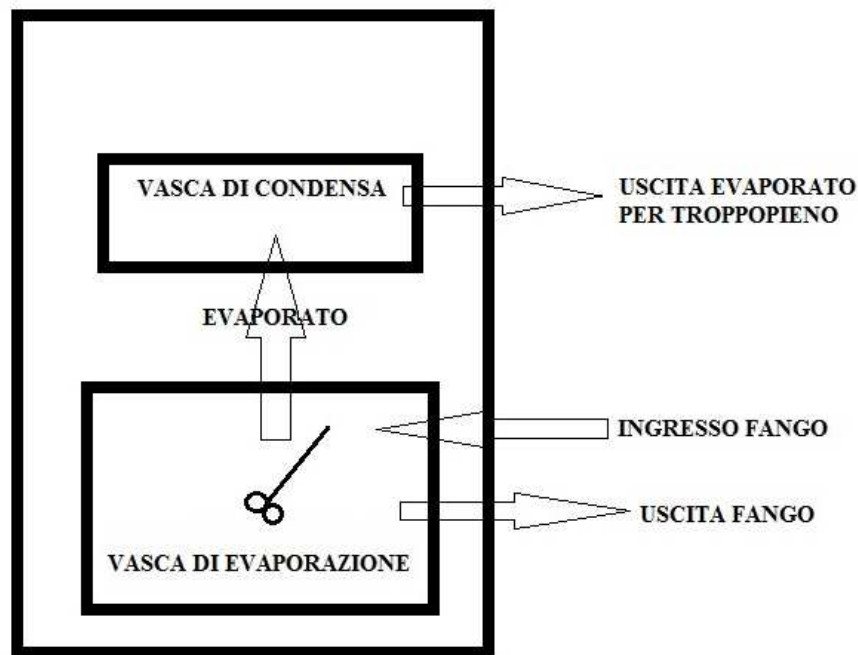


Figura 5 - Schema di funzionamento dell'unità di evaporazione

All'accensione la macchina porta progressivamente la vasca di evaporazione, in agitazione costante tramite pale girevoli, in depressione. Simultaneamente la variazione di pressione provoca un risucchio che permette di aspirare all'interno della macchina il fango mediante un tubo immerso in esso. L'operazione procede fino a riempire la vasca, contenete un volume di 16.5 L. Raggiunto il volume richiesto una valvola chiude l'aspirazione impedendo di caricare ulteriormente.

A questo punto una resistenza scalda il fango portandolo rapidamente ad ebollizione. L'evaporato, contiene non solo acqua ma anche altri composti che passano in fase gassosa, e in particolar modo l'ammoniaca. Il fango ottenuto sarà quindi impoverito in  $N-NH_4^+$  e in alcalinità, dovuta anch'essa allo spostamento dell'equilibrio chimico che regola la dissoluzione dell'anidride carbonica in acqua, ma che conserva invariati al suo interno nutrienti e concentrazione dei microrganismi.

Durante la prova, al fine di mantenere invariato il contenuto di solidi e nutrienti, il volume d'acqua perso per evaporazione è stato reintegrato.

Per ottenere un fango con una concentrazione definita di ammoniaca è stato necessario, in fase preliminare, procedere con l'esecuzione di test di evaporazione della stessa matrice che si

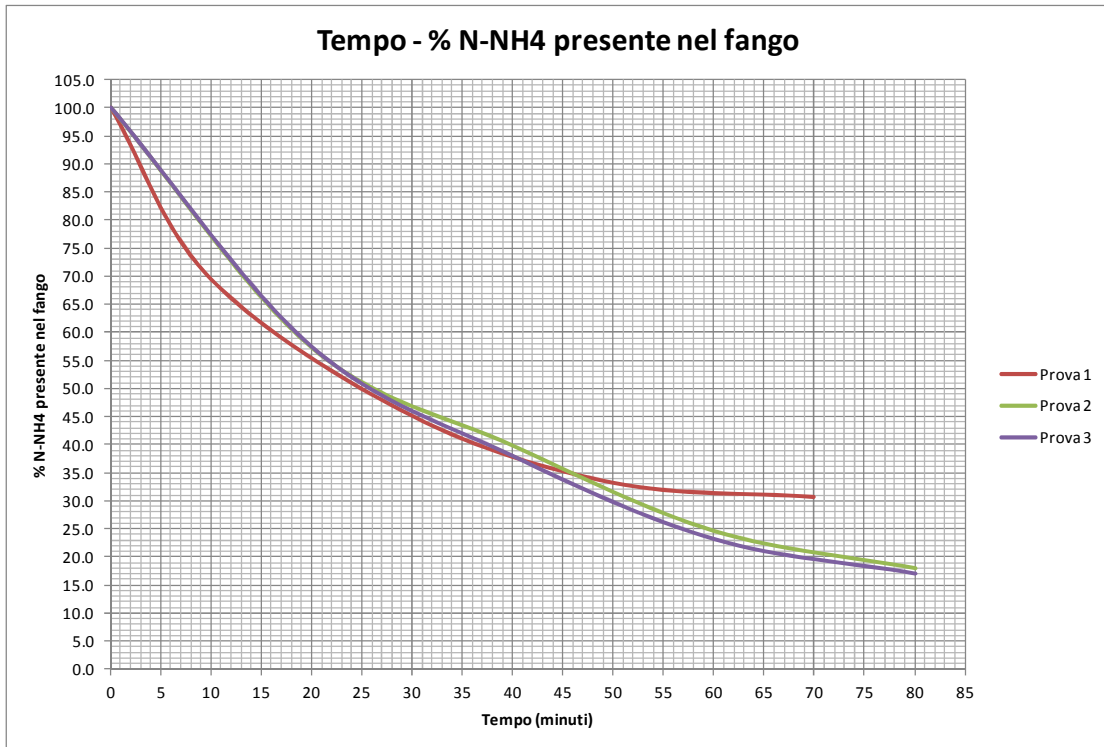
intende utilizzare e determinare curve di evaporazione presupponendo che l'efficienza della macchina sia pressoché costante e si proceda al suo utilizzo sempre nello stesso modo.

Sono state eseguite tre prove di evaporazione con i seguenti risultati, tabella 6.

Tabella 6 - Prove di evaporazione

<b>Tempo + riscaldamento (minuti)</b>	<b>Tempo effettivo (minuti)</b>	<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Presente (mg/L)</b>	<b>% N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> Presente</b>
0	0	1122.5	100.0
20	10	779.4	69.4
50	30	506.6	45.1
80	50	373.3	33.3
110	70	344.8	30.7
0	0	1074.6	100.0
20	20	615.5	57.3
40	40	428.3	39.9
60	60	265.4	24.7
80	80	194.1	18.1
0	0	1260.9	100.0
20	20	723.4	57.4
40	40	478.1	37.9
60	60	291.9	23.1
80	80	214.5	17.0

Ottenendo le rispettive curve di evaporazione, grafico in figura 6.



**Figura 6 - Curve di evaporazione ottenute mediante prove ripetute**

Dal grafico in figura 6 si evidenzia che le prove 2 e 3 descrivono curve di evaporazione molto simili, tanto che per buona parte del tracciato (fino a circa 30 minuti di evaporazione) risultano essere addirittura sovrapposte mentre la curva rappresentante la prova numero uno appare discostarsi consistentemente. Va considerato che le curve sono affette sia da errore analitico, che tuttavia può essere considerato nullo in quanto l'analisi sulla concentrazione di azoto ammoniacale è la medesima per ogni prova eseguita, sia da errore strumentale in cui va accorpato anche l'errore dell'operatore. Si è pertanto deciso di scartare i dati derivanti dalla prima prova.

In tabella 7 e figura 7 è riportata la media delle curve due e tre con barre d'errore associate.

Tabella 7 - Dati inerenti alla curva teorica di evaporazione

Tempo + riscaldamento (minuti)	Tempo effettivo (minuti)	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Presente (mg/L)	% N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Presente	Dev. Stand.	Dev Stand. %
0.00	0.00	1167.76	100.00	131.72	0.00
20.00	20.00	669.50	57.33	76.29	0.07
40.00	40.00	453.19	38.81	35.27	1.37
60.00	60.00	278.62	23.86	18.71	1.10
80.00	80.00	204.32	17.50	14.40	0.75

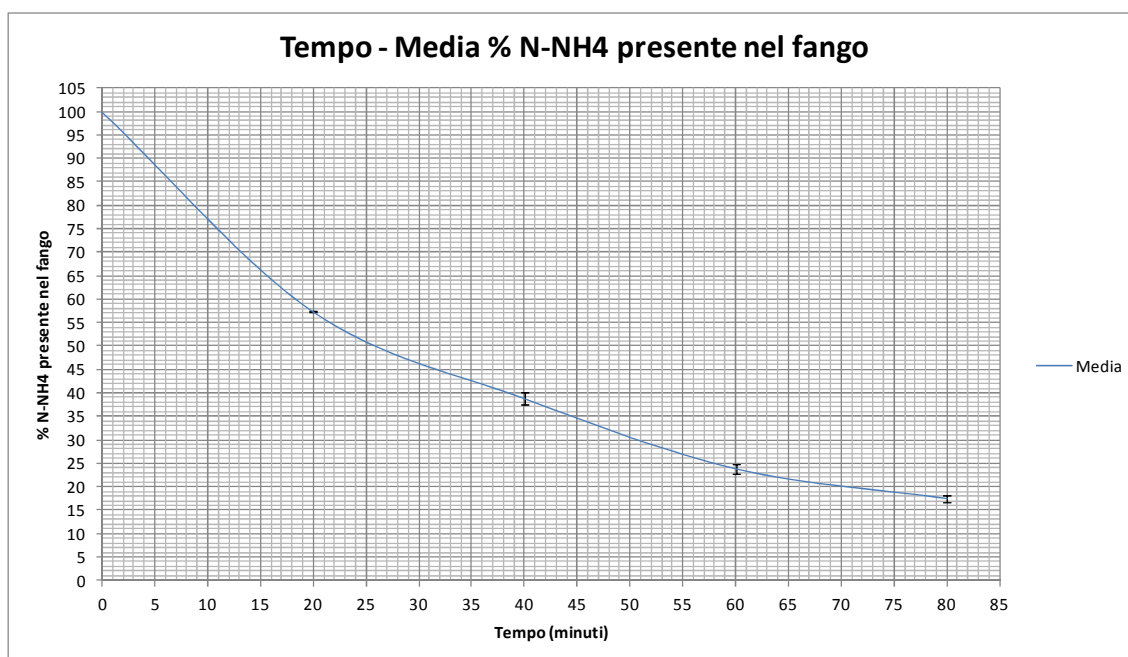


Figura 7 - Curva di evaporazione media con barre d'errore

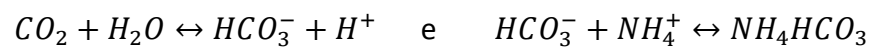
Si noti che la deviazione standard percentuale è al massimo di 1.37. Si ritiene quindi attendibile la curva di evaporazione.

Si è proceduto quindi ad utilizzare la curva mediante analisi preliminare della concentrazione di azoto ammoniacale presente nella matrice di partenza e, considerato che si desidera ottenere una concentrazione finale di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> pari a 500 mg/L, si è risaliti alla percentuale di rimozione e alla percentuale desiderata nel fango rispetto alla concentrazione di partenza.

I campioni ricavati dopo evaporazione sono stati comunque analizzati e la curva è risultata affidabile in ogni prova successiva con errore massimo inferiore a 50 mg/L, imputabile comunque a imprecisione dovuta all'operatore e ad errore analitico. Ogni evaporazione forniva 16.5 L di fango trattato con concentrazione di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> media pari a 500 mg/L da utilizzare previo acclimatemento del fango come ricircolo.

Per quanto riguarda l'uscita di materiale evaporato, ricco di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, stimabile approssimativamente attorno a 500 mg/L, questo non è di grossa importanza se all'impianto di digestione anaerobica è associato ad un impianto di depurazione reflui urbani. Qualora quest'ipotesi si verifici, cosa per altro auspicabile, è chiaro che in refluo sarebbe direttamente inserito in testa impianto e da qui, poi smaltito in vasca di denitrificazione senza necessità di particolari trattamenti aggiuntivi. Una valida alternativa potrebbe essere il recupero dell'azoto come solfato d'ammonio che può essere commercializzato per l'impiego nell'industria chimica o in agricoltura come fertilizzante.

Va ricordato che l'N-NH<sub>4</sub> ha funzione tamponante per il pH.



Tuttavia in presenza di ricircoli l'N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> prodotto dal reattore va a sommarsi a quello aggiunto con il ricircolo e questo porta ad un accumulo progressivo nel tempo (Kobayashi et al., 2012) fino a poter diventare un inibitore. L'impiego di un evaporatore consentirebbe, come si è detto in precedenza, di gestire un ricircolo con un quantitativo noto di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> evitando il problema dell'accumulo e consentendo una funzione tampone che non dipende solo dall'N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> prodotta dal reattore stesso, e quindi altalenante a causa dell'eterogeneità della matrice di partenza (FORSU), migliorando stabilità e rese di produzione del reattore.

Si evidenzia inoltre che l'uso di un evaporatore implica la conservazione dei nutrienti presenti nel ricircolo in quanto l'operazione svolta non comporta una diluizione del fango di ricircolo, ma lascia invariata la concentrazione di solidi al suo interno limitandone la perdita nel lungo periodo.



## **2.4 – Metodi analitici e piano di monitoraggio**

### **2.4.1 – Metodi analitici**

Al fine di monitorare le condizioni operative dei reattori, e valutarne il progressivo sviluppo con lo scopo di ottenere una visione diagnostica completa nel tempo, è necessario eseguire analisi periodiche e costanti. Si è pertanto scelto di operare mediante il controllo quotidiano di alcuni parametri, definiti parametri di stabilità del processo, e parametri eseguiti con cadenza settimanale per il controllo del bilancio di massa sui nutrienti, definiti parametri di caratterizzazione. Vengono poi aggiunte alle precedenti categorie analisi occasionali per un maggiore controllo di processo e per valutare la presenza di particolari composti.

#### **2.4.1.1 – Analisi di Stabilità**

- pH: consente di evidenziare le condizioni operative del reattore e comprendere gli equilibri chimici e biologici in atto, è inoltre correlato con la capacità tampone del sistema. Viene determinato, previo centrifugazione del campione per la rimozione dei solidi, per mezzo di un pH-metro.
- Alcalinità: è la misura delle basi deboli presenti nel sistema (idrossidi e carbonati) e rappresenta la capacità di questo di neutralizzare protoni. Viene calcolata, previa centrifugazione e prelievo del surnatante, mediante pH-metro e aggiunte di acido cloridrico a concentrazione nota (0.11 N) fino al raggiungimento di valori di pH 6 (alcalinità parziale), 5.7 (Jenkis et al., 1983), 4.3 (Ripley e al., 1986), 4 (alcalinità totale, McCarthy, 1964) ponendo come unità di misura mgCaCO<sub>3</sub>/L.

L'incremento nel tempo del divario del rapporto alcalinità parziale/alcalinità totale implica instabilità del processo.

Le alcalinità parziali a valori di pH 5.7 e 4.3 vengono rilevate per minimizzare l'influenza degli acidi grassi volatili (VFA) (Bouvier, 2002).

- VFA: Acidi grassi volatili. Viene considerata la somma di acido: Acetico, Propionico, Isobuttico, Butirrico, Isopentanoico, Pentanoico, Isocaproico, Caproico ed Eptanoico; espressa in mg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/L o mg<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub>/L. Il Parametro è indicatore di stabilità in quanto nella prima fase gli acidi organici si accumulano, pertanto ci si aspetta un valore a stabilità

superiore ai 10 gCOD/L, e vengono consumati nella seconda fase, con valore atteso auspicabile sotto i 500 mg/L. Valori inferiori a quelli indicati nella prima fase o accumulo di acidi nella seconda fase sono indicatori di instabilità del processo. È stato inoltre considerato, per quanto riguarda la prima fase, il rapporto Acetico / Butirrico considerando che solitamente in condizioni di stabilità il valore oscilla tra 1-2 (Zhu H. et al. 2008, Antonopoulou G. et al. 2008, Liu D. et al. 2006, Lee D.Y. et al. 2010).

L'analisi è stata condotta (previa centrifugazione del campione, prelievo del surnatante, filtrazione a 0.45 µm e acidificazione con acido fosforico) con gas cromatografo equipaggiato con colonna capillare a silice fusa (*Supelco NUKOL™*, 15 m x 0.53 mm x 0.5 µm film) in coppia con detector a ionizzazione di fiamma (FID) e carrier idrogeno. La programmata di temperatura parte da 80°C e arriva a 190°C transitando per due step intermedi a 170°C e 180°C con rampe di temperatura di 10°C. Il FID è mantenuto a temperatura costante di 220°C e l'iniettore a 200°C.

- Concentrazione di Ammoniaca: Derivante dalla degradazione proteica in condizioni anaerobiche è essenziale al sistema per tamponarne il pH ma funge anche da inibitore nella prima fase a concentrazioni superiori al grammo litro. Viene determinata mediante, previo prelievo del surnatante dopo centrifugazione del campione e filtraggio in filtro fascia nera, distillazione in corrente di vapore a pH alcalino e lettura spettrofotometrica a 410 nm con l'aggiunta del reattivo di Nessler. Viene espressa in mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L.
- Conducibilità: Correlata con la concentrazione di ammonica, il pH e l'alcalinità fornisce informazioni sulla stabilità del reattore in base al suo andamento, più che sul valore vero e proprio. Viene determinata mediante inserimento della sonda nel campione ed è espressa in mS/cm.
- Analisi sui gas: Sono state eseguite analisi qualitative e quantitative. L'analisi qualitativa è stata eseguita mediante prelievo in gas bag ed iniezioni al gas cromatografo (*GC 6890N Agilent Technologies*) con colonna *HP-Plot Molesieve* (30 m x 0.53 mm ID x 25 µm film), il carrier utilizzato è gas argon e la fase stazionaria è composta da polistirene-divinilbenzene. Lo strumento è accoppiato ad un detector a conducibilità termica (TCD). Il principio su cui si basa il processo vede in un elemento riscaldato elettricamente a potenziale elettrico costante, la cui temperatura dipende dalla conducibilità termica del gas che lo circonda (Skoog et al., 2005). La calibrazione, settimanale, veniva eseguita con

metano puro, aria e idrogeno prodotto per via idrolitica dell'acqua, pertanto il quantitativo di anidride carbonica è stato stimato per differenza dalla percentuale della presenza complessiva dei precedenti composti. L'analisi quantitativa è stata condotta mediante milligas counter, per quanto riguarda il rilevamento in linea, ed integrata con il calcolo volumetrico del gas proveniente dalla gas bag mediante l'utilizzo di una bottiglia di Mariotte.

