POLITECNICO DI TORINO



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Tesi di Laurea Magistrale

Valutazione della fattibilità della digestione anaerobica di fanghi di depurazione in presenza di biochar

Relatrice Prof. Silvia Fiore **Candidata** Francesca Cillerai

30 Marzo 2021

RINGRAZIAMENTI

Vorrei dedicare questo spazio a chi, con dedizione e pazienza, ha contribuito alla realizzazione di questo elaborato. Ringrazio infinitamente la mia famiglia, senza i loro insegnamenti e senza il loro supporto, non avrei raggiunto questo importante traguardo.

Grazie ai miei coinquilini e a tutti i miei colleghi di corso, per avermi sempre incoraggiato fin dall'inizio del percorso universitario, per i bei momenti ma anche per le lacrime versate assieme. Infine, dedico questa tesi a me stessa, ai miei sacrifici e alla mia tenacia che mi hanno permesso di non mollare mai e di arrivare fin qui.

RIASSUNTO

La gestione dei fanghi di depurazione può rappresentare fino al 50 % dei costi operativi in un impianto di trattamento delle acque reflue (WWTP). È stato stimato che la produzione di fanghi di depurazione sia in progressivo aumento a causa dei limiti sempre più restrittivi sulla rimozione degli inquinanti, e in particolare dei nutrienti. Tra le diverse strategie di gestione dei fanghi, la digestione anaerobica (DA) è una delle tecnologie più promettenti, in quanto garantisce la riduzione del volume totale di fango da smaltire e assicura la produzione di biogas, consentendo il recupero di energia. Una buona produzione di biogas è in grado di autosostenere il processo di DA e, eventualmente, garantire un surplus di energia per sopperire alle esigenze energetiche dell'impianto. Negli ultimi anni è stato indagato l'utilizzo del biochar (BC) come additivo nei processi di DA. Esso è il residuo solido carbonioso del trattamento termochimico (ad es. pirolisi) di biomasse. Diverse condizioni di pirolisi e di attivazione influenzano le caratteristiche fisico-chimiche del BC, mentre l'origine della biomassa determina la presenza di specifici gruppi funzionali. Il BC può essere aggiunto in un reattore di DA per aiutare a stabilizzare il processo, evitare l'accumulo di sostanze inibenti (acidi volatili, ammoniaca), favorire l'adesione e la crescita dei consorzi metanigeni ed incrementare la ritenzione di nutrienti, portando così a rese maggiori di biogas e metano. Il BC rappresenta quindi il collegamento chiave tra pirolisi e DA. Questa tesi, svolta nel laboratorio Circular Economy al DIATI, ha studiato l'effetto dell'aggiunta di 7 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto (miscela di primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C) e con alimentazione batch. Sono state svolte due serie di prove, che si differenziano per substrato (fango misto) e inoculo (raccolti in momenti differenti presso il medesimo impianto di depurazione acque reflue). In entrambe le serie di prove sono stati gestiti per ciascun biochar 3 reattori per la misura della produzione di biogas e 3 reattori per la misura della produzione di metano; infine sono stati gestiti 3+3 reattori "controllo" (fango misto e inoculo in assenza di BC) e 3+3 reattori "bianco" (contenenti solo inoculo), per un totale di 48 reattori nella prima serie di prove e 18 nella seconda. I sette tipi di BC esaminati derivano dalla pirolisi a 550 °C di tre differenti biomasse: lolla di riso (RH550), fanghi di depurazione delle acque reflue (SS550), legno tenero (SW550); gli stessi BCs sono stati successivamente sottoposti ad attivazione fisica a 900 °C con biossido di carbonio, ottenendo i materiali RHA550, SSA550, SWA550; infine è stato considerato un settimo BC, sottoposto ad attivazione fisica a 850 °C con vapore acqueo, derivante dalla pirolisi a 450 °C di digestato agroindustriale (SFA450). L'attività sperimentale ha previsto il monitoraggio dei seguenti parametri: produzione specifica di biogas (SBP) e di metano (SMP), pH, solidi totali (TS), solidi volatili (VS), ione ammonio (N-NH₄⁺), domanda chimica di ossigeno (COD) totale e solubile e acidi organici volatili (VFAs). Le prestazioni e le cinetiche delle prove di digestione anaerobica sono state valutate mediante l'applicazione ai dati sperimentali di produzione cumulata di metano del modello di Gompertz modificato. Infine, è stata indagata la significatività dei risultati attraverso il test t di Student ed è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA). La caratterizzazione dei BCs ha evidenziato un notevole incremento della superficie specifica (SSA) in seguito all'attivazione fisica con CO₂; i valori elevati di SSA e di porosità di RHA550 e SWA550 corrispondono a maggiori rimozioni di VS e COD solubile durante il processo di DA. L'effetto dei diversi BCs sulle concentrazioni di N-NH4+ pre e post DA è stato investigato,