#### **2.4.1.2 – Analisi di caratterizzazione per i bilanci di massa e dei nutrienti**

- **Solidi Totali (TS)**: I TS comprendono la somma delle componenti organiche e dei composti inerti. Sono stati ottenuti mediante essiccamento del campione in stufa a temperatura costante di 105°C per due giorni, ed espressi come  $g_{TS}/Kg_{tq}$ .
- **Solidi Totali Volatili (TVS)**: I TVS rappresentano la componente organica, quindi putrescibile e dunque biodegradabile, dei TS. L'analisi prevede la calcinazione dei TS in muffola a 550°C per un giorno ottenendo la componente inerte dei TS e per differenza è possibile risalire ai TVS. Sono espressi come  $Kg_{TVS}/Kg_{tq}$ .
- **COD**: Richiesta chimica di ossigeno. Rappresenta la quantità di ossigeno necessaria ad ossidare chimicamente tutta la materia organica presente. L'analisi consiste nel far digerire il campione con acido solforico e solfato d'argento, utilizzato come catalizzatore, in una soluzione a normalità e volume noto di bicromato di potassio. Il COD viene determinato attraverso retrotitolazione del bicromato in eccesso con Ferro (II) ammonio solfato (FAS) ed espresso come  $mg_{O_2}/Kg_{tq}$ . L'analisi può essere condotta su campione tal quale, sul campione secco (esprimendo quindi il COD come  $mg_{O_2}/Kg_{TS}$ , oppure sulla parte solubile del campione previa filtrazione a 0.45  $\mu m$  (definito SCOD ed espresso come  $mg_{O_2}/Kg_{tq}$ ).
- **TKN**: Azoto totale secondo il metodo di Kjeldahl. L'analisi permette di ridurre tutte le specie presenti nel campione (dopo essiccamento a 105°C per due giorni) mediante digestione acida condotta con acido solforico e ossido di mercurio utilizzato come catalizzatore. Viene inoltre aggiunto solfato di potassio per innalzare il punto di ebollizione a 370°C. Il campione viene quindi distillato in corrente di vapore in condizioni alcaline e letto con analisi spettrofotometrica a 410 nm. Il valore elaborato viene poi espresso come  $mgN/g_{TS}$ .

- Fosforo totale: Il metodo consente di determinare la quantità di fosforo presente nel campione. L'analisi è stata eseguita sul campione essiccato, come nell'analisi precedente. La procedura prevede la riduzione di tutti i composti del fosforo, organico ed inorganico, a ortofosfati attraverso mineralizzazione acida con miscela di acido nitrico e acido perclorico in rapporto 3:1 ed in seguito digestione con acido solforico concentrato. L'analisi prevede poi la lettura del campione allo spettrofotometro a 710 nm previa reazione con reagente misto formato da: molibdato d'ammonio, acido ascorbico, tartrato di antimonio e potassio in ambiente acido. Si ottiene pertanto un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno. Il valore elaborato viene poi espresso come  $\text{mgP-PO}_4^{3-}/\text{gTS}$ .

#### **2.4.1.3 – Altre analisi operate**

Altre analisi condotte solamente nell'ultima parte della sperimentazione inerente alla codigestione fango ispessito-forsu per monitorare maggiormente il processo in quanto meno conosciuto:

- SCOD: Vedi COD eseguito sulla parte solubile della prima fase.
- Polifenoli solubili totali: Consente di verificare la presenza di polifenoli, loro provenienza e valutare l'eventuale capacità dei reattori a degradarli. L'analisi è stata condotta su campione filtrato 0.45  $\mu\text{m}$  e successivamente trattato con reagente Folin-Ciocalteu per tre minuti. Quindi è stato aggiunto carbonato di sodio al 35% e lasciato al buio per un'ora. Infine è stata eseguita una lettura spettrofotometrica del campione a 710 nm. Il risultato dell'analisi è espresso in mg(di equivalenti di acido gallico)/L.
- Acido Lattico: Con la presente analisi è stato possibile identificare la presenza di acido lattico nella prima fase e sua concentrazione. La presenza di acido lattico implica la presenza di batteri lattici all'interno del reattore che possono, sebbene sia una possibilità poco probabile dato che sarebbero necessarie concentrazioni molto elevate, inibire il processo di dark fermentation, sia competere con i batteri idrogenogenici. L'analisi, condotta dopo filtrazione del campione a 0.45  $\mu\text{m}$ , è stata eseguita con cromatografia liquida (utilizzando un Dionex Ultimate 3000 montante colonna Acclaim Organic Acid, 5 microm, 4x250mm e detector spettrofotometrico UV-VIS misurante

assorbanza a 210nm) previa acidificazione del campione con acido metassulfonico. Il risultato dell'analisi è stato espresso in mg/L.

### 2.4.2 – Piano di monitoraggio

Il monitoraggio dei reattori è avvenuto per cinque giorni settimanali consecutivi, da lunedì a venerdì.

Durante la sperimentazione, sia la parte condotta con variazione di ricircolo trattato sia la parte condotta in condizioni di codigestione, il campionamento per le analisi di stabilità è avvenuto ogni giorno prelevando il fango dall'effluente del reattore. Le analisi sui solidi sono state condotte due volte a settimana nella prima sperimentazione e portate a tre volte la settimana in condizioni di codigestione per un controllo più serrato, mentre le analisi eseguite sul secco per il controllo dei nutrienti sono state eseguite il lunedì e il venerdì al fine di verificare ad inizio e fine settimana le condizioni del reattore. Di seguito, in tabella 8, si riporta il piano di monitoraggio sostenuto.

Tabella 8 - Piano di monitoraggio eseguito durante le sperimentazioni

	Sperimentazione con Ricircolo trattato					
	Analisi	Lunedì	Martedì	Mercoledì	Giovedì	Venerdì
Stabilità	Gas qualitativa	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	Gas quantitativa	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	N-NH4	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	pH	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	ALK (6-5.7-4.3-4)	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	Conducibilità	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
	VFA	P1	P1	P1, Ricircolo	P1	P1
Nutrienti	TS eTVS	P1		P1		P1
	P	P1				P1
	TKN	P1				P1
	COD	P1				P1

	Sperimentazione con Codigestione					
	Analisi	Lunedì	Martedì	Mercoledì	Giovedì	Venerdì
Stabilità	Gas qualitativa	P1,P2	P1,P2	P1,P2	P1,P2	P1,P2
	Gas quantitativa	P1,P2	P1,P2	P1,P2	P1,P2	P1,P2
	N-NH4	P1,P2	P1,P2	P1,P2,Fango	P1,P2	P1,P2
	pH	P1,P2	P1,P2	P1,P2,Fango	P1,P2	P1,P2
	ALK (6-5.7-4.3-4)	P1,P2	P1,P2	P1,P2,Fango	P1,P2	P1,P2
	Conducibilità	P1,P2	P1,P2	P1,P2,Fango	P1,P2	P1,P2
	VFA	P1,P2	P1,P2	P1,P2,Fango	P1,P2	P1,P2
Nutrienti	TS eTVS	P1,P2		P1,P2		P1,P2
	P	P1,P2				P1,P2
	TKN	P1,P2				P1,P2
	COD	P1,P2				P1,P2
Altre	S COD	P1			P1	
	Polifenoli	P1,P2			P1,P2	
	Acido Lattico	P1			P1	

Si evidenzia, come rivela la tabella 8, che in condizione di codigestione le analisi sono state potenziate focalizzando l'attenzione sulla prima fase con riguardo della parte solubile. Tali analisi hanno permesso di controllare i tempi di ripresa e le condizioni della prima fase in seguito a due giorni di arresto nel fine settimana e a regime, rispettivamente lunedì e giovedì.

Si fa notare inoltre che settimanalmente sono state controllate le condizioni del ricircolo, durante la prima parte di sperimentazione, e del fango, nella seconda, al fine di monitorare eventuali alterazioni della matrice procedendo, se necessario, alla sua sostituzione. Lo scopo di tale operazione concerne il mantenimento delle condizioni di alimentazione il più possibile inalterate riducendo le variabili in gioco per la comprensione del sistema. È da ricordare che il reattore su scala da laboratorio opera con volumetrie molto piccole pertanto l'errore commesso non viene mitigato come avviene su scala operativa superiore.

## 3 – Risultati e discussione

### 3.1 – Sperimentazione eseguita con ricircolo trattato

Prima di presentare i dati inerenti alle prove eseguite con variazione di ricircolo trattato è doveroso riportare le condizioni del ricircolo stesso al fine di evidenziare eventuali criticità e confermare la costanza delle sue caratteristiche.

#### 3.1.1 – Caratteristiche del digestato ricircolato

Il ricircolo è stato trattato con evaporatore ed in seguito mantenuto a temperatura costante di 55°C per far acclimatare il fango.

Il ricircolo, sebbene trattato (tabella 9), ha conservato alcune caratteristiche della matrice di partenza, si ricorda che l'effluente della seconda fase è stato prelevato da un reattore operativo e in differenti periodi, che lo rendono variabile nel tempo.

Tabella 9 - Ricircolo trattato con evaporatore

Ricircolo					
		Media	Dev Sdt	min	Max
TS	gTS/Kg	12.63	4.20	5.26	19.34
TVS	gTVS/Kg	7.48	3.04	2.63	12.51
pH		8.51	0.28	8.01	9.14
VFA	mgCOD/L	382.77	229.08	74.68	852.80
ALK 6	mgCaCO3/L	2209.48	324.62	1646.70	2754.48
ALK 4	mgCaCO3/L	3310.58	505.15	2335.32	3920.44
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	590.53	85.23	422.15	812.00
free NH <sub>3</sub>	mgNH <sub>3</sub> /L	330.85	104.92	149.62	531.01
Conduc	mS/cm	8.00	1.67	5.27	10.43
P tot	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	10.13	2.25	8.27	15.20
N tot	mgN/gTS	39.41	3.58	34.44	43.26
COD	gO2/KgTQ	8.86	4.09	3.76	14.77

Ricordando che il fango, in quanto matrice vivente, è soggetto a variazioni nel tempo che ne altera alcune caratteristiche. Per quanto riguarda la concentrazione di ammoniaca presente, essa

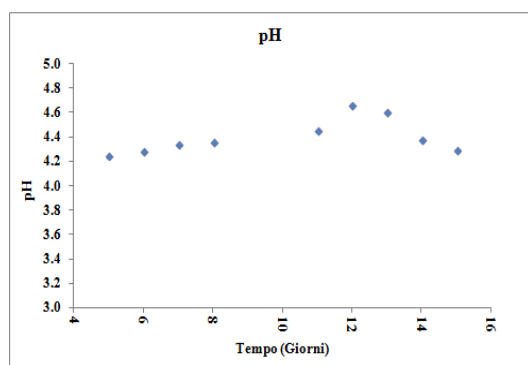
è rimasta pressoché costante e prossima ai 500 mgN-NH<sub>4</sub>/L salvo eccezioni imputabili a errori strumentali o lievi fluttuazioni causate da prolungata permanenza a 55°C; ad ogni modo al verificarsi dei picchi indesiderati si è proceduto alla sostituzione del ricircolo trattato.

Particolarmente interessanti risultano essere le concentrazioni dei nutrienti contenuti nel ricircolo trattato in cui è possibile evidenziare come queste non siano variate considerevolmente rispetto alle concentrazioni riscontrate nel fango prelevato da digestore anaerobico presentate in tabella 4.

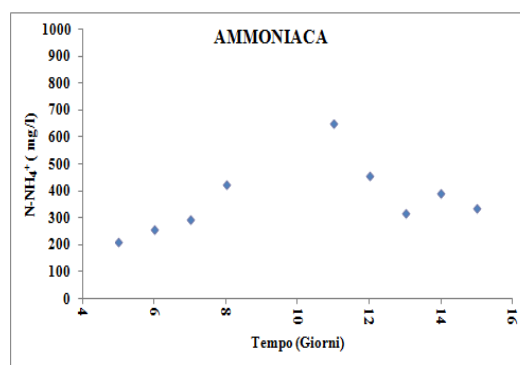
### 3.1.2 – RUN 1: Utilizzo del 25% di ricircolo trattato nel feed

Il Run costituito da ricircolo trattato presente nel feed al 25% non ha portato risultati di particolare rilevanza. La prova pertanto è stata rapidamente interrotta per passare alla sperimentazione successiva.

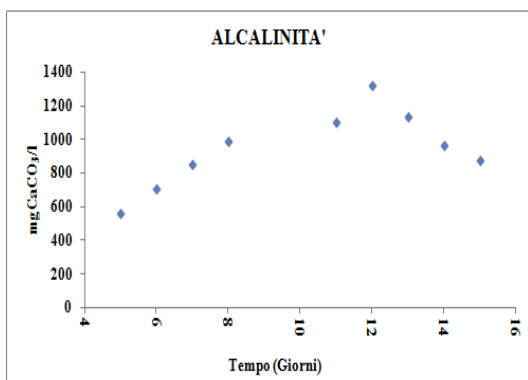
I grafici in figura 8 presentano gli andamenti relativi a circa 3 HRT.



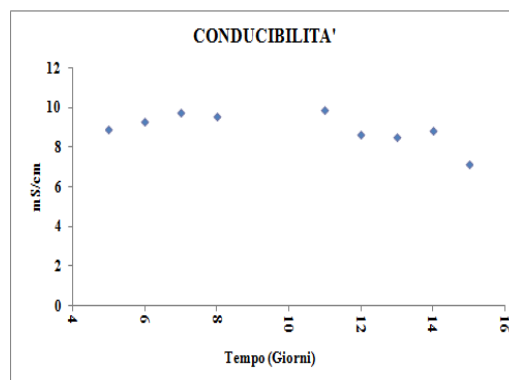
a)



b)



c)



d)

Figura 8 - Grafici riportanti le condizioni del reattore durante la prova con ricircolo al 25%



Appare evidente che il reattore mantiene un pH troppo basso per l'optimum di produzione di idrogeno. I VFA mantengono valori bassi, ci si attende almeno il doppio del valore raggiunto per una prima fase operante in buone condizioni. La concentrazione di  $N-NH_4^+$  aumenta al secondo HRT per poi crollare seguita dagli altri parametri di processo, alcalinità a conducibilità. Si nota comunque, anche in queste condizioni non ottimali, una stretta correlazione tra alcalinità, conducibilità ed ammoniacale.

La figura 9 mostra l'SHP, produzione specifica di idrogeno, durante il Run 1. È fondamentale evidenziare che il reattore mostra segni di attività, presenza di idrogeno nella composizione del gas, sebbene la GPR non supera  $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$  nel momento di massima produzione.

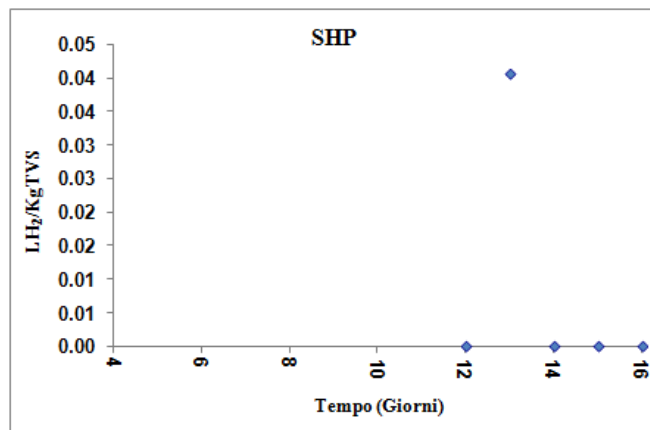
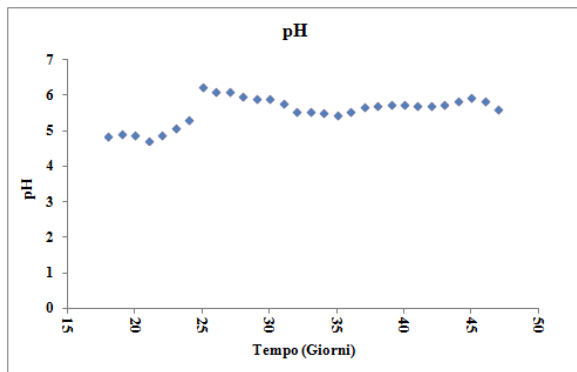


Figura 9 - SHP durante la prova con ricircolo al 25%

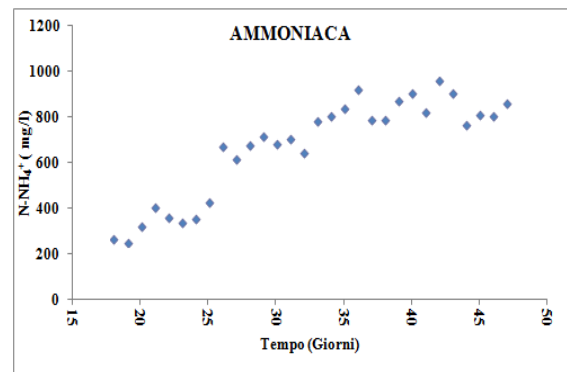
Il Grafico in figura 9 spiega la caduta di VFA, figura 10, in concomitanza con il picco di produzione di idrogeno, inoltre si comprende meglio la caduta di ammoniacale dovuta all'attività batterica. La prova non ha sortito effetti positivi in quanto il reattore non ha continuato a produrre idrogeno.