misurando concentrazioni finali maggiori rispetto a quelle iniziali, comprese nell'intervallo 495-655 mg L⁻¹, coerentemente con i valori di pH misurati (7.0-7.4). Quasi tutti i BCs testati, ad esclusione di RH550 e SW550, hanno garantito concentrazioni finali di VFAs minori rispetto al controllo. Mediamente, l'attivazione del BC ha aiutato a contrastare l'accumulo di VFAs garantendo una concentrazione media finale inferiore del 30 % rispetto a quella del controllo. Per quanto riguarda la produzione di biogas, i reattori contenenti SW550 sono stati i più produttivi, raggiungendo 0.261 Nm³/kgVS dopo 28 giorni, incrementando del 30% la produzione di biogas rispetto al controllo. Tutti i digestori addizionati di BC hanno portato ad una produzione di biogas più elevata rispetto al fango grezzo nella sequenza: RHA550 (+ 17%) > SWA550 (+15%) > SS550 (+11%) > SSA550 (+4%) > RH550 (+2%). L'attivazione dei BC ha complessivamente portato a produzioni di biogas maggiori. In questo studio, SSA550 e SW550 hanno incrementato la produzione specifica di metano del 22% rispetto al controllo. SS550 ha garantito un incremento dell'8% mentre RHA550 ha aumentato la produzione del 2%. Al contrario, RH550 e SWA550 hanno inibito la SMP. La seconda prova, che aveva lo scopo di valutare gli effetti di SFA450 ed è stata svolta su differenti campioni di fango misto e di inoculo rispetto alla prima serie di prove, ha portato a SBP e SMP molto maggiori, raggiungendo 0.470 Nm³ kgVS⁻¹e 0.340 Nm³ kgVS-1rispettivamente. Questo comportamento è attribuibile al maggiore contenuto di sostanza organica biodegradabile del substrato in questione. Durante questa prova, l'aggiunta del BC non ha avuto alcun effetto sulle produzioni di biogas e metano rispetto al controllo. I risultati hanno inoltre dimostrato che SSA550 ha migliorato la qualità del biogas prodotto, assicurando un contenuto di metano dell'88%. Le curve di produzione del metano hanno denotato che la maggior parte dei BCs analizzati ha aumentato il potenziale massimo di metano del fango misto. Dall' applicazione del modello di Gompertz modificato sono stati ricavati i valori di R_{max} , che descrive la velocità di produzione massima del metano (Nm³ kgVS⁻¹ d⁻¹) e la lag phase λ . R_{max} risulta in generale maggiore per il controllo, ad esclusione solo di SW550, che ha aumentato R_{max} del 26 %. Un valore nullo della lag phase, riscontrato per tutti i BC, indica che i microrganismi non hanno necessitato di periodi di adattamento. I risultati sperimentali hanno inoltre permesso di calcolare, dalla differenza tra i valori relativi ai digestori addizionati di BC e il controllo, l'adsorbimento della CO₂ (mmol gBC-1); SSA550 è stato l'unico a manifestare una capacità di adsorbimento della CO₂ positiva (0.79), coerente con i dati di letteratura. Infine, dalla PCA, è stato possibile affermare che la produzione specifica di metano è correlata positivamente ai rapporti O:C e H:C, alla dimensione dei pori dei BC, al contenuto di ceneri e alla conducibilità elettrica. Al contrario SMP non sembrava essere influenzata dalla SSA e dal volume dei pori dei BC, che sono risultati essere positivamente correlati alla produzione di biogas e alla rimozione di VS e sCOD.

In conclusione, i risultati di questa tesi hanno dimostrato che gli effetti sulla DA del BC dipendono dalle sue proprietà fisico-chimiche e che la corretta selezione del BC è fondamentale per facilitare l'aumento della produzione di biogas e metano, alleviare l'accumulo di acidi grassi ed altre sostanze inibitorie garantendo la stabilità del processo. Nel complesso, l'attivazione dei BC ne ha migliorato le prestazioni rispetto alla DA, ma ciascuna situazione sperimentale è da valutare attentamente per determinare quale BC abbia le caratteristiche fisico-chimiche adeguate.