### 3.1.3 – RUN 2: Utilizzo del 30% di ricircolo trattato nel feed

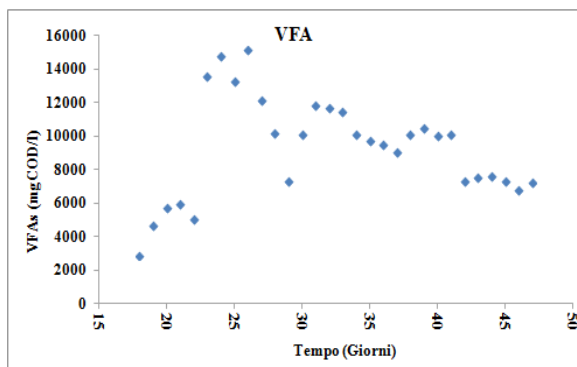
Il Run 2 presenta ottime caratteristiche per quanto riguarda la stabilità, tuttavia le rese di produzione sono risultate poco soddisfacenti. Il reattore è stato mantenuto in condizioni operative per un mese, come si evince dai grafici in figura 10, oltre il quale si è deciso di interrompere la prova per raggiungimento delle condizioni di stabilità.



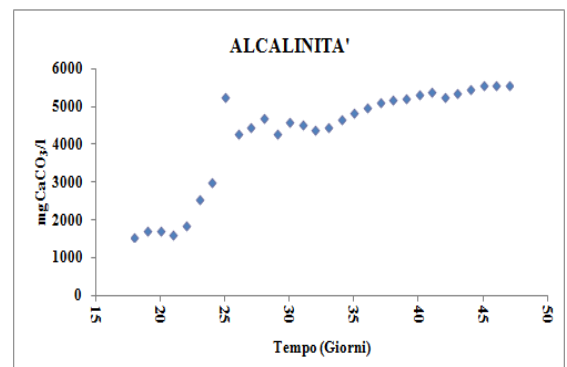
a)



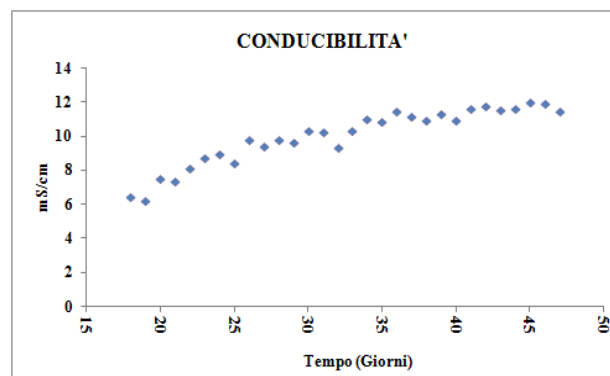
b)



c)



d)



e)

Figura 10 - Grafici riportanti le condizioni del reattore durante la prova con ricircolo al 30%

Appare evidente che l'andamento del pH, dopo una prima fase di start-up, si stabilizza a valori prossimi al 5.5 ottimali per la produzione di idrogeno in base a quanto detto nei paragrafi precedenti. Andamento molto simile riguarda l'ammoniaca che, sebbene impieghi più tempo per stabilizzarsi dimostra che la curva di crescita sembra assestarsi a valori prossimi ad 800 mgN-NH<sub>4</sub>/L. Considerato che l'ingresso è costante e ad esso va sommata la quantità prodotta nel reattore dalla degradazione proteica, una parte dell'azoto ammoniacale è da considerarsi variabile nel tempo, la curva dell'ammoniaca può essere definita a plateau dal 34° giorno. A testimonianza di ciò vanno studiate le curve di alcalinità e conducibilità che mostrano un andamento crescente più costante. Poiché è noto che la curva dell'alcalinità è strettamente correlata alla curva dell'ammoniaca, in base alla reazione tampone presentata in precedenza, si può desumere che dopo il 45° giorno il processo sia giunto a stabilità. Di particolare interesse è il grafico inerente i VFA dal quale è possibile notare una crescita netta degli acidi grassi volatili in fase di start-up, raggiungendo punte di 15 gCOD/L, per poi decrescere bruscamente assestandosi a circa 8 gCOD/L.

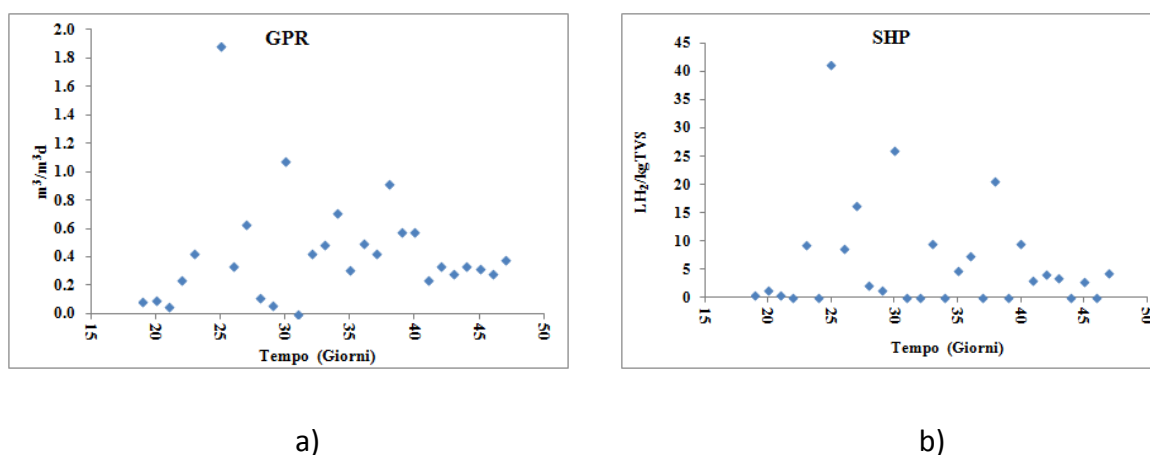


Figura 11 - GPR e SHP durante la prova con ricircolo al 30%

Confrontando i grafici in figura 11, inerenti le produzioni di gas, con il grafico dei VFA in figura 12 si nota che la produzione di idrogeno è inversamente proporzionale alle concentrazioni di VFA rilevati. Questo è spiegabile ricordando le vie metaboliche dei batteri idrogenogenici che ricavano energia dalla degradazione degli acidi grassi volatili più complessi formando composti più semplici e idrogeno. Quindi è attendibile riscontrare l'abbassamento dei VFA.

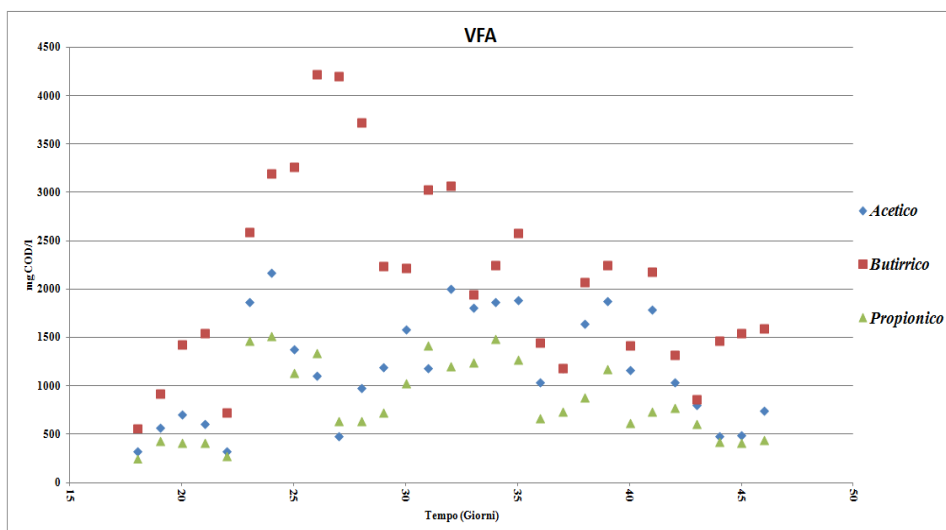


Figura 12 - Variazione di Acido Acetico (in blu), Butirrico (in rosso) e Propionico (in giallo) durante il Run 2

Dalla figura 12 si rileva inoltre l'aumento dell'acido butirrico a fine corsa il che lascia supporre un probabile shift metabolico dei batteri. Questo implica anche la bassa SHP in quanto si ricorda che dalla degradazione dell'acido butirrico si ricava un minor numero di moli di idrogeno rispetto all'acido acetico.

Ponendo particolare attenzione ai grafici relativi alle produzioni di gas nell'ultima fase di sperimentazione si riscontra una diminuzione della produzione (GPR). Poiché non si presentavano evidenti segni di anomalie nel reattore, fornite dai parametri di processo, una delle possibilità supposte è che la riduzione delle produzioni sia da imputare alla FORSU. È risaputo che la FORSU è costituita da una matrice fortemente eterogenea, di cui si è già parlato a lungo in precedenza, pertanto è ipotizzabile che contenesse una quantità inferiore di TVS fornendo perciò al reattore un minor apporto di composti degradabili nel feed. Assunto questo, si conviene che le rese di produzione sono comunque basse rispetto alle attese e si può definire una GRP media di  $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$  con SHP di  $5 \text{ LH}_2/\text{KgTVS}$ .

Di seguito riportiamo i valori riassuntivi inerenti al Run 2 (Tabella 10).

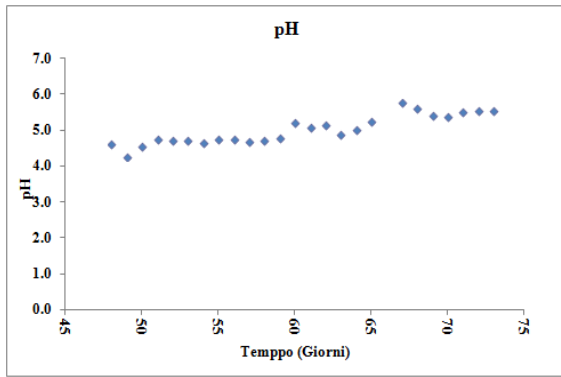
Tabella 10 - Riassunto dei dati inerenti al Run 2 in condizioni di stabilità

Run 2					
		Media	Dev Sdt	min	Max
TS	gTS/Kg	41.30	4.99	34.22	50.39
TVS	gTVS/Kg	32.11	4.33	26.62	40.70
pH		5.67	0.13	5.44	5.93
VFA	mgCOD/L	9129.97	1603.12	6803.30	11716.64
ALK 6	mgCaCO <sub>3</sub> /L	0.00	0.00	0.00	0.00
ALK 5.7	mgCaCO <sub>3</sub> /L	104.79	78.81	29.94	239.52
ALK 4.3	mgCaCO <sub>3</sub> /L	4134.53	460.15	3173.64	5059.86
ALK 4	mgCaCO <sub>3</sub> /L	5106.64	493.84	3952.08	5598.78
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	828.73	74.54	646.08	957.56
free NH <sub>3</sub>	mgNH <sub>3</sub> /L	1.63	0.51	0.89	2.74
Conduc	mS/cm	11.24	0.66	9.41	12.04
P tot	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	6.97	1.38	6.00	7.95
N tot	mgN/gTS	26.93	3.63	24.37	29.50
COD	gO <sub>2</sub> /KgTQ	45.34	7.18	40.27	50.42
GP	L/d	1.99	0.82	1.08	4.13
%H <sub>2</sub>		23.68	6.35	14.74	35.69
SGP	m <sup>3</sup> /KgTVS	0.03	0.01	0.01	0.06
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0.44	0.18	0.24	0.92
SHP	LH <sub>2</sub> /KgTVS	4.37	5.44	0.00	20.49

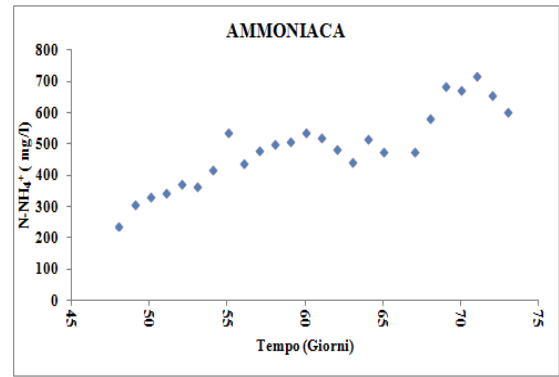
### 3.1.4 – RUN 3: Utilizzo del 40% di ricircolo trattato nel feed

Il Run 3 ha presentato problematiche operative. Innanzitutto si sono formate delle schiume nel reattore che hanno compromesso la continuazione della prova (si ricorda che il reattore è sprovvisto di troppopieno pertanto le schiume hanno ostruito le tubazioni del gas), in secondo luogo sono insorti problemi legati alla disponibilità di FORSU pertanto la prova è stata interrotta. È comunque possibile utilizzare i dati rilevati ed interpretarli.

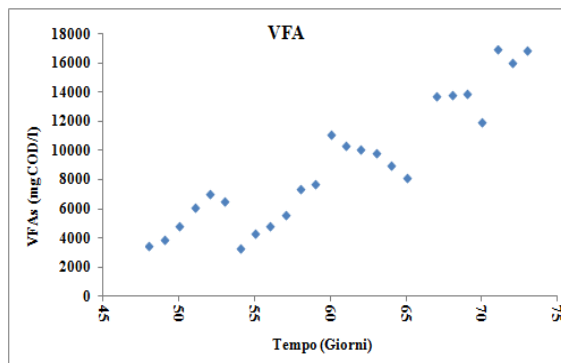
In questa sperimentazione le condizioni di stabilità sono state accompagnate da produzioni di gas superiori rispetto alle prove precedenti.



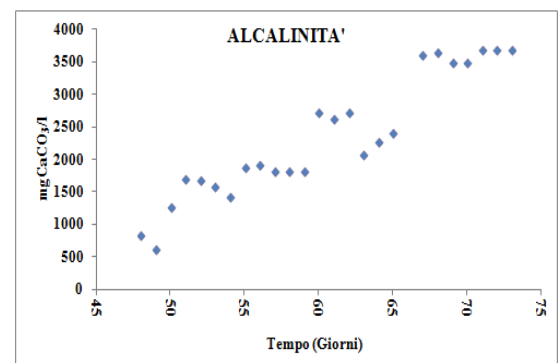
a)



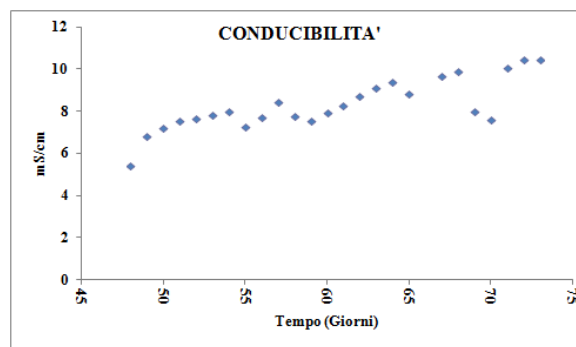
b)



c)



d)



e)

Figura 13 - Grafici riportanti le condizioni del reattore durante le prove con ricircolo al 40%

I grafici mostrano un andamento del pH stabile che tende a crescere progressivamente nel tempo fino a raggiungere valori prossimi a 5.5, pertanto ottimali per la produzione di H<sub>2</sub>, come testimonia Chen et al. (2012). Di particolare rilevanza è anche il grafico inerente l'N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, la curva pare stabilizzarsi sopra il mezzo grammo/litro per poi oscillare a seguito probabilmente della

presenza di schiume a fine corsa. I valori, tuttavia, rientrano nella norma e sono particolarmente interessanti in quanto non si assiste ad un accumulo nel reattore, prova di ciò è l'abbassamento nella fase finale del Run. La curva dell'alcalinità non raggiunge un plateau ma pare assestarsi a valori poco differenti da quelli del Run precedente. La visione combinata dei grafici di alcalinità, ammoniacale e conducibilità sembra confermare che il reattore mantenga condizioni stabili e lascia supporre che la prosecuzione del Run avrebbe confermato questo dato. I VFA sembrano tuttavia accumularsi nel reattore implicando un minor degrado della materia organica. Una delle possibili ipotesi è imputare questo fenomeno alla presenza di schiume che hanno ostruito i condotti di raccolta del gas provocando la fuoriuscita del fango, cosa che in condizioni di un Run su scala pilota (provvisto di troppopieno) non sarebbe accaduta. Una valida alternativa riguarda un possibile shift metabolico dei microrganismi che ha portato alla riduzione delle rese di produzione. Molto probabilmente il fenomeno è spiegabile se si pensa ad una concomitanza di eventi.

Tali problematiche sono riscontrabili anche sui grafici inerenti le rese di produzione, proposte di seguito, figura 14.

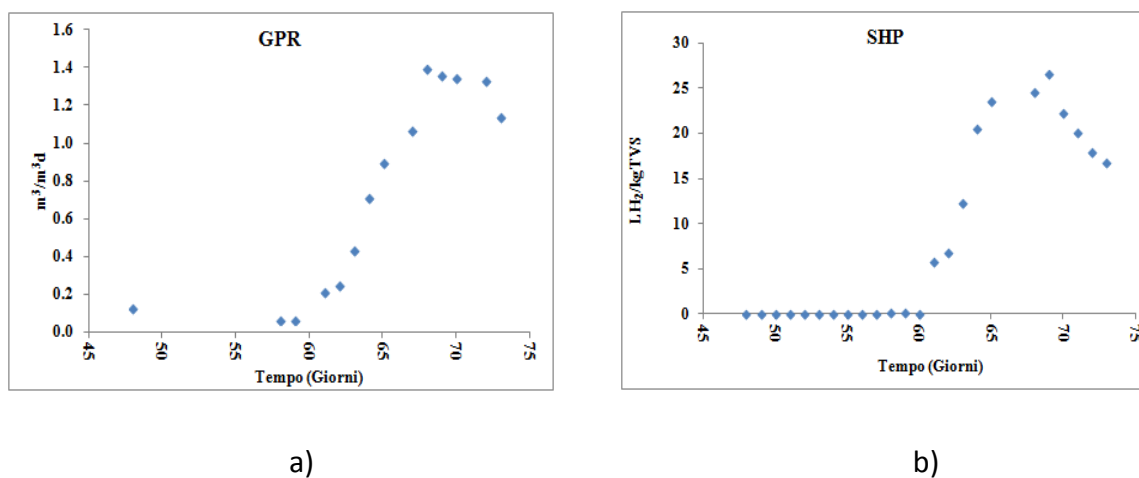


Figura 14 - GPR e SHP durante le prova con ricircolo al 40%

Si può chiaramente notare che le produzioni raggiungono valori superiori alla prova precedente (30% ricircolo) sia per quanto riguarda la GRP sia per quanto riguarda l'SHP con una progressione costante durante la prova che pare stabilizzarsi a 1.4 m³/m³d per quanto riguarda la GRP (figura 14 a) e 25 LH₂/kgTVS per quanto riguarda l'SHP (figura 14 b). La tendenza della curva a decrescere in fase finale rispecchia le problematiche presentate sopra nel reattore, si suppone quindi che tale curva rimanga stabile in una Run normale. La prova presenta, pertanto, condizioni buone per quanto riguarda la stabilità e le rese di produzione. I problemi insorti durante il Run

sono imputabili alle condizioni operative di scala da laboratorio e non sono riconducibili a livello di scala superiore. In conclusione il Run 3 sembra il più interessante e valido. Di seguito riportiamo il riassunto dei dati inerenti il Run (tabella 11).

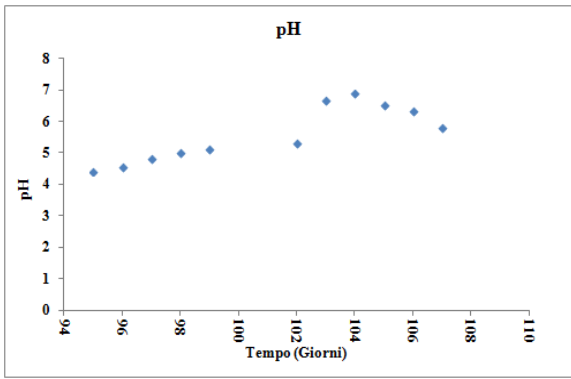
Tabella 11 - Riassunto dei dati inerenti al Run 3 in condizioni di stabilità

Run 3					
		Media	Dev Sdt	min	Max
TS	gTS/Kg	43.95	4.46	37.06	48.95
TVS	gTVS/Kg	34.56	4.54	29.00	39.68
pH		5.26	0.32	4.72	5.76
VFA	mgCOD/L	11814.35	3260.72	7397.21	16933.12
ALK 6	mgCaCO3/L	0.00	0.00	0.00	0.00
ALK 5.7	mgCaCO3/L	86.51		86.51	86.51
ALK 4.3	mgCaCO3/L	2137.63	726.61	922.72	2912.34
ALK 4	mgCaCO3/L	2913.30	728.87	1816.61	3690.88
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	647.71	245.07	443.52	1321.97
free NH <sub>3</sub>	mgNH <sub>3</sub> /L	0.62	0.52	0.10	2.09
Conduc	mS/cm	8.79	1.23	6.35	10.49
P tot	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	7.09	3.04	4.93	9.24
N tot	mgN/gTS	24.05	1.10	23.27	24.83
COD	gO2/KgTQ	51.02	6.20	46.64	55.41
GP	L/d	2.60	1.97	0.29	5.57
%H <sub>2</sub>		31.31	14.98	1.93	45.79
SGP	m <sup>3</sup> /KgTVS	0.04	0.03	0.00	0.08
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0.68	0.50	0.06	1.39
SHP	LH <sub>2</sub> /KgTVS	10.49	10.22	0.00	26.50

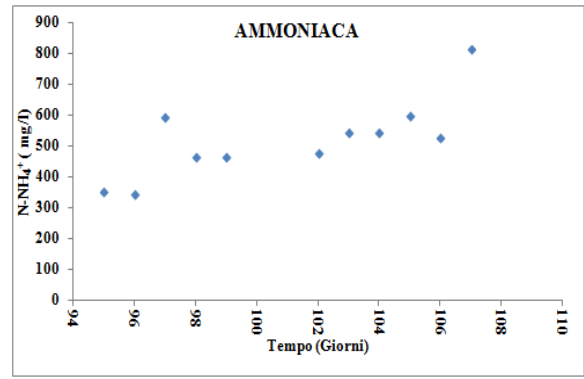
### 3.1.5 – RUN 4: Utilizzo del 50% di ricircolo trattato nel feed

La prova ha presentato instabilità sin dalle prime fasi. Ad un rapido incremento del pH e N-NH<sub>4</sub> i batteri metanigeni ed idrogenotrofi hanno preso il sopravvento inibendo i processi che si volevano ottenere, come testimoniano i grafici in figura 15, pertanto si è deciso di interrompere la prova dopo solo quattro HRT.

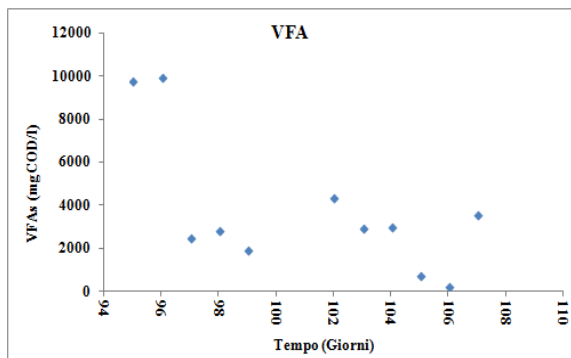




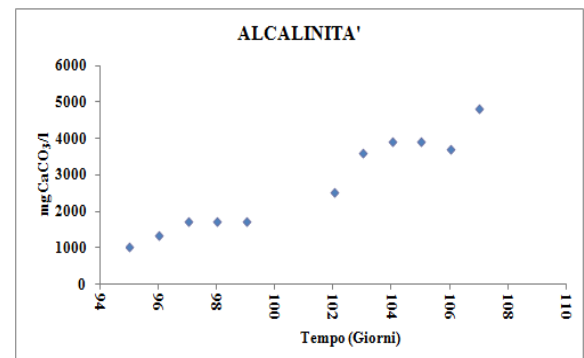
a)



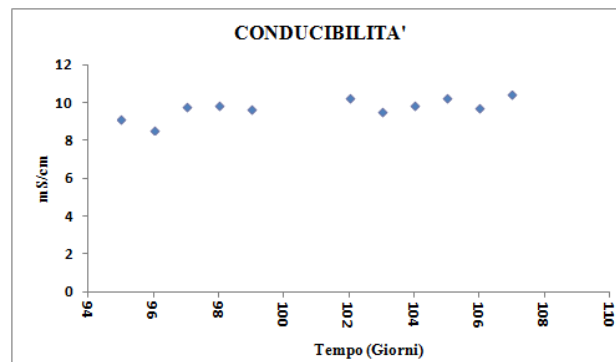
b)



c)



d)



e)

Figura 15 - Grafici riportanti le condizioni del reattore durante la prova con ricircolo al 50%

I grafici inerenti al Run 4, mostrano condizioni di forte instabilità, figura 15. Innanzitutto il pH raggiunge in meno di due HRT valori superiori a 6, condizioni che nelle prove precedenti era già considerato poco soddisfacente. La concentrazione di ammoniaca subisce forti incrementi accompagnata dall'alcalinità. Particolarmente interessante è la costanza della conducibilità che sembra incorrelata con gli altri parametri, unica differenza sostanziale dalle prove precedenti è che si stabilizza fin da subito a livelli costanti stabilizzandosi a 10 mS/cm. Di particolare rilievo sono i VFA che in seguito ad un rapido aumento mostrano un andamento decrescente. Per comprendere pienamente questo grafico è necessario correlarlo con i grafici inerenti alle produzioni di gas, GRP, SHP e SMP, figura 16.

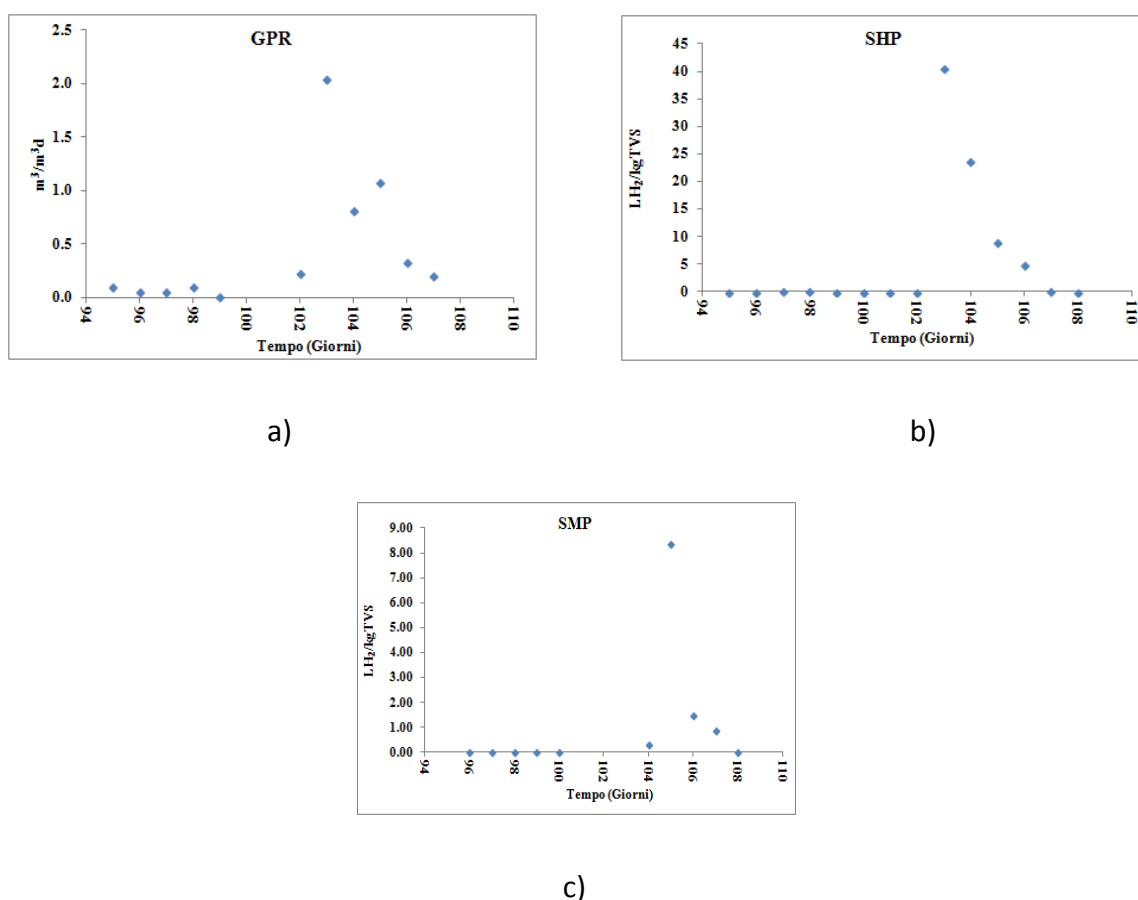


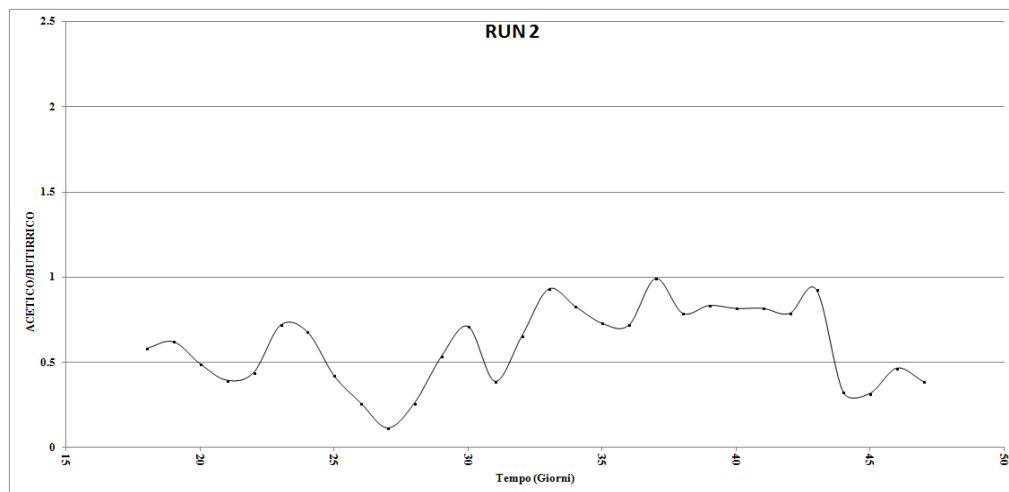
Figura 16 - GPR, SMP e SHP durante la prova con ricircolo al 50%

I grafici relativi alle produzioni di gas della prova in esame mettono in luce un rapido adattamento del fango alle condizioni del reattore, tuttavia l'elevato valore di pH ha favorito la proliferazione di batteri metanogenici. Ricordando che una delle vie metaboliche per la produzione di metano avviene per via idrogenotrofa, si possono facilmente interpretare i grafici inerenti a SHP e SMP. L'SMP infatti raggiunge il suo picco massimo proprio quando l'SHP inizia a

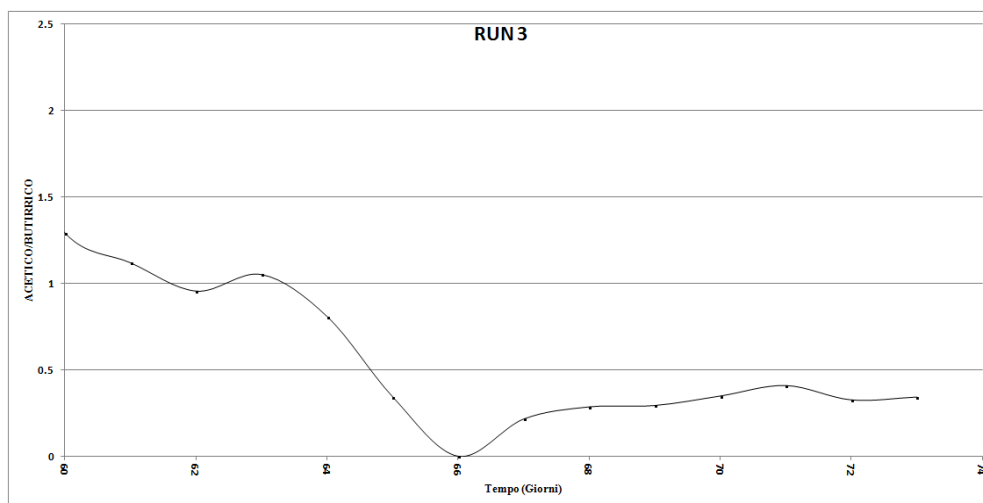
diminuire. La presenza di batteri produttori di metano spiega, inoltre, la rapida diminuzione dei VFA consumandoli rapidamente e inibendo la produzione di gas evidenziabile dall'andamento della curva della GPR.

### **3.1.6 – Andamento del rapporto Acido Acetico – Acido Butirrico nei RUN 2 e 3**

Assodato che il Run 1 e 4 non hanno presentato condizioni favorevoli, si è ritenuto necessario approfondire quanto ricavato dai Run 2 e 3 valutando la variazione del rapporto di acido acetico e acido butirrico, riportato nel grafico seguente (Figura 17). È dimostrato che il rapporto ottimale per la produzione di idrogeno varia da 1 a 2 (Zhu H. et al. 2008, Antonopolou G. et al. 2008, Liu D. et al. 2006, Lee D.Y. et al. 2010).



a)



b)

Figura 17 - Grafici inerenti il rapporto Acido Acetico / Acido Butirrico nel corso dei Run 2 (a), 30% ricircolo trattato nel feed, e 3 (b), 40% ricircolo trattato nel feed.

L'andamento dei Run in figura 17 si presenta più basso dell'intervallo ottimale in entrambe le sperimentazioni, si osserva che il Run 3 evidenzia un trend più costante, con valori tuttavia più bassi. Si può asserire, pertanto che entrambe i Run presentano condizioni potenzialmente migliorabili da questo punto di vista. Si ricorda infatti che dall'acido butirrico si ottiene un minor numero di moli di H<sub>2</sub>.

### 3.1.7 – Analisi statistica dei Run 2 e 3

Poiché si è evidenziato che le corse 2 e 3, ovvero le corse operanti con 30 e 40% di ricircolo trattato nel feed, si sono dimostrate più rilevanti a livello di stabilità di processo e produzione rispetto ai Run 1 e 4, nell'ottica di procedere con prove più accurate su scala pilota ed eventualmente procedere all'implementazione in piena scala, è stato ritenuto opportuno eseguire analisi statistiche sui dati ottenuti. Lo scopo che ci si prefigge è quello di eseguire analisi multiparametriche che consentano di sottolineare le variabili che pesano maggiormente sul sistema permettendo di identificare con precisione il processo più stabile.

Ciò che si vuole perseguire è di arrivare a semplificare il processo quanto più possibile così da garantire in piena scala una gestione ottimale minimizzandone i controlli. All'uopo si sceglie di

ricercare in primis la stabilità del sistema, a scapito, compatibilmente con la massimizzazione delle rese.

Inoltre, evidenziando le variabili che hanno maggiore rilevanza, risulta più agevole la ricerca per la formazione di un modello matematico che consenta di automatizzare il processo attraverso l'impiego di appropriate sonde.

A tali scopi si è deciso di eseguire un'analisi delle componenti principali (PCA) ed un'analisi dei cluster (CA).

La PCA consente di individuare, grazie al suo modello matematico basato sulla varianza spiegata, le componenti principali (CP), ovvero nuove variabili formate da combinazione lineare delle variabili originarie e linearmente indipendenti, quindi ortogonali tra loro, su cui è possibile poi tracciare sia gli oggetti di studio (score plot) che le stesse variabili di partenza (loading plot). Ovviamente, in quanto modello matematico basato sulla varianza spiegata, maggiore è l'informazione spiegata dalle componenti principali e più aderente il modello ottenuto rispecchia la realtà.

Pertanto l'identificazione di gruppi di oggetti nello spazio costituito dalle componenti principali consente di identificare quanto tali oggetti siano simili tra loro. Ci si aspetta quindi che più il processo è stabile minore sia la loro variazione, quindi minor varianza, e pertanto una dispersione minore.

Analogamente, nella trattazione dello score plot, la presenza di variabili raggruppate implica che esse apporteranno al sistema un'informazione molto simile consentendo quindi di identificare quali siano le variabili su cui è consigliabile focalizzare l'attenzione.

Il punto debole della PCA è la dipendenza dalla varianza spiegata dalle componenti principali. Si è scelto di concentrare l'attenzione sulle prime due CP, portanti la maggior quantità di varianza spiegata (superante il 75%), e di più semplice studio poiché identificanti un piano bidimensionale.