Indice

1. Introduzione	1
2. Stato dell'arte	3
2.1 La digestione anaerobica	3
2.1.1 Parametri del reattore e di stabilità del processo	3
2.1.2 Cinetiche di reazione	4
2.1.3 Possibili configurazioni	5
2.1.4 Tossicità dell'ambiente di crescita	5
2.1.5 Produzione e gestione del biogas	7
2.2 Gestione dei fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue	8
2.2.1 Definizione, caratteristiche e origine	8
2.2.2 Opzioni di trattamento 1	0
2.2.3 Possibili strategie di smaltimento 1	2
2.2.4 Trattamento e Smaltimento dei fanghi di depurazione in Europa 1	3
2.3 Il ruolo del biochar come additivo per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione 1	6
2.3.1 Materie prime 1	9
2.3.2 Modalità di produzione 1	9
2.3.3 Attivazione del biochar	20
2.3.4 Caratteristiche fisico-chimiche	21
2.3.5 Capacità tampone ed alcalinità 2	21
2.3.6 Adsorbimento di sostanze inibenti	22
2.3.7 Immobilizzazione e acclimatazione dei microrganismi	23
2.3.8 Promozione di metabolismi sintropici	23
2.3.9 Effetti del biochar sulla qualità del digestato 2	24
2.3.10 Biogas upgrading	24
3. Materiali e Metodi	27
Prova 1 2	27
3.1 Composizione dei reattori	27
3.1.1 Origine del substrato (S) 2	28
3.1.2 Origine dell'inoculo (I)	28
3.1.3 Origine e caratteristiche dei campioni di Biochar	29
3.2 Test di digestione anaerobica con alimentazione batch	31
3.2.1 Setup delle prove	31
3.2.2 Operazioni straordinarie sui reattori	35
3.2.3 Termine della prova	35
Prova 2	36
3.3 Composizione dei reattori	36
3.3.1 Origine del substrato (S)	36

3.3.2 Origine dell'inoculo (I)	
3.3.3 Origine e caratteristiche del campione di Biochar	
3.4 Test di digestione anaerobica con alimentazione batch	
3.4.1 Setup delle prove	
3.5 Procedure Analitiche	
3.5.1 Solidi Totali e Solidi Volatili	
3.5.2 pH	
3.5.3 COD totale e solubile	
3.5.4 N-NH4 ⁺	
3.5.5 Acidi organici	
3.6 Analisi dei dati	
3.6.1 Modellazione con l'equazione di Gompertz modificata	
3.6.2 Test t di student	
3.6.3 Analisi delle componenti principali (PCA)	
4.Risultati e Discussione	
4.1 Caratterizzazione	
4.1.1 Substrato	
4.1.2 Inoculo	
4.1.3 Biochar	
4.2 Test di Digestione Anaerobica con alimentazione batch	
4.2.1 Rimozione di Solidi	
4.2.2 pH	
4.2.3 Rimozione di COD	
4.2.4 N-NH4 ⁺	
4.2.5 VFAs	
4.2.6 Produzione di biogas	59
4.2.7 Produzione di metano	
4.3 Analisi cinetiche	
4.4 Capacità di adsorbimento della CO ₂	
4.5 Analisi delle componenti principali (PCA)	69
5. Conclusioni	
Bibliografia	

Lista delle abbreviazioni

BC	Biochar
BOD5	Fabbisogno Biologico di Ossigeno
CF	Commissione Furonea
CEC	Capacità di Scambio Cationico
CEP	Catalogo Europeo dei Difiuti
CEU	Cargialia dall'Uniona Europea
	Draduzione Combinete di Calere ed Elettricità
COP	Produzione Combinata di Calore ed Elettricità
CODDAD	Domanda Chimica di Ossigeno
CORDAR	Consorzio per la Raccolta e la Depurazione delle Acque Reflue
	Controllo
DA	Digestione Anaerobica
DIET	Trasterimento di Elettroni Interspecie Diretto
EC	Conducibilità Elettrica
EU	Unione Europea
FORSU	Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani
FS	Solidi Fissi
GAC	Carbone Attivo in Granuli
HRT	Tempo di Ritenzione Idraulica
HTC	Carbonizzazione idrotermale
I	Inoculo
ICFAR	Chemicals and Fuels from Alternative Resources
IIET	Trasferimento di Elettroni Interspecie Indiretto
IPA	Idrocarburi Policiclici Aromatici
LCFA	Acidi grassi a catena lunga
MT	Milioni di Tonnellate
РСА	Analisi delle Componenti Principali
РСВ	PoliCloroBifenili
POPs	Inquinanti Organici Persistenti
PV	Volume dei Pori
RH550	Rice Husk BC
RHA550	Rice Husk Attivato
RMSE	Errore Quadratico Medio
R _{TS}	Rimozione di Solidi Totali
Rvs	Rimozione di Solidi Volatili
S	Substrato
SBP	Produzione Specifica di Biogas
SFA450	Storm Ficher Attivato
SMP	Produzione Specifica di Metano
sCOD	COD solubile
SRT	Tempo di Residenza dei Fanghi
SSA/ SBET	Superficie Specifica
SSD	Direttiva sui Fanghi di Depurazione
SS550	Sewage Sludge BC
SSA550	Sewage Sludge Attivato
STP	Temperatura e Pressione Standard
SW550	Soft Wood BC
SWA550	Soft Wood Attivate
TOC	Carbonio Organico Totale
totCOD	
	COD totale
	UK Disahar Dagaarah Cantra
VГАS	Acial Grassi Volatili

VS	Solidi Volatili
VSS	Solidi Volatili Sospesi
XRF	Fluorescenza a Raggi X
WAS	Fango attivo
WV	Volume di lavoro
WWTP	Impianto di trattamento acque reflue

Lista delle Tabelle

Tabella 2.1- Valori di riferimento dei principali parametri del processo di DA (Bordoni et al., 2004)4
Tabella 2.2- Principali caratteristiche dei fanghi primari e secondari (Metcalf & Eddy, 2013)9
Tabella 2.3- Risultati della caduta di pH e resa di CH ₄ di processi di DA in presenza di diversi tipi di BC
(N.P Not Provided). (Chiappero et al., 2020)22
Tabella 2.4- Sintesi di lavori selezionati incentrati sugli effetti positivi del BC (Chiappero et al., 2020)26
Tabella 3.1- Caratterizzazione dei BC: RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550. (media (\pm
deviazione standard)).ND: non identificato29
Tabella 3.2- Riassunto della nomenclatura adottata per i batch test di DA31
Tabella 3.3- Batch test in breve (Prova 1)31
Tabella 3.4- Caratterizzazione SFA450 (media). ND: non identificato. Bdl: sotto il valore limite di
rilevamento
Tabella 3.5- Batch test in breve per lo studio di SFA450
Tabella 3.6- Batch test in breve (controprova)
Tabella 3.7- Kit e materiali usati per la caratterizzazione dei campioni di fango40
$\textbf{Tabella 4.1-} Principali caratteristiche fisico-chimiche del substrato (Media \pm Deviazione standard)46$
$\textbf{Tabella 4.2-} Principali caratteristiche fisico-chimiche dell'inoculo (Media \pm Deviazione standard)46$
Tabella 4.3- Produzione specifica di metano (SMP) cumulata a 28 giorni per la prima serie di prove61
Tabella 4.4- Contenuto percentuale di metano nel biogas per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550,
SW550, RHA550, SSA550, SWA,550 CTRL, SFA450 CTRL2)
Tabella 4.5- Contenuto di CH ₄ [%] dopo 2 e 13 giorni di DA per i campioni di fango della controprova
(SW550, RHA550, SSA550, CTRL)
Tabella 4.6- Stima dei parametri cinetici dall'equazione di Gompertz modificata64
Tabella 4.7- Capacità di adsorbimento della CO2 per i BCs studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550,
SSA550, SWA550) [mmol g ⁻¹]68
Tabella 4.8- Capacità di adsorbimento della CO ₂ di alcuni BCs [mmol g ⁻¹] durante applicazioni ex situ.
(Chiappero et al., 2020)

Lista delle Figure

Figura 2.1- Schema tradizionale di un impianto di trattamento acque (Mabara e Zabaniotou, 2012)8
Figura 2.2- Evoluzione dei metodi di riutilizzo, recupero e smaltimento dei fanghi di depurazione nei Paesi
europei appartenenti alla classe EU-15 tra il 1992 e il 2015 (European Commission Eurostat, 2015)15
Figura 2.3- Sintesi delle forme di gestione dei fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue, anno 2018
(ISPRA, 2020)16
Figura 2.4- Possibili processi e prodotti della pirolisi di biomasse. (Chiappero et al., 2020)17
Figura 2.5- Schema di riciclaggio dei fanghi con aggiunta di biochar (Shen et al., 2015)18
Figura 3.1- Configurazione dei reattori di digestione anaerobica con apparato per la raccolta di biogas: reattore
di 300 mL contenente inoculo, substrato e SW550
Figura 3.2- Configurazione dei reattori di digestione anaerobica con apparato per la raccolta di biometano:
reattore di 300 mL contenente inoculo, substrato e BC e collegato alla soluzione di lavaggio di NaOH 3N32
Figura 3.3- Bagno termostatico 1, contenente i reattori 1-30
Figura 3.4- Bagno termostatico 2, contenente i reattori 31-48
Figura 3.5- Schema di funzionamento di una bottiglia Drechsel collegata a una gas bag contenente
biogas/biometano
Figura 3.6- Bagno termostatico 1, contenente i reattori da 0,5 L
Figura 3.7- Bagno termostatico 2, contenente i reattori da 2 L
Figura 4.1- Concentrazioni di TS [g kgwet ⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango
studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)48
Figura 4.2- Concentrazioni di VS [g kgwet ⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango
studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)49
Figura 4.3- Contenuto di VS [% TS] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati
(RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)
Figura 4.4- Rimozione [%] di TS e VS dopo 28 giorni di digestione anaerobica per nove campioni di fango
studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)50
Figura 4.5- Rimozione media [%] di TS e VS per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL, SFA450
e CTRL2
Figura 4.6- Valori di pH prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550,
SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)52
Figura 4.7- Concentrazioni di totCOD [mg L ⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di
fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)53
Figura 4.8- Concentrazioni di sCOD [mg L ⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango
studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)53