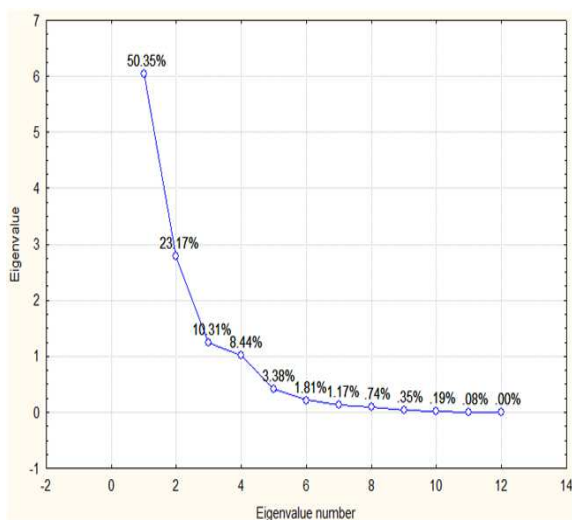
Sono state scelte per l'analisi statistica le variabili ritenute portanti maggiore informazione, ai fini dello studio si sono considerati i parametri di stabilità e le rese di produzione, al fine di evitare ridondanza d'informazione.

Per rafforzare il risultato fornito dalla PCA si è scelto di intraprendere un differente approccio statistico, non basato sulla varianza spiegata ma sulla distanza euclidea, la CA. Lo scopo è quello di confrontare i risultati ottenuti dall'interpretazione delle due analisi, nel caso i due approcci statistici combacino la comprensione del sistema può ritenersi soddisfacente.

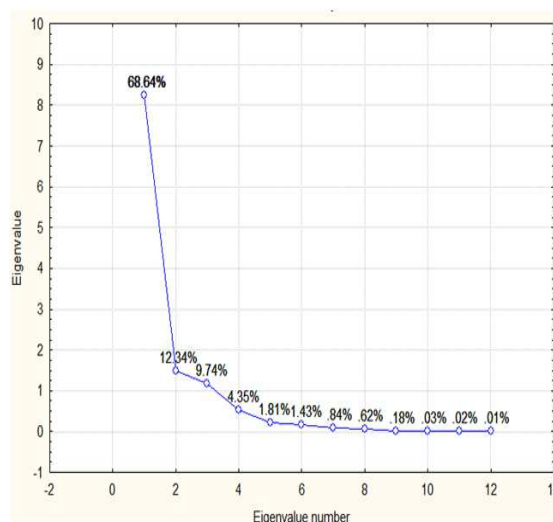
La CA è stata eseguita con l'uso del metodo di Ward il quale si differenzia dagli altri algoritmi di clustering per la scelta di raggruppamento dei dati eseguito ad ogni tappa del processo (www.REScoop.com).

### 3.1.7.1 – Analisi delle Componenti Principali

Le variabili prese in considerazione sono state quelle legate alla stabilità (pH, alcalinità a 4.3 e totale, VFA, % acido acetico, % acido butirrico, conducibilità e N-NH<sub>4</sub>), le variabili legate alle rese (GP, GPR, % H<sub>2</sub> e nel caso del Run 3 in cui è presente %CH<sub>4</sub>) e COD sul secco a rappresentare la materia organica presente nel reattore. Si fa notare che si è scelto di inserire le percentuali di acido acetico e butirrico separate invece di utilizzare il loro rapporto, presentato nel paragrafo precedente (figura 17), in quanto è stato sperimentalmente provato che la varianza spiegata dalle prime due CP è risultata superiore.



a)



b)

Figura 18 - Grafici relativi alla varianza spiegata dalle componenti principali nelle corse 2 (a) e 3 (b)

I grafici in figura 18 mostrano una varianza spiegata dalle prime due componenti principali superiore al 70% in entrambe le corse rendendo efficace l'analisi. L'utilizzo della terza CP non è stato preso in considerazione a causa della bassa varianza spiegata che porterebbe in ausilio rispetto alle prime due in relazione alla complessità interpretativa che comporterebbe. È stato ritenuto più vantaggioso utilizzare solo le prime due CP, sacrificando un 10% di varianza spiegata, e relazionare i risultati con la CA.

Di seguito, Figura 19, si riportano gli score plot che appaiono nettamente differenti tra loro.

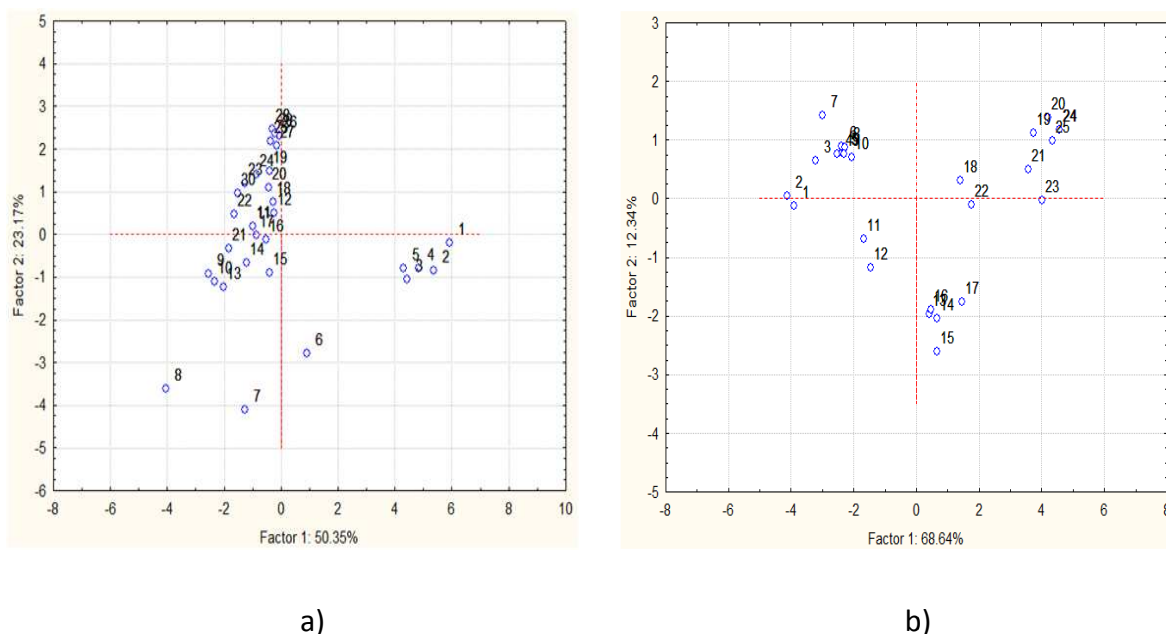


Figura 19 - Score Plot dei Run 2 (a) e 3 (b)

Da una prima analisi superficiale della figura 19 ci si rende immediatamente conto di come il Run 2, sulla destra, appaia più omogeneo e compatto mentre il Run 3 presenta degli oggetti, rappresentanti i giorni di corsa del reattore, più sparpagliati nello spazio costituito dalle CP.

La corsa 2 mette in evidenza un gruppo di oggetti, 1-5, sulla destra del grafico molto distaccato rispetto agli altri. La corsa 3 mostra un gruppo di oggetti sulla sinistra del grafico, oggetti 1-10. Considerato che è irrilevante che tali gruppi di oggetti siano posti a destra o a sinistra in quanto la posizione spaziale va vista solo come aderenza o meno ad un modello matematico, e considerato che gli oggetti presi in esame costituiscono i primi giorni di corsa del reattore, i gruppi appena evidenziati possono essere chiamati fase di start-up del reattore.

Nel Run 2 è molto marcata una progressione degli oggetti verso il centro della prima CP e solamente la seconda CP riesce a separare il gruppo identificando un cluster a coordinate (0,2) presentante oggetti molto vicini tra loro. Si noti che tali oggetti rappresentano gli ultimi giorni di corsa del reattore. Possiamo quindi definire questo gruppo di oggetti come stabilità del reattore. Un gruppo analogo è altrettanto identificabile nel Run 3, il quale presenta un gruppo di oggetti a coordinate (4,1.5).

Il gruppo di numeri restante del Run 2, che mostra una evidente progressione verso il gruppo di stabilità, può essere chiaramente interpretato come la fase di assestamento del reattore. Nel Run 3 un gruppo di questo tipo mostra un andamento meno marcato. Tuttavia è interessante porre in evidenza come i due Run propongano il medesimo andamento. Dapprima la fase di start-up, quindi una progressione verso valori negativi della seconda CP per poi muoversi verso valori positivi di questa e raggiungere i rispettivi stati di stazionarietà.

Assunto questo si è spostata l'attenzione sullo studio della disposizione delle variabili in esame, Figura 20, al fine di riscontrare similitudini e peculiarità per ampliare la conoscenza del sistema.

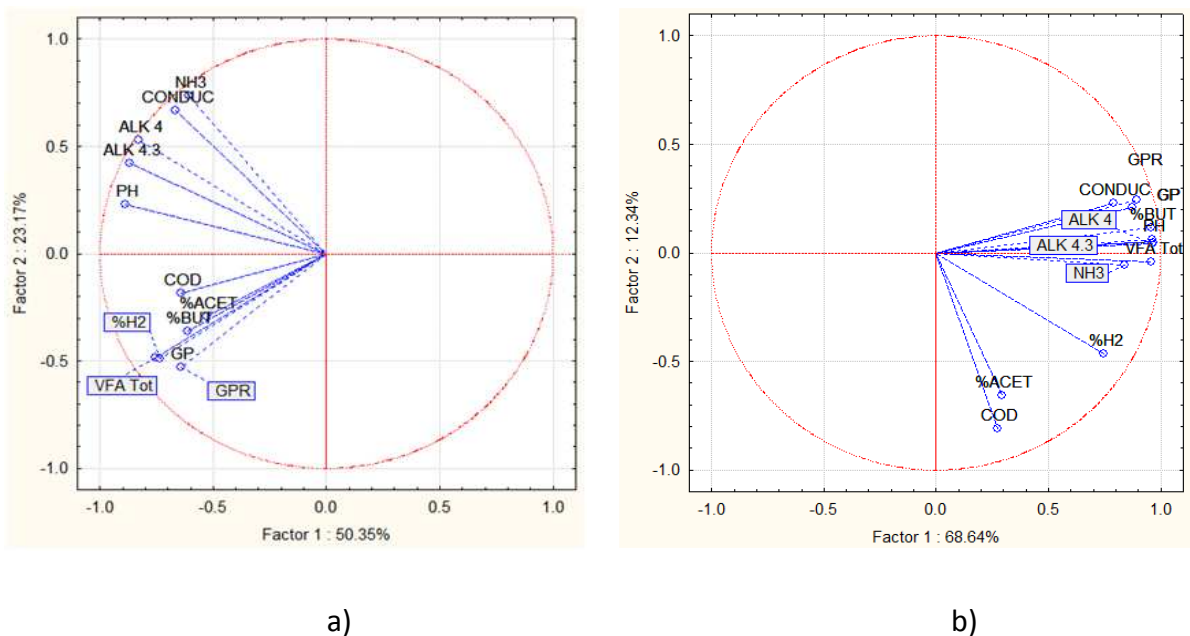


Figura 20 - Loading Plot dei Run 2 (a) e 3 (b)



I loading plot evidenziano una netta separazione in seconda CP delle variabili. Escono positive pH, le due alcalinità, la conducibilità e l'ammoniaca. Escono invece negative le variabili inerenti le rese di produzione. Interessante è la presenza, nel Run 2, di COD e VFA strettamente legate a GP e GPR ma soprattutto la variabile VFA esce sovrapposta alla percentuale di idrogeno a testimonianza della stretta correlazione derivante dalle cinetiche di reazione dei batteri idrogenogenici. Nel Run 3 questa sovrapposizione non si nota; i VFA, la GP e la GPR escono positive in stretta correlazione con i parametri di stabilità. Poiché negli score plot (figura 19) i gruppi identificati come stabilità sono rappresentati nello spazio costituito dalle CP in cui le variabili più rilevanti sono i parametri di stabilità (Figura 20), e nel Run 3 tali parametri sono accompagnati dalla presenza delle rese di produzione di gas, si può desumere che nel Run costituito dal 40% di ricircolo trattato nel feed le rese di produzione fanno parte della stabilità del sistema identificando questa come sperimentazione più rilevante in vista di un possibile scale-up.

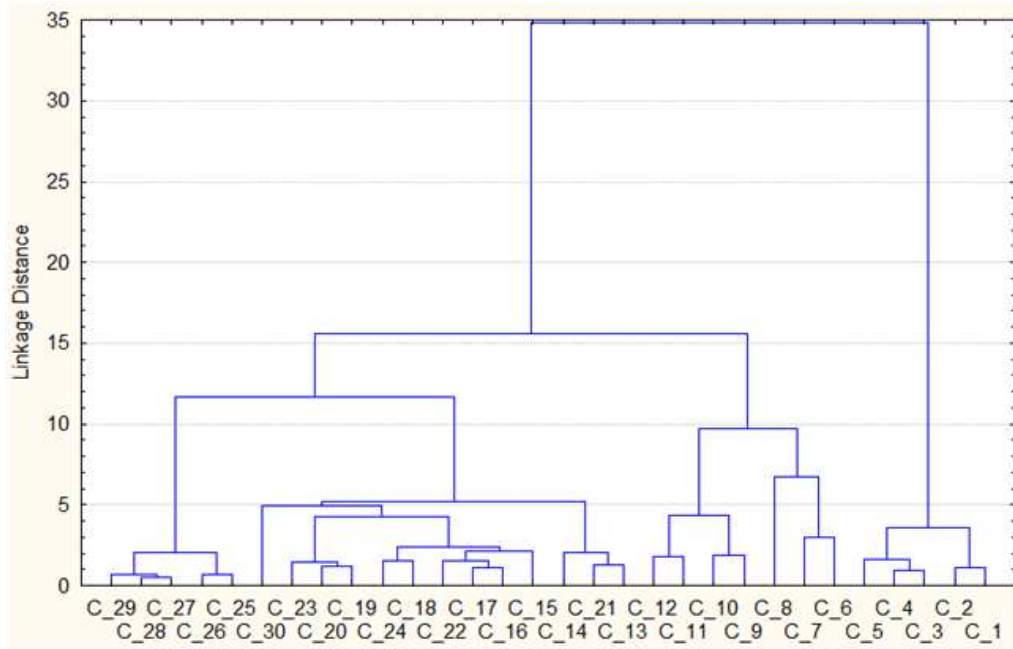
La PCA dà risalto ad una correlazione negativa tra percentuale di idrogeno, pertanto produzione di idrogeno, e  $\text{N-NH}_4^+$ . Tale correlazione, resa palese dall'analisi statistica lascia supporre un ruolo fondamentale giocato dalla concentrazione di azoto ammoniacale nella prima fase. Nelle figure 14 b e 16 b, inerenti le produzioni di  $\text{H}_2$ , si assiste ad un massimo delle produzioni oltre il quale le curve presentano un trend calante. Osservando le concentrazioni di  $\text{N-NH}_4^+$  in quei giorni in figura 13 b e 15 b si osserva che il valore si assesta poco sopra i 650 mg/L. Si desume pertanto un possibile ruolo inibente dell'ammoniaca.

Si può inoltre desumere che per il controllo di processo siano sufficienti pH, una delle due alcalinità e conducibilità oppure ammoniaca; tra le due alcalinità si suggerisce quella a 4.3 in quanto esce leggermente più pesante in prima componente principale testimoniando la sua maggiore valenza nel sistema, probabilmente in quanto meno influenzata dai VFA (Bouvier, 2002) in base a quanto già detto in precedenza.

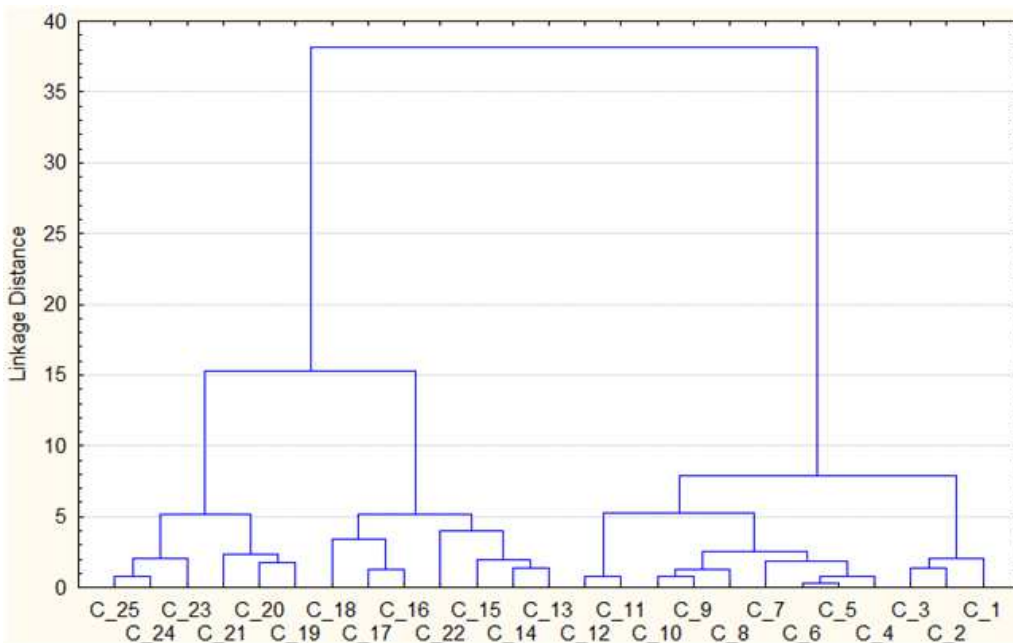
### **3.1.7.2 – Analisi dei Cluster**

Al fine di poter confrontare le due analisi statistiche, la CA è stata eseguita successivamente la PCA, per cui le variabili scelte sono le medesime e dettate dalla PCA.