Figura 4.9- Contenuto di sCOD [%] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati
(RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)
Figura 4.10- Rimozione di sCOD e totCOD dopo 28 giorni di digestione anaerobica per nove campioni di
fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)55
Figura 4.11- Rimozione media di totCOD e sCOD [%] per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL,
SFA450 e CTRL2
Figura 4.12- Concentrazioni di N-NH4 ⁺ [mg L ⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di
fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)56
Figura 4.13- Concentrazioni medie di N-NH4 ⁺ [mg L ⁻¹] per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL,
SFA450 e CTRL2
Figura 4.14- Concentrazioni di VFAs [mg L-1] post digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati
(RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)
Figura 4.15- Concentrazioni medie [mg L ⁻¹] di VFA per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL,
SFA450 e CTRL2
Figura 4.16- Produzione specifica di biogas (SBP) cumulata per i nove campioni di fango studiati (RH550,
SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2)
Figura 4.17- Produzione specifica di biogas cumulata per i campioni della controprova (SW550, RHA550,
SSA550, CTRL)
Figura 4.18- Produzione specifica di metano (SMP) cumulata per nove campioni di fango studiati (RH550,
SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA,550 CTRL, SFA450 CTRL2)
Figura 4.19- Produzione specifica di metano cumulata per i campioni della controprova (SW550, RHA550,
SSA550, CTRL)
Figura 4.20- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per RH550,
RHA550 e CTRL
Figura 4.21- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SS550, SSA550
e CTRL
Figura 4.22- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SW550,
SWA550 e CTRL
Figura 4.23- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SFA450 e
CTRL
Figura 4.24- Cerchio di correlazione. Variabile principale: SMP
Figura 4.25- Grafico delle osservazioni per i 6 BCs studiati durante la prima serie di prove
(RH550, SS550, SW550 e rispettivi attivati)
Figura 4.26- Cerchio di correlazione. Variabile principale: SBP72
Figura 4.27- Cerchio di correlazione. Variabili principali: rimozioni di VS e sCOD73

1. Introduzione

La gestione dei fanghi di depurazione rappresenta un problema crescente per gli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). Il fango di depurazione è un mix complesso di microorganismi, sostanze organiche contenenti proteine, lipidi e polisaccaridi, materiale inorganico e microinquinanti organici. Il consumo di energia rappresenta una parte significativa dei costi operativi di un impianto di trattamento delle acque reflue, in particolare, fino al 50% dei costi operativi può essere collegato alla gestione dei fanghi. È stato stimato che la produzione di fango nel mondo sia in continua crescita; in media, 13,84 MT/anno di solidi secchi vengono catturati durante il trattamento delle acque reflue in USA (Seiple et al., 2017) e 10 MT/anno in Europa (Werle et al., 2015). L'incremento della quantità di fanghi di depurazione delle acque reflue è dovuto sia al miglioramento della rimozione di inquinanti (in particolare nutrienti e materia organica) richiesto dalle normative vigenti che alla tendenza alla centralizzazione degli impianti di trattamento delle acque in aree metropolitane con alta densità di popolazione. L'ottimizzarione energetica del trattamento e la ricerca di soluzioni ottimali di gestione, ai fini di ottimizzarne il funzionamento e minimizzare la produzione di fanghi di depurazione di minimizare la produzione di fanghi di depurazione di minimizare la produzione di fanghi di depurazione di materia organica) richiesto dalle normative vigenti che alla tendenza alla centralizzazione degli impianti di trattamento delle acque in aree metropolitane con alta densità di popolazione. L'ottimizzazione energetica del trattamento e la ricerca di soluzioni ottimali di gestione, ai fini di ottimizzarne il funzionamento e minimizzare la produzione di fanghi di depurazione sono senza dubbio questioni cruciali.