In questo caso l'analisi è stata eseguita sia sulle righe che sulle colonne della matrice di partenza al fine di applicare l'algoritmo di clustering sia sugli oggetti, figura 21, che sulle variabili, figura 22.



a)



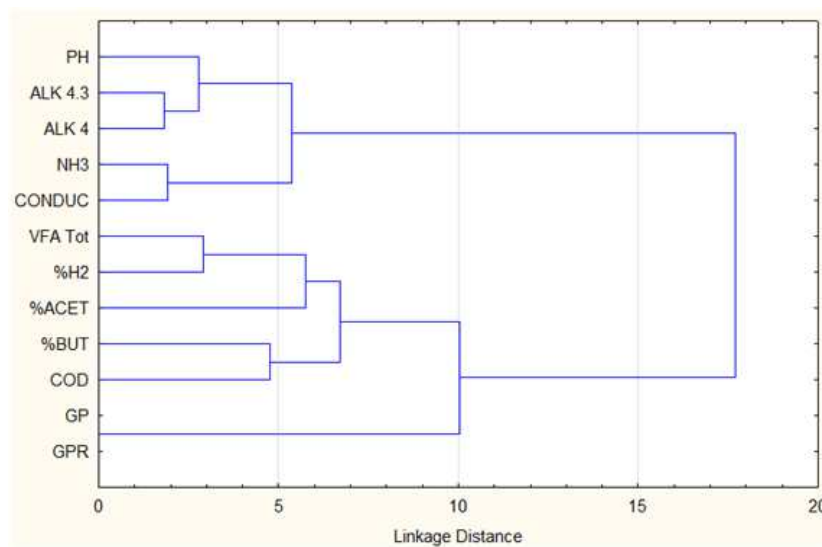
b)

Figura 21 - Analisi dei cluster eseguita sugli oggetti di Run 2 (a) e 3 (b)

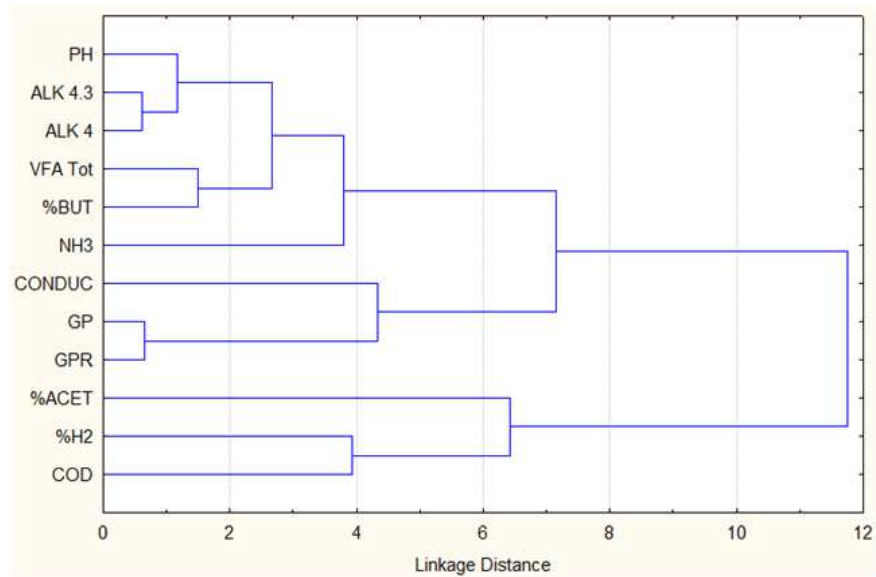
Dalla CA eseguita sugli oggetti (figura 21) è possibile fare due rapide considerazioni:

- 1 La distanza di linkage, posta in ordinata, è la medesima lasciando desumere comportamenti simili nei due Run;
- 2 I Cluster legati a start-up e stabilità, riconosciuti nella PCA, vengono riproposti anche nella CA, dalla quale sembra emergere una maggiore distinzione tra start-up e stabilità nel Run 3.

La distanza di linkage tra la stabilità e lo start-up del Run 3, a differenza del Run 2, suggerisce come il reattore si sia rapidamente adattato alle condizioni operative raggiungendo condizioni stabili e costanti in breve tempo.



a)



b)

Figura 22 - Analisi dei cluster eseguita sulle variabili di Run 2 (a) e 3 (b)

La CA eseguita sulle variabili (figura 22) rivela innanzitutto un'interessante simmetria tra i due Run con una minore distanza di linkage nel Run 3, avvalorando quanto detto sopra. Si nota un forte legame tra alcalinità, per altro senza distinzione l'una dall'altra, e pH. Conducibilità e ammoniaca si uniscono al cluster dei parametri di stabilità solo in un secondo momento nel Run 2, mentre il Run 3 appaiono ben distinte tra loro, rendendo difficile identificarle come strettamente correlate. La CA suggerisce che la conducibilità non dipende unicamente dalla concentrazione di azoto ammoniacale.

Come per la PCA, la CA separa nettamente nel Run 2 variabili legate ai parametri di stabilità da parametri legati alle rese di produzione, mentre nel Run 3 la separazione non è marcata ed interessante è anche in questo caso il legame tra parametri di stabilità e produzioni di gas a testimonianza che il processo non viene destabilizzato dalle produzioni, anzi esse fanno parte dello stato stazionario del sistema.

È possibile quindi affermare che le conclusioni emerse dalla PCA sono avvalorate dalla CA.

In conclusione, assunto che i Run mostrano simili condizioni di stabilità, si può ritenere che il quantitativo ottimale di ricircolo trattato previsto è del 40% del feed (Run 3). Questo risultato è basato unicamente sulle rese di produzione che costituiscono una variabile assai rilevante per lo

studio preposto e per un possibile futuro scale-up di processo in cui la valenza economica delle rese di produzione assumerà sempre più peso.

### ***3.2 – Sperimentazione eseguita in condizioni di codigestione FORSU-Fango attivo ispessito***

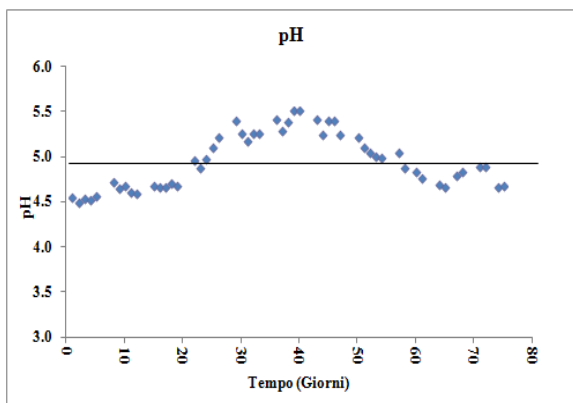
La prova prevede l'eliminazione dell'acqua di processo e l'inserimento nel feed del reattore di fango ispessito proveniente da ispessitore post sedimentatore secondario al termine della linea acque. Scopo del Run è verificare l'efficacia del sistema tampone ammoniacca-carbonati, considerato che l' $\text{N-NH}_4^+$  fornita dall'esterno del sistema deriva dal fango ispessito senza ricircolo come invece avveniva nelle corse precedenti, nel mantenere il pH a livelli idonei alla produzione di idrogeno. L'efficacia di questo sistema garantirebbe una riduzione delle spese di processo, un risparmio idrico e una riduzione dei costi di smaltimento dei fanghi secondari.

Si ricorda che durante la sperimentazione, a differenza dei Run precedenti, si è lavorato con entrambe le fasi attive per verificare gli effetti della codigestione su l'intero processo a fasi separate. La corsa di reattore presentata è durata 75 giorni, pari a 25 HRT per la prima fase e 4.5 HRT per la seconda.

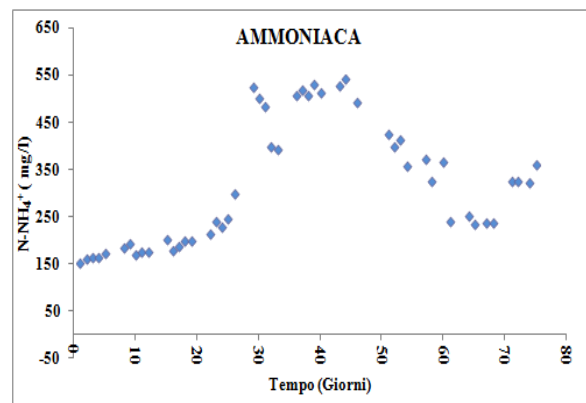
### 3.2.1 – Prima fase

L'andamento delle curve dei parametri di processo, in figura 23, evidenziano una attività significativa del reattore dopo il ventesimo giorno, periodo entro cui può ritenersi conclusa la fase di start-up.

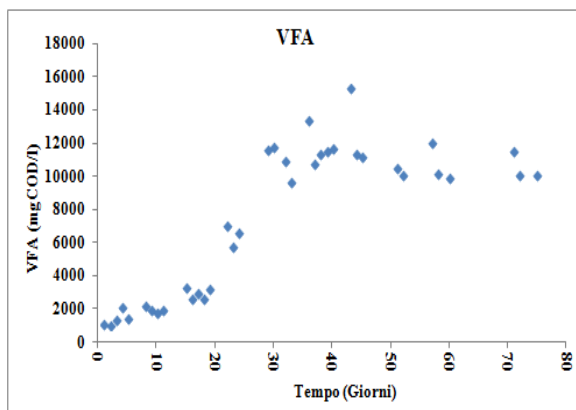
Il manifestarsi di uno start-up così lungo, corrispondente a quasi sette HRT, lascia supporre difficoltà di adattamento della materia organica oppure difficoltà nella segregazione dei carbonati (alcalinità), pertanto insufficiente concentrazione di  $N-NH_4^+$ .



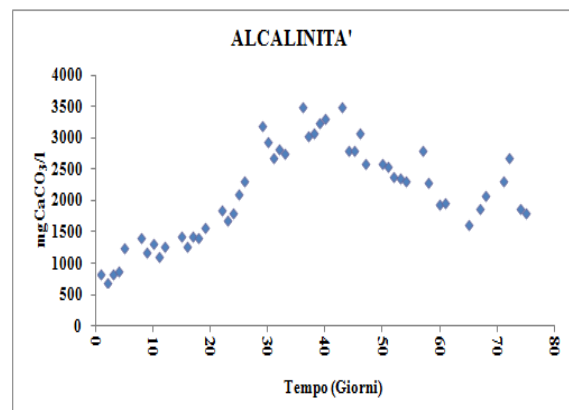
a)



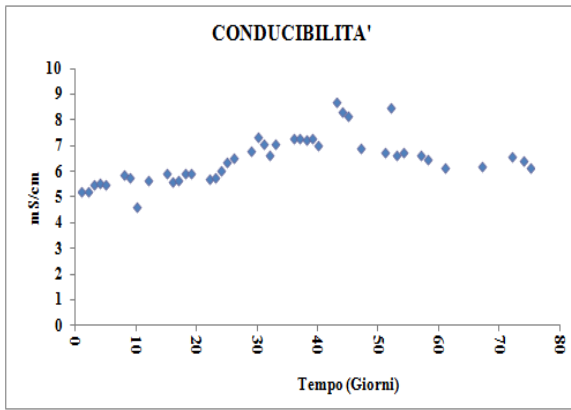
b)



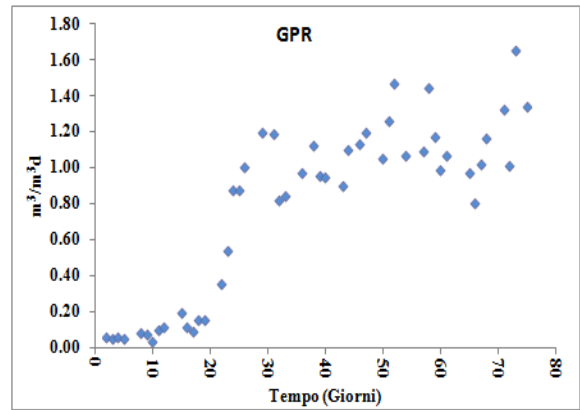
c)



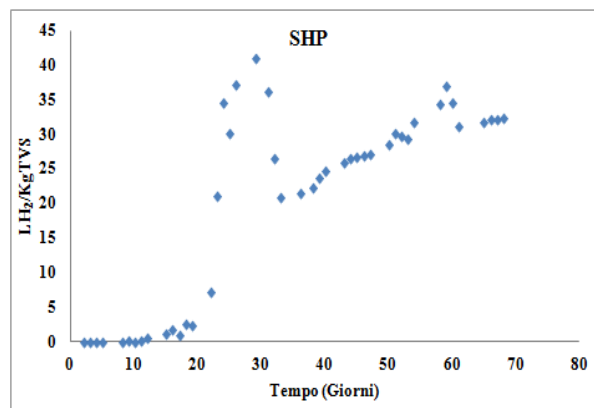
d)



e)



f)



g)

Figura 23 – Grafici inerenti parametri di stabilità e rese di produzione della prima fase nel Run 5

È riscontrabile, infatti, nel grafico dell'alcalinità un andamento crescente che subisce un rapido incremento di pendenza proprio dopo il ventesimo giorno. Questo suggerisce che nel reattore abbiano avuto inizio i processi degradativi della materia organica con produzione di ammoniaca, riscontrabile nel grafico relativo. Ciò ha innescato una reazione a catena provocando l'aumento del pH e favorendo la proliferazione di batteri idrogenici con conseguente rapido incremento dell'SHP.

Il processo si è mantenuto costante per una ventina di giorni, è possibile identificare una breve fase di start-up seguita da una prima fase stazionaria tra i giorni 25 e 45, facilmente individuabile nel grafico relativo al pH. Si fa notare che il pH raggiunge valori prossimi a quelli identificati ottimali per il reattore, 5.5, senza superarli. Nel periodo indicato si nota un aumento dei VFA che si stabilizzano sopra il grammo di COD/L favorendo una GPR abbastanza costante nel tempo.

La bassa concentrazione di  $\text{N-NH}_4^+$ , che si stabilizza sui 500 mg/L, risulta però essere insufficiente a mantenere il processo stabile. Si ritiene che l'aumento di VFA, che comporta abbassamento del pH, non sia stato controbilanciato da una sufficiente presenza di carbonati. L'abbassamento del pH ha comportato una variazione nei processi metabolici dei microrganismi provocando un calo evidente nell'SHP. Data la nota eterogenicità della Forsu si suppone che un carente apporto di azoto proveniente dal feed sia da ritenersi causa principale della carenza ioni ammonio, considerato che il fango ispessito ha conservato caratteristiche invariate nel tempo.

Valutando, infine il grafico relativo al pH, si nota una seconda fase di stabilità del reattore a valori inferiori. Si suppone che la situazione di instabilità descritta in precedenza abbia causato uno shift metabolico della biomassa che si è adattata a condizioni differenti. Dopo il netto calo dell'SHP nel cinquantesimo giorno di corsa è possibile notare una ripresa della produzione.

Poco interessante appare la curva della conducibilità che da sola non sembra rappresentare il sistema in modo particolarmente evidente. Si è ritenuto opportuno relazionare l'alcalinità totale (mgCaCO<sub>3</sub>/L) con la conducibilità (mS/cm) e inserirla in grafico con la concentrazione di ioni ammonio (Figura 24).

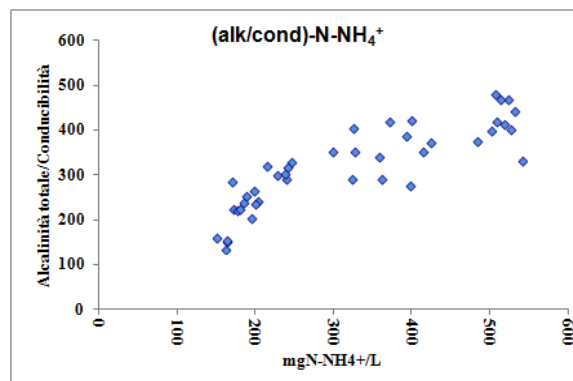


Figura 24 - Grafico considerante alcalinità totale, conducibilità e ioni ammonio

Ne è emersa una curva (figura 24) che individua una stretta correlazione tra questi parametri e viene confermata anche in condizioni di codigestione. Suggestendo l'impiego di sonde di conducibilità in linea per ricavare un algoritmo che consenta l'automazione di processo.



### 3.2.2 - Andamento del rapporto Acido Acetico – Acido Butirrico e presenza di Acido Lattico

Focalizzando l'attenzione sui VFA è stato valutato il rapporto Acido acetico / Acido Butirrico, verificato anche nei Run 2 e 3.

L'andamento del rapporto Acido Acetico / Acido Butirrico, grafico in figura 25, mette in evidenza un incremento di acido butirrico nel tempo. È interessante notare come i valori indicati siano molto simili alle prove eseguite nel Run 2 e 3 (figura 19).

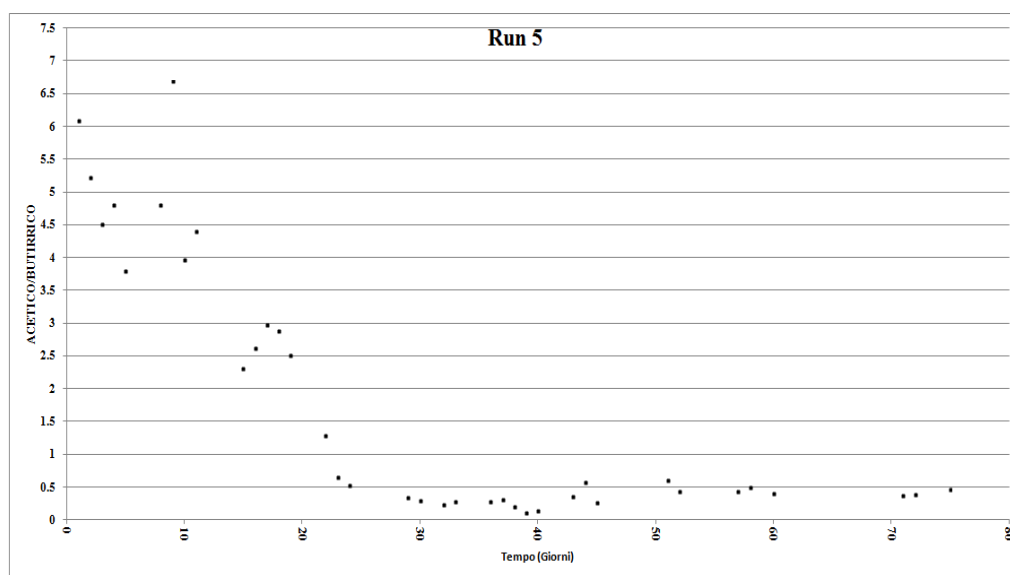


Figura 25 - Andamento del rapporto Acido Acetico / Butirrico Acido nel Run 5

Il grafico mette in luce un andamento costante nel tempo rivelando come il processo instauratosi non subisca alterazioni nel tempo ad indicare che la popolazione microbica nel reattore non modifica le proprie abitudini. Si fa presente, tuttavia, che come accade per i Run 2 e 3 i valori non raggiungono l'intervallo ottimale identificato (1-2) ma si assestano a 0.5.

In conclusione il fango risulta essere un buon sostituto all'acqua di processo e le rese di produzione sono leggermente superiori rispetto al Run 2, ma la poca stabilità del reattore implica che l'apporto di ioni ammonio dato dal fango è in grado di innescare il processo ma non lo mantiene costante, questo è evidente nel grafico del pH in figura 23 a.

Dato interessante, anche se fine a se stesso, è la presenza di acido lattico nel reattore (figura 26).

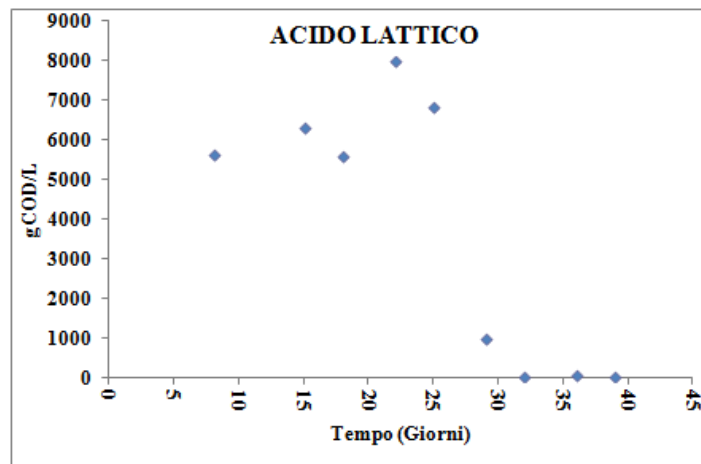


Figura 26 - Presenza di Acido Lattico nel Run 5

L'esistenza di tale composto fa supporre la presenza di batteri operanti la fermentazione lattica. Si fa notare che la scomparsa di tale composto non implica necessariamente la scomparsa dei microrganismi, si ricorda infatti che l'acido lattico può essere degradato formando acido acetico, acido propionico e anidride carbonica. Si fa notare che la caduta di acido lattico avviene in seguito all'innalzamento di pH e all'instaurarsi di condizioni di produzione di idrogeno nel reattore e aumento dei VFA (figura 23 c).

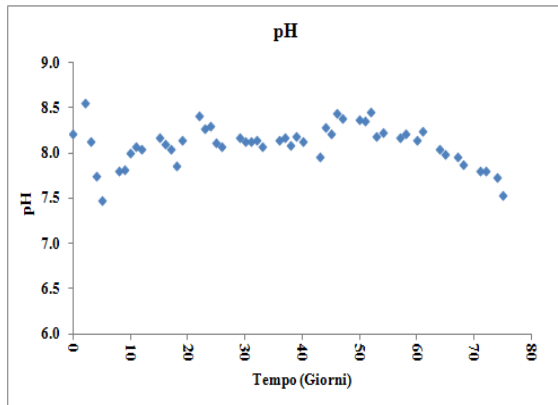
Di seguito in tabella 12 si riassumono i dati ottenuti dalla prima fase.

Tabella 12 - Riassunto dei dati inerenti al Run 5 (prima fase) in condizioni di stabilità

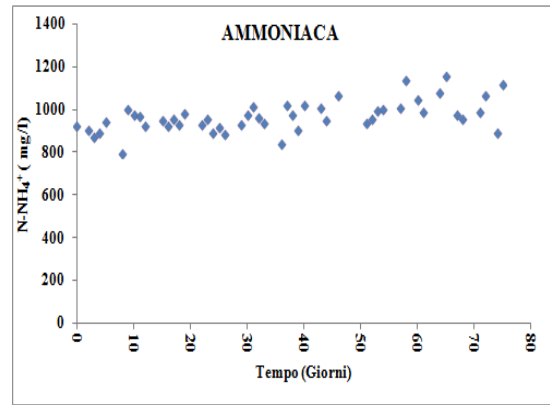
Prima fase					
		media	Dev Sdt	min	Max
TS	gTS/Kg	48.22	4.57	42.87	54.95
TVS	gTVS/Kg	37.20	3.92	32.93	43.20
pH		5.09	0.26	4.66	5.51
VFA	mgCOD/L	10822.64	1950.77	5812.00	15338.00
ALK 6	mgCaCO <sub>3</sub> /L	0.00	0.00	0.00	0.00
ALK 5.7	mgCaCO <sub>3</sub> /L	0.00	0.00	0.00	0.00
ALK 4.3	mgCaCO <sub>3</sub> /L	1820.58	523.81	935.00	2722.50
ALK 4	mgCaCO <sub>3</sub> /L	2548.46	531.61	1622.50	3520.00
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	383.75	109.08	227.70	541.39
free NH <sub>3</sub>	mgNH <sub>3</sub> /L	0.25	0.20	0.04	0.69
Conduc	mS/cm	6.98	0.74	5.79	8.72
P tot	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	10.76	0.73	9.82	11.73
N tot	mgN/gTS	31.65	3.19	25.61	35.29
COD sol	gO <sub>2</sub> /L	7.62	1.97	4.80	9.83
COD	gO <sub>2</sub> /KgTQ	42.30	2.31	39.17	44.66
GP	L/d	3.48	1.31	0.42	7.13
%H <sub>2</sub>		38.79	10.80	20.35	60.10
SGP	m <sup>3</sup> /KgTVS	0.07	0.02	0.01	0.13
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	1.08	0.22	0.54	1.65
SHP	LH <sub>2</sub> /KgTVS	27.49	7.71	14.78	42.71

### 3.2.3 – Seconda fase

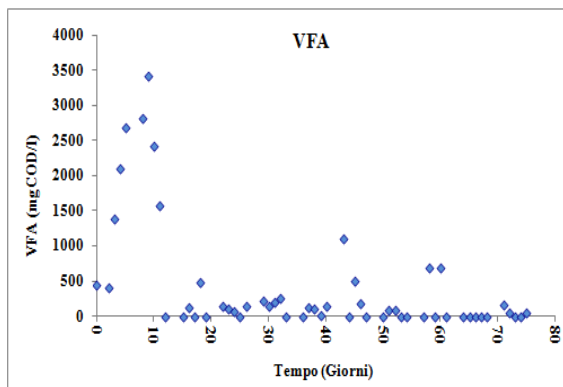
La seconda fase dopo un breve periodo di inoculo, durato dieci giorni circa, nel quale i batteri si sono adattati alla nuova alimentazione, non ha presentato problematiche evidenti legate alla sostituzione del fango all'acqua di processo, figura 27.



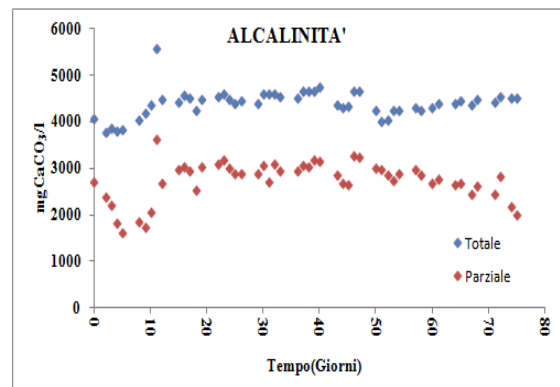
a)



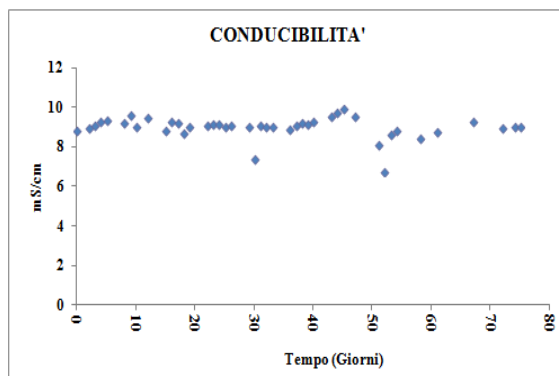
b)



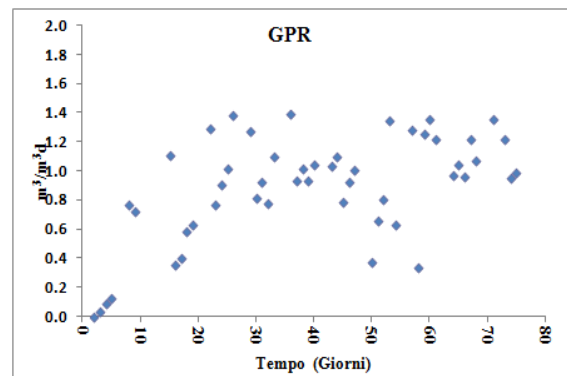
c)



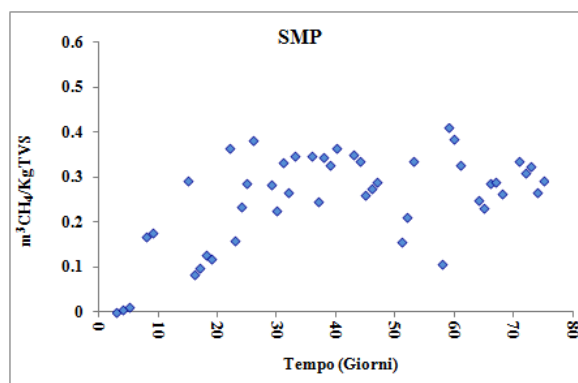
d)



e)



f)



g)

Figura 27 - Grafici inerenti parametri di stabilità e rese di produzione della seconda fase nel Run 5

È importante, invece, notare come al cinquantesimo giorno il reattore risenta dell'influenza del feed proveniente dalla prima fase. Il pH acido e probabilmente la differente composizione chimica dei composti presenti nel fango della prima fase ha influenze negative anche per la stabilità del digestore. I parametri di processo che mostrano un evidente cambiamento nel reattore sono il pH e le alcalinità.

La forbice dell'alcalinità, costituita dalle curve di alcalinità totale e alcalinità parziale, si apre verso il basso, in seguito alla pendenza negativa della curva dell'alcalinità parziale che risente maggiormente dell'abbassamento del pH, indicando una possibile instabilità del reattore e shift metabolico. La curva del pH concorda con l'interpretazione data dalle curve dell'alcalinità e continua a scendere senza stabilizzarsi fino a fine corsa.

L'instabilità di processo è evidente anche dalle rese di produzione che subiscono un brusco calo al cinquantesimo giorno, riscontrabile sia nella quantità di metano prodotta sia sul quantitativo di gas.

Poco rilevante appare la curva dell'ammoniaca, che presenta valori medi di ioni ammonio prossimi al grammo/L, e la curva della conducibilità. Anche i VFA sono poco rilevanti in quanto, come già detto, vengono degradati dai batteri metanigeni pertanto ci si aspetta di trovare concentrazioni sotto il mezzo grammoCOD/L. Il fatto che il reattore ne accumuli in fase di start-up è poco rilevante in quanto a processo avviato il valore si riduce bruscamente facendo segnare un picco nel grafico dell'SMP a testimonianza dell'avvio del processo.

Poiché il grafico dell'ammoniaca è costante, nel Run 5 è poco rilevante confrontare questo parametro con l'alcalinità e la conducibilità, come fatto per la prima fase, come è poco rilevante considerare il rapporto tra gli acidi organici volatili.

È possibile trarre alcune conclusioni sul processo definito dal Run 5.

1. Si è nuovamente verificato che il processo a fasi separate implica uno stretto legame delle due fasi tale per cui variazioni nella prima fase si ripercuotano sulla seconda;
2. Per mantenere il processo stabile nella prima fase è auspicabile che la concentrazione di ioni ammonio sia superiore a 500 mg/L;

Di seguito in tabella 13 si riassumono i dati ottenuti dalla seconda fase.

**Tabella 13 - Riassunto dei dati inerenti al Run 5 (seconda fase) in condizioni di stabilità**

Seconda fase					
		media	Dev Sdt	min	max
TS	gTS/Kg	23.08	3.36	17.47	27.90
TVS	gTVS/Kg	15.13	2.27	11.27	18.91
pH		8.23	0.14	7.97	8.47
VFA	mgCOD/L	162.65	235.94	0.00	1104.00
ALK 6	mgCaCO <sub>3</sub> /L	3004.67	172.38	2667.50	3300.00
ALK 5.7	mgCaCO <sub>3</sub> /L	3564.84	188.45	3231.25	3877.50
ALK 4.3	mgCaCO <sub>3</sub> /L	4450.22	193.33	4001.25	4702.50
ALK 4	mgCaCO <sub>3</sub> /L	4900.40	212.60	4401.18	5194.59
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	958.40	55.14	846.33	1072.30
free NH <sub>3</sub>	mgNH <sub>3</sub> /L	380.64	78.34	273.98	573.19
Conduc	mS/cm	8.99	0.73	6.77	9.93
P tot	mgP-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /gTS	18.37	0.98	16.62	19.68
N tot	mgN/gTS	31.56	1.39	30.36	33.67
COD	gO <sub>2</sub> /KgTQ	18.23	2.19	15.88	20.92
GP	L/d	4.38	1.06	1.72	6.27
%CH <sub>4</sub>		68.93	6.16	55.95	77.20
SGP	m <sup>3</sup> /KgTVS	0.41	0.10	0.15	0.62
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0.97	0.23	0.38	1.39
SMP	m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /KgTVS	0.29	0.07	0.16	0.39

### 3.2.4 – Degradazione dei Polifenoli nel Run 5

Dato di particolare rilevanza è quello relativo alla concentrazione di polifenoli nelle due fasi, figura 28.

Assodato che la concentrazione di polifenoli nel fango ispessito è inferiore ai 15 mg Acido Gallico/L, data l'elevata concentrazione rilevata nella prima fase, è possibile affermare con relativa sicurezza che la provenienza dei polifenoli sia la FORSU. Si fa notare che per tutto il periodo di monitoraggio dei polifenoli la FORSU utilizzata è sempre stata la stessa e conservata a 4 gradi in congelatore, pertanto la variazione nella concentrazione dei polifenoli riscontrata in prima fase non è imputabile ad un cambiamento di FORSU.

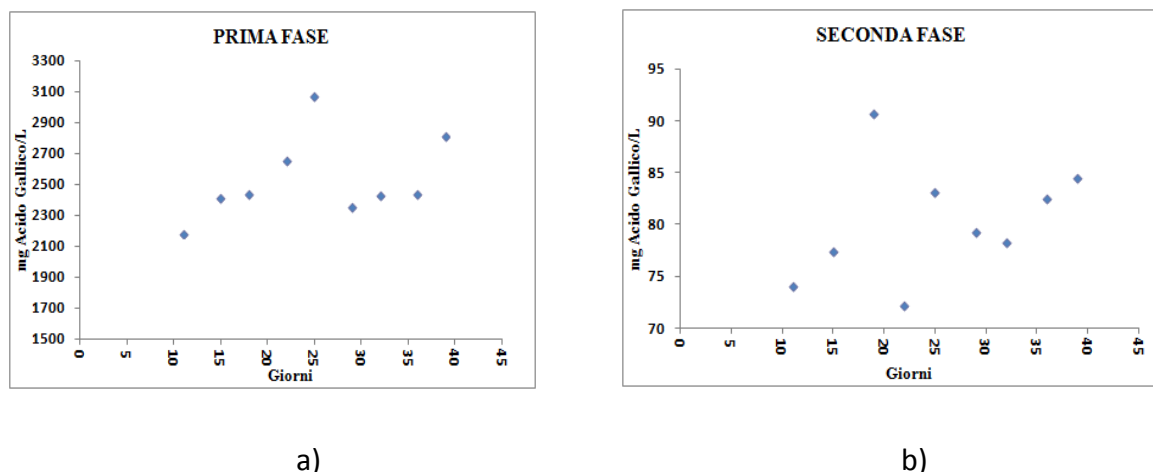


Figura 28 - Concentrazione di polifenoli sul fango di prima e seconda fase durante il Run 5

Osservando il grafico in figura 28 inerente alla prima fase è possibile distinguere due trend di crescita, uno dal decimo giorno al venticinquesimo e uno dal trentesimo al quarantesimo giorno. Si può ipotizzare che: o al venticinquesimo giorno di corsa il reattore abbia degradato i polifenoli, o questi non gli siano stati forniti. In base a quanto detto in precedenza la seconda ipotesi è da scartare, pertanto ci si focalizza sulla prima. Confrontando il Grafico in figura 28 a dei polifenoli con i Grafici in figura 23, relativi ai parametri di stabilità della prima fase, ci si rende conto che proprio in quei giorni il reattore ha iniziato ad entrare a regime. Questo suggerisce quanto affermato da Limam (Limam et al., 2012) sulla possibile degradazione dei polifenoli in condizioni termofile. Ipotesi accreditata anche dalla seconda fase, in cui ci si attendeva un progressivo aumento della concentrazione di polifenoli fino ad arrivare a concentrazioni simili alla prima fase.

Questo non si è verificato, inoltre in tutto il periodo di studio le concentrazioni di polifenoli nella seconda fase restano inferiori ai 100 mg di Acido Gallico/L. I dati ricavati sembrano suggerire possibili degradazioni dei polifenoli sia nella prima che nella seconda fase operanti in condizioni di termofilia.

### **3.2.5 – Bilanci di massa**

Il Bilancio di massa presentato (Tabella 14) evidenzia un errore rilevante su TS e TVS. È presumibile che lavorando su scala da laboratorio, pertanto operando con volumetrie piccole, l'errore commesso in fase di carico e campionamento cresce rapidamente a seguito dall'eterogeneità della matrice FORSU e delle difficoltà di campionamento e alimentazione della seconda fase a seguito della rapida sedimentazione dell'effluente della prima.