Nonostante l'articolo 14 della direttiva europea "91/271/ CEE" specifichi che il fango proveniente dal trattamento delle acque reflue debba essere riutilizzato ogniqualvolta possibile e che le vie di smaltimento devono minimizzare gli effetti negativi sull'ambiente, i fanghi vengono ancora oggi classificati come rifiuto. In passato, i WWTP conferivano i fanghi prodotti dalla depurazione delle acque ad impianti di compostaggio ma, nel corso degli ultimi due anni, il costo di questa opzione di trattamento è quasi raddoppiato rendendo necessario lo sviluppo di nuove soluzioni per la valorizzazione dei fanghi. Tra le possibili alternative di trattamento, la digestione anaerobica (DA) ha da sempre giocato un ruolo fondamentale in quanto consente la rimozione dei microrganismi patogeni, la conversione di solidi volatili in biogas (e quindi energia), nonché l'ottenimento di biosolidi stabili per la successiva disidratazione meccanica. I moderni impianti di depurazione puntano quindi a sopperire il fabbisogno energetico delle varie unità internamente, recuperando metano dal trattamento del fango in modo da ridurre il quantitativo di fango da smaltire. In Italia il 70% dei WWTP ha una dimensione inferiore a 20.000 a.e. (abitanti equivalenti). In queste circostanze, i fanghi sono generalmente serviti da digestori anaerobici mesofili (35-40 °C): una buona produzione di biogas è necessaria per autosostenere il processo di DA e, eventualmente, garantire un surplus di energia per sopperire alle esigenze energetiche dell'impianto.

Tuttavia, la DA è limitata dall'instabilità del processo, da tempi di ritenzione elevati associati alla fase di idrolisi, da problemi di inibizione e dalla produzione di intermedi e sottoprodotti di reazione che ne riducono la resa di metano. Per far fronte a questi problemi, diversi composti vengono studiati come additivi. In particolare, in questa tesi è stato indagato l'utilizzo del biochar (BC), il residuo solido carbonioso del trattamento termochimico (ad es. pirolisi) di biomasse. Le caratteristiche fisico-chimiche del biochar

dipendono da molti fattori, tra cui: composizione e struttura della biomassa di partenza, pretrattamenti, condizioni di pirolisi e trattamenti post pirolisi. Diverse condizioni di pirolisi e di attivazione influenzano le caratteristiche fisico-chimiche del BC, mentre l'origine della biomassa determina la presenza di specifici gruppi funzionali.

La letteratura ha riportato che il BC può favorire il trasferimento di elettroni tra batteri anaerobici ed archea strettamente attaccati alla sua superficie. Durante la digestione anaerobica, inoltre, il BC poroso fornisce una superficie specifica elevata, adatta per l'adesione e la crescita dei consorzi metanigeni e riduce l'inibizione di sostanze dannose. Questi aspetti si traducono in una migliore produzione di biogas e metano.

Questa tesi, svolta nel laboratorio Circular Economy al DIATI, ha studiato l'effetto dell'aggiunta di 7 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto (primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C) e con alimentazione batch. È stato scelto come substrato per la digestione il fango misto in quanto gli impianti di depurazione di acque urbane di piccola/media taglia trattano assieme i fanghi primari e secondari.

2. Stato dell'arte

2.1 La digestione anaerobica

La degradazione di sostanza organica ad opera di microorganismi in condizioni anaerobiche, ovvero in assenza di ossigeno molecolare (O_2) , porta alla sintesi di composti ad elevato interesse energetico, il più abbondante dei quali è il biogas.

Il biogas, una delle fonti alternative più utilizzate per la produzione di energia rinnovabile, è composto da metano "CH₄" (55-75 %), biossido di carbonio "CO₂" (25-45 %), azoto "N₂" (2-5 %) ed altri gas (H₂S, H₂, ecc.) (Genesio et al., 2017). La composizione della miscela cambia a seconda del tipo di sostanza organica digerita e del tipo di processo.

Durante la DA agiscono diversi gruppi microbici che operano in stretta relazione tra loro, i più importanti dei quali sono: i batteri idrolitici, i batteri acidificanti e i microrganismi metanigeni. Quest'ultimi occupano la posizione finale della catena trofica anaerobica e sono i responsabili della produzione di CH₄ e CO₂.