**Tabella 14 - Bilancio di massa inerente al Run 5**

<b>Run 5</b>				
	<b>IN</b>	<b>OUT</b>	<b>Δ</b>	<b>E%</b>
<b>gTS/d</b>	<b>69.60</b>	<b>84.90</b>	<b>-15.29</b>	<b>-21.97</b>
<b>gTVS/d</b>	<b>54.23</b>	<b>50.22</b>	<b>4.01</b>	<b>7.40</b>
<b>mgP-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/d</b>	<b>562.40</b>	<b>658.88</b>	<b>-96.48</b>	<b>-17.15</b>
<b>mg N/d</b>	<b>2234.89</b>	<b>2585.32</b>	<b>-350.43</b>	<b>-15.68</b>
<b>gO<sub>2</sub>/d</b>	<b>63.87</b>	<b>82.63</b>	<b>-18.76</b>	<b>-29.37</b>

Si nota, inoltre, un errore rilevante sul COD che è evidentemente da ritenersi legato alle medesime ragioni appena esposte.



### 3.2.6 – Produzione di BioHythane

Per concludere la trattazione sulla codigestione FORSU-fango attivo ispessito è doveroso fare alcune considerazioni riguardo al BioHy prodotto (tabella 15).

Tabella 15 - Produzione di BioHythane da codigestione FORSU-fango attivo ispessito

	Hythane	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
GP (L/d)	26.86	1.35	16.09	9.43
% BioHy medio	100.00	5.01	59.89	35.10
% BioHy min	100.00	2.67	48.61	48.72
% BioHy Max	100.00	7.89	67.07	25.04
% BioHy Sdt	100.00	10.00	60.00	30.00

Ricordando che la composizione standard del BioHy è una miscela di H<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,CO<sub>2</sub> in rapporto 10:60:30, si nota che la produzione giornaliera di BioHy ottenuta dalla sperimentazione assume valori soddisfacenti per quanto riguarda il metano ma ancora troppo bassi per quanto riguarda l'idrogeno. Si fa notare inoltre che i valori di idrogeno oscillano in un intervallo piuttosto ampio evidenziando la necessità di rendere il sistema maggiormente stabile. Pertanto si auspica che gli studi proseguano focalizzando l'attenzione sulla prima fase.

Va inoltre ribadito che il Run 5 ha presentato una produzione di BioHy media più che soddisfacente considerando che si tratta della prima sperimentazione finalizzata alla produzione di gas da codigestione con i suddetti substrati pertanto si presuppongono risultati più interessanti col procedere degli studi.

## 4 – Conclusioni

Le sperimentazioni hanno permesso di approfondire lo studio sulla prima fase mettendo in luce alcune importanti peculiarità sull'uso dei substrati utilizzati e dando spazio a considerazioni volte al miglioramento delle rese di produzione.

- Dai vari Run effettuati con variazione di ricircolo trattato con evaporatore, e contenente approssimativamente  $500 \text{ mg N-NH}_4^+/\text{L}$ , è emerso che il feed costituito da miscela di FORSU, acqua di processo e ricircolo al 40% del totale consente di ottenere un processo stabile con rese di produzione di idrogeno superiore agli altri Run;
- L'uso dell'evaporatore ha permesso un controllo dell'azoto ammoniacale in ingresso con rese di produzione che si assestano ad un SHP di  $20 \text{ LH}_2/\text{Kg}_{\text{TVS}}$  con una GPR di  $1.4 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$ . Purtroppo le rese non sono risultate elevate, pertanto si ritiene necessario fare un bilancio energetico ed economico di tutto il processo nel caso in cui si voglia introdurre l'evaporatore in piena scala;
- Dalle analisi statistiche condotte, confrontate con gli andamenti dei parametri di stabilità della prima fase nel Run 2 e 3, sembra emergere che la concentrazione ottimale di azoto ammoniacale che consente di massimizzare le rese di produzione si aggira in un intervallo prossimo ai  $650 \text{ mgN-NH}_4/\text{L}$ ;
- La prova eseguita in codigestione di FORSU e fango attivo ispessito ha dato esito positivo. Non solo tale processo consente di smaltire il fango eliminando l'acqua di processo ma le rese di produzione risultano superiori alle prove con sola FORSU e ricircolo. Nella prima fase l'SHP si è stabilizzata sopra i  $30\text{LH}_2/\text{Kg}_{\text{TVS}}$  con una GPR di  $1.2 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$ , nella seconda fase l'SMP è risultata essere approssimativamente di  $350\text{LCH}_4/\text{Kg}_{\text{TVS}}$  con una GPR di  $1.2 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{d}$  da cui si è ottenuta una miscela di BioHy media composta da 5 % $\text{H}_2$ , 35 % $\text{CO}_2$  e 60%  $\text{CH}_4$ . Si evidenzia pertanto la necessità di migliorare la produzione di idrogeno di un 5% per ottenere il rapporto ottimale 10 % $\text{H}_2$ , 30 % $\text{CO}_2$  e 60%  $\text{CH}_4$ ;
- Si ritiene necessario una prova di codigestione su scala pilota al fine di monitorare con maggiore costanza il comportamento della seconda fase che mostra segni di instabilità probabilmente a seguito di uno shift metabolico, indicato principalmente dall'apertura della forbice dell'alcalinità;

- Dal monitoraggio dei polifenoli si evince che in condizioni termofile non si notano accumuli nel reattore suggerendo che, come evidenziato da Limam et al. (2012), la degradazione di tali composti potrebbe essere istantanea.

Pertanto, nell'ottica di un possibile scale-up dai dati raccolti si suggerisce di focalizzare l'attenzione sulla codigestione accantonando l'uso dell'evaporatore e valutando di aumentare le rese con l'introduzione di un ricircolo per alzare di qualche punto il pH della prima fase. Nel complesso la codigestione consente di avere costi inferiori dal punto di vista processuale e un'ulteriore riduzione dei costi derivante dallo smaltimento dei fanghi ispessiti con rese di produzione soddisfacenti e tali da poter essere utilizzate per la produzione di energia termoelettrica.

## **Bibliografia**

Antonopolou G., Gavala H.N., Skiadas I.V., Angelopoulos K., Lyberatos G., 2008. *"Biofuel generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of remaining biomass"*. Bioresources Technology, 99.

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.

Balat H., Kirtay E. (2010). *"Hydrogen from biomass e Present scenario and future prospects"*. International Journal of Hydrogen Energy, 35.

Bauer C.G., Forest T.W., 2001. *"Effect of hydrogen addition on the performance of methane-fueled vehicles. Part I: effect on S.I. engine performance"*. International Journal of Hydrogen Energy, 26.

Bolzonella D., Fatone F., Pavan P., Cecchi F. (2005) *"Anaerobic fermentation of municipal solid waste for the production of soluble organic compounds"* Industrial & Engineering Chemistry Research, 44.

Bouvier J.C., Steyer J.P., Delgenes. J.P. (2002) *"On-line titrimetric sensor for the control of VFA and/or alkalinity in anaerobic digestion processes treating industrial"*. Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement, Institut National de la Recherche Agronomique.

Cavinato, C., Bolzonella, D., Fatone, F., Cecchi, F., Pavan, P., 2011. *"Optimization of two-phase thermophilic anaerobic digestion of biowaste for hydrogen and methane production through reject water recirculation"*. Bioresourch Technology, 102.

Cecchi F., Battistoni P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L., 2005. *"Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue."* APAT – Manuali e linee guida, 13.

Cecchi F., Mata-Alvarez J., Pavan P., Vallini G., De Poli F., 1992. *"Seasonal effect on anaerobic digestion of the source sorted organic fraction of municipal solid waste"*. Waste Management & Research, 10.

Cecchi F., Pavan P., 2004. *Metodo di pretrattamento a bassa potenza specifica della frazione organica di rifiuto solido urbano finalizzato al processo di codigestione ee/o all'ottimizzazione delle fasi di denitrificazione e defosfatazione biologica*. BREVETTO NUM. rn2004a000038 (Brevetto)

Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S., 2008. *"Inhibition of anaerobic digestion process: A review"*. *Bioresource Technology*, 99.

Chin H.L., Chen Z.S., Chou C.P., 2003. *"Fedbatch operation using Clostridium acetobutylicum suspension culture as biocatalyst for enhancing hydrogen production."* *Biotechnology Progress*, 19.

Chu CF, Li YY, Xu KQ, Ebie Y, Inamori Y, Kong HN. *"A pH-temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste"*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33.

Chong M.L., Sabaratnam V., Shirai Y., Hassan M.A., 2009. *"Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation"* *International Journal of Hydrogen Energy*, 34.

Cooney M., Maynard N., Cannizzaro C., Benemann J., 2007. *"Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen–methane mixtures"*. *Bioresource Technology*, 98.

D. Lgs. 152/2006 art. 183, co. 1, lett. O

D. Lgs. 296/2006

Das, L.M., Gulati, R., Gupta, P.K., 2000. *"A comparative evaluation of the performance characteristics of a spark ignition engine using hydrogen and compressed natural gas as alternative fuels"*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25.

Giampieri R., Nigliaccio G., Salgò C., 2007. *"Studio sull'utilizzo della miscela idrogeno/gas naturale (idrometano) come carburante, per l'alimentazione di autobus circolanti in ambito urbano, nei comuni capoluogo di provincia nella regione Emilia-Romagna"*. ERG – laboratorio energia. ENEA.

Gomez X., Moran A., Cuetos M.J., Sanchez M.E., 2006. *"The production of hydrogen by dark fermentation of municipal solid wastes and slaughterhouse waste: A two-phase process"*. *Journal of Power Sources*, 157.

Hilton, B.L., Oleszkiewicz, J.A., 1988. *"Sulphide-induced inhibition of anaerobic digestion"*. Journal Environmental Engineering, 114.

Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Hussy I., 2002. *"Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation"*. International Journal of Hydrogen Energy, 27.

Hawkes F.R., Hussy I., Kyazze G., Dinsdale R., Hawkes D.L., 2007. *"Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress"*. International Journal of Hydrogen Energy, 32.

Iacovidou E., Ohandja D.-G., Voulvoulis N., 2012. *"Food waste co-digestion with sewage sludge e Realising its potential in the UK"*. Journal of Environmental Management, 112.

Jenkins S.R., Morgan J.M., sawyer C.L. (1983) *"Measuring anaerobic sludge digestion and growth by simple alkalimetric titration"*. Journal (Water Pollution Control Federation), 55.

Kayhanian M., 1999. *"Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions"*. Environmental Technology, 20.

Kelleher B.P., Leahy J.J., Henihan A.M., O'Dwyer T.F., Sutton D., Leahy M.J., 2000. *"Advances in poultry litter disposal technology – a review"*. Bioresource Technology, 83.

Kim S.-H., Sun-Kee Han S.-K., Shin H.-S., 2004. *"Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge"*. International Journal of Hydrogen Energy, 29.

Kobayashi T., Xu K.-Q., Li Y.-Y., Inamori Y., 2012. *"Effect of sludge recirculation on characteristics of hydrogen production in a two-stage hydrogenemethane fermentation process treating food wastes"*. International Journal of Hydrogen Energy, 37.

Koster I.W., Rinzema A., De Vegt A.L., Lettinga G., 1986. *"Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH levels"*. Water Research, 20.

Kyazze, G., Dinsdale, R., Guwy, A.J., Hawkes, F.R., Premier, G.C., Hawkes, D.L., 2007. *"Performance characteristics of a two-stage dark fermentative system producing hydrogen and methane continuously"*. Biotechnology Bioengineering, 97.

Lafitte-Trouqué S., Forster C.F., 2002. "The use of ultrasound and  $\gamma$ -irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures". *Bioresource Technology*, 84.

Lay J., Lee Y.-J., Noike T., 1999. "Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste". *Water Research*, 33.

Lee D.Y., Ebie Y., Xu K.Q., Li Y.Y., Inamori Y., 2010. "Continuous H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge". *Bioresource Technology*, 101.

Leven 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.

Limam L., Mezni M., Guenne A., Madigou C., Driss M.R., Bouchez T., Mazéas L., 2012. "Evaluation of biodegradability of phenol and bisphenol A during mesophilic and termophilic municipal solid waste anaerobic digestion using <sup>13</sup>C-labeled contaminants." *Chemosphere*, (art. in press available on line) <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.019>.

Liu D., Liu D., Zeng R.J., Angelidaki I., 2006. "Hydrogen and methane production from household solid waste in the two stage fermentation process". *Water Research*, 40.

Liu Z., Chong Z., Lu Y., Wu X., Wang L., Wang L., Han B., Xin X.-H., 2012. "States and challenges for high-value biohythane production from waste biomass by dark fermentation technology". *Bioresource Technology*, (art. in press available on line) <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.027>.

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

Mata-Alvarez J., Dosta J., Macé S., Astals S., 2011. "Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling". *Critical Reviews. Biotechnology*, 31.

Mathews J., Wang G., 2009. "Metabolic pathway engineering for enhanced biohydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, 34.

McCarthy Perry L., 1964. "Anaerobic waste water treatment fundamentals - Part 2. Environment requirements and control". Publ. Wks, 95.

Okamoto M., Miyahara T., Mizuno O., Noike T., 2000. "*Biological hydrogen potencial of materials characterisyc of the organic fraction of municipal solid wastes*", Water Science and Technology Vol 41.

Pizzi G., 2008. "*La natura che ci resta, vivere l'ecologia del proprio ambiente*". Edizioni Del Noce.

Porpatham E., Ramesh A., Nagalingam B., 2007. "*Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine*". International Journal of Hydrogen Energy, 32.

Postgate J.R., 1984. "*The Sulfate-Reducing Bacteria*". Cambridge University Press, Cambridge, England.

Reale F., Stolica R., Gaeta M., Ferri M., M. Sarnataro, Vitale V. (2009) "*Analisi e stima quantitativa della potenzialità di produzione energetica da biomassa digeribile a livello regionale. Studio e sviluppo di un modello per unità energetiche*". ENEA, Report RSE/182.

Reith J.H., Wijffels R.H., Barten H., 2003. "*Bio-methane & Bio-hydrogen, Status and perspectives of biological methane and hydrogen production*". Dutch Biological Hydrogen Foundation.

Ripley L.E., Boyle W.C., Converse J.C. (1986) "*Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes*". Journal (Water Pollution Control Federation), 58.

Schievano A., Tenca A., Scaglia B., Merlino G., Rizzi A., Daffonchio D., Oberti R., Adani F., 2012. "*Two-stage vs Single-stage thermophilic anaerobi digestion: Comparison of Energy production and biodegradation effcicies*". Environmental Science & Tecnology, 46.

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



Sosnowski P., Klepacz-Smolka A., Kaczorek K., Ledakowicz S., 2008. *“Kinetic investigations of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes”*. Bioresource Technology, 99.

Sosnowski P., Wieczorek A., Ledakowicz S., 2003. *“Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes”*. Advances in Environmental Research, 7.

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

Tenca A., Schievano A., Perazzolo F., Adani F., Oberti R., 2011. *“Biohydrogen from thermophilic co-fermentation of swine manure with fruit and vegetable waste: Maximizing stable production without pH control”*. Bioresource Technology, 102.

Tilche, A., Malaspina, F., 1998. *“Biogas production in Europe”*. Paper presented at the 10th European Conference Biomass for Energy and Industry, Wurzburg, Germany.

Valdez – Vazquez I., Poggi-Varaldo H.M. 2009. *“Hydrogen production by fermentative consortia”*. Renewable and sustainable energy Reviews, 13.

Valdez – Vazquez I., Rìos – Leal E., Esparza – García F., Cecchi F., Poggi – Varaldo H.M., 2005. *“Semi – continuous solid substrate anaerobic reactors for H<sub>2</sub> production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime.”* International Journal of Hydrogen Energy, 30.

Wang X., Zhao Y.C., 2009. *“A bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process.”* International Journal of Hydrogen Energy, 43.

Zeeman G., Wiegant W.M., Koster-Treffers M.E., Lettinga G., 1985. *“The influence of the total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure”*. Agricultural Wastes, 14.

Zhu H., Stadnyk A., Bèland M., Seto P., 2008. *“Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process”*. Bioresource Technology, 99.

## ***Sitografia***

[http://www.rescoop.com/multivariata/AnalisiCluster.htm#\\_Toc73264462](http://www.rescoop.com/multivariata/AnalisiCluster.htm#_Toc73264462)

<http://www.environment-agency.gov.uk/business/sectors/32601.aspx>

## ***Ringraziamenti***

Innanzitutto vorrei ringraziare i miei genitori, Roberto e Mercedes, che hanno reso possibile questo giorno, il mio percorso di studi e la mia crescita personale, sopportandomi con infinita pazienza nei momenti più duri e stappando con me qualche birra trappista la sera.

Vorrei ringraziare Cristina che mi ha sopportato, aiutato e supportato con pazienza infinita guidandomi in quasi un anno di percorso. Con Cristina ringrazio anche Cinzia, il cui sorriso in laboratorio non mi ha mai abbandonato, Nicola, che ha saputo stimolare la mia mente costantemente, Marco, con cui ogni discussione sfociava sempre in un nuovo spunto, e Paolino, senza la cui arte e sapienza non avrei saputo come risolvere i mille problemi insorti. Un grazie particolare al prof. Paolo Pavan la cui presenza e supervisione costante si sanno alternare a ilarità costruttiva in un connubio quasi perfetto che mantiene unito il gruppo di lavoro.

Vorrei ricordare e ringraziare i miei compagni di laboratorio, Federico F. e Federico M. e Federica, con i quali ho condiviso dubbi, esperienze e pareri (e la difficoltà di comunicare in laboratorio visti i loro nomi).

Un grazie a Lisa, che mi sopporta e mi sostiene sempre aiutandomi e infondendo in me una fiducia incrollabile. Con Lisa colgo l'occasione per ringraziare anche Angelo, Gabriella e Silvia per la costante vicinanza e supporto morale e psicologico.

Un grazie ai miei amici che mi hanno strappato da casa per una birra almeno il sabato sera: Andrea, Alessandra, Marco, Paola, Annalisa, Mattia.

Ringrazio Gianni, Luigi, Patrizio, Fabrizio e tutti gli amici di Legambiente Riviera del Brenta per avermi fatto restare con i piedi per terra senza dimenticare mai quanto le cose più semplici siano le più belle.

Ultima, ma non certo per importanza, ringrazio mia nonna Eugenia per avermi cresciuto e a cui devo veramente tanto, basta pensare solo al fatto che se conosco le tabelline è merito suo.

A tutti voi, un grazie sincero e di cuore. Mi sento fortunato ad avervi incontrato.