La degradazione della materia organica ha come conseguenze sia il rilascio di energia necessaria per il metabolismo batterico (catabolismo) sia la sintesi di nuove cellule (anabolismo). A differenza dei microrganismi aerobi, che usano l'ossigeno come accettore finale di elettroni, nei processi di degradazione i microrganismi anaerobi utilizzano altra sostanza organica. Quest'ultima viene degradata liberando in misura variabile biogas, vettore energetico del processo, la cui resa può essere inibita da diversi fattori: basse temperature, tempi di ritenzione troppo brevi, incorretta gestione idrodinamica del reattore (zone morte) e rilevante presenza di sostanze antibiotiche.

2.1.1 Parametri del reattore e di stabilità del processo

La produzione di biogas in un reattore di DA è influenzata dalle caratteristiche del processo, dalla temperatura, e dalle proprietà fisico-chimiche del refluo; è noto che, generalmente, essa aumenta con un incremento del carico organico abbattuto.

I parametri di gestione del reattore rappresentano l'attività di DA in termini di: tempo di permanenza della biomassa da digerire nel reattore, concentrazione della componente microbica, produzione di biogas e delle caratteristiche del substrato. Quest'ultimo è in genere descritto in termini di solidi totali (TS), di solidi totali volatili (VS), domanda biologica di ossigeno a 5 giorni (BOD₅) e domanda chimica di ossigeno (COD).

I parametri di gestione del reattore più rilevanti sono: il tempo di residenza idraulico (HRT), definito come rapporto tra il volume del digestore e la portata di alimentazione, e il tempo di residenza dei fanghi (SRT), indicato dal rapporto tra massa totale di VS presenti nel reattore e portata di solidi estratta dal reattore. I due parametri più importanti per la valutazione dell'efficacia di un processo di DA sono la produzione specifica di biogas (SBP) e di metano (SMP).

Un aspetto importante del processo di DA è il mantenimento del digestore anaerobico in condizioni stabili e ottimali. La metanogenesi è, infatti, una fase estremamente sensibile alle variazioni di parametri ambientali come: pH, alcalinità, temperatura, concentrazione di acidi organici, rapporto tra acidi grassi e alcalinità.

I valori standard dei parametri principali del processo sono riportati in Tabella 2.1.

Temperatura di processo	- termofilo: 50-55°C - mesofilo: 30-35 °C - psicrofilo: <20°C					
pН	Indicativamente compreso tra 6,6 - 8,0 (valore ottimale 7- 7,5). Valori inferiori a 6,5 indicano un accumulo di acidi grassi volatili.					
Tempo di residenza idraulico (HRT)	Deve essere superiore al tempo di raddoppiamento dei batteri, che a sua volta è in funzione delle caratteristiche di biodegradabilità del substrato e delle condizioni di processo.					
Acidità volatile	<15 meq/L.					
Alcalinità	> 50 meq/L; il rapporto tra alcalinità e acidità deve essere almeno di 2-3:1.					
Rapporto C/N della biomassa	Compreso tra 25 e 35.					

Tabella 2.1 - Valori di riferimento dei principali parametri del processo di DA (Bordoni et al., 2004).

Altri fattori importanti per la DA sono:

- il rapporto "C:P" carbonio fosforo, con una variazione ottimale compresa tra 120 e 160;
- il rapporto "C:K" carbonio potassio, che deve essere compreso tra 45 e 100;
- la concentrazione di minerali (Mg, K, Ca), tossica a concentrazioni maggiori di 1000 mg L⁻¹ ma allo stesso tempo benefica a valori molto inferiori. (Bordoni et al., 2004).

Le sostanze nutrienti di maggior importanza per la DA sono carbonio, fosforo e azoto. In genere, viene usato il rapporto "COD: N: P" per descrivere il fabbisogno energetico metabolico, questo varia a seconda del tipo di refluo e delle condizioni operative.

Un altro elemento fondamentale per il mantenimento della crescita dei microrganismi è lo zolfo, tuttavia, concentrazioni troppo elevate di solfati possono inibire la produzione di metano, in quanto l'idrogeno è usato per ridurre i solfati a solfuri. La presenza in tracce di altri micronutrienti e di metalli è infine raccomandabile per una buona efficienza del processo.

2.1.2 Cinetiche di reazione

Per la corretta progettazione di un reattore di DA, le operazioni unitarie possono essere dimensionate considerando le velocità delle reazioni di trasformazione, oppure gli equilibri termodinamici di dette reazioni. Dato che la velocità di reazione viene considerata uno dei fattori di processo più importanti, la temperatura risulta essere un parametro fondamentale. Nei reattori di DA si possono trovare tre diversi range di temperatura: lo psicrofilo (< 25°C), il mesofilo (30-40°C) e, infine, il termofilo (50-60°C). In particolare, esistono intervalli di temperatura ottimali nei quali i tassi di crescita e di attività microbica sono massimi: per gli psicrofili questo range è compreso tra i 20-25 °C, per mesofili è di 31-38 °C mentre per i termofili di 49-57 °C (Bordoni et al., 2004).

Le condizioni mesofile e quelle termofile sono le più utilizzate nei processi di DA in WWTP. Molte acque reflue urbane sono situate in zone caratterizzate da bassa temperatura, quindi, la DA mesofila è più conveniente rispetto alla termofila in quanto necessita di un fabbisogno energetico minore e garantisce maggiore stabilità

del processo. La temperatura determina inoltre la durata del processo, espresso come tempo di ritenzione o di residenza. Questo è generalmente compreso tra 15 e 50 giorni se il processo è mesofilo, tra 14 e 16 se è termofilo e tra 60 e 120 giorni in condizioni psicrofile.

In conclusione, la variazione della temperatura in un reattore di DA porta al cambiamento delle comunità microbiotiche presenti, delle velocità di sviluppo dei microrganismi e, di conseguenza, delle velocità di reazione.

2.1.3 Possibili configurazioni

La complessità della DA ha portato allo sviluppo di differenti configurazioni di processo ed impianto.

La prima distinzione applicabile è quella tra processi ad alimentazione continua, in cui il digestore opera 24 ore al giorno in condizioni costanti e ad alimentazione discontinua. In quest'ultimo caso, il reattore opera in "batch": esso viene inizialmente riempito con substrato ed inoculo e, successivamente, il processo avanza fino ad esaurimento del substrato.

I processi possono essere inoltre ad una o due fasi. Nei digestori ad unica fase gli step biologici della DA (idrolisi/acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi) hanno luogo nel medesimo reattore e contemporaneamente, pertanto, la fase più lenta del processo rappresenta l'elemento di dimensionamento del reattore. I processi a due fasi sono costituiti da due reattori in serie, ciascuno dei quali si dedica ad una serie di reazioni: nel primo hanno luogo i fenomeni di idrolisi/acidogenesi ed acetogenesi mentre nel secondo si sviluppa la fase metanigena.

Un ulteriore metodo di classificazione è quello basato sulla concertazione di solidi totali (TS) o volatili (VS) della biomassa alimentata al digestore. In questo senso, il processo di DA viene definito "wet" (ST < 15%), "semi-dry" (ST 15-20%) o "dry" (ST > 20%) (Genesio et al., 2017).

2.1.4 Tossicità dell'ambiente di crescita

La presenza di alcune sostanze nei reattori di DA può limitare o, talvolta, inibire non solo la crescita dei microrganismi, ma anche la resa di biogas e metano. In particolare, i batteri metanigeni sono molto sensibili alle variazioni dell'ambiente in cui vivono, in quanto caratterizzati da velocità di crescita basse.

La tossicità dell'ambiente di crescita è rappresentata sia da elementi dannosi quali metalli pesanti, azoto ammoniacale, sali, solventi e prodotti farmaceutici che dal substrato stesso. Inoltre, alcuni intermedi metabolici possono interferire nello sviluppo degli stadi successivi.

Nonostante l'attività inibente di tali sostanze, alcuni batteri anaerobici sono in grado di tollerare o, talvolta, biodegradare gli agenti tossici. Queste sostanze ed i sottoprodotti che possono generare sono descritti in seguito.

Ammoniaca: viene prodotta durante la degradazione della sostanza organica contenente azoto, in particolare proteine e urea. Lo ione ammonio (N-NH4⁺) e l'ammoniaca libera (NH3) sono le forme principali in cui possiamo trovare questo elemento. Concentrazioni di azoto inferiori a 200 mg L⁻¹ sono apprezzabili in quanto, in piccole quantità, è un nutriente essenziale per la crescita dei

microrganismi (Liu et al., 2002). Valori di NH₃ superiori a 560 mg L⁻¹ possono invece causare un'inibizione del 50% del processo di metanogenesi a pH 7.6 (Sung et al., 2003). Alcuni batteri metanigeni, tuttavia, possono variare la propria struttura interna così da sopravvivere alle elevate concentrazioni.

- Solfuri: vengono comunemente riscontrati nelle acque reflue civili e nei fanghi di supero. In condizioni
 anaerobiche, lo zolfo viene usato come accettore di elettroni riducendosi così a solfuro. L'inibizione
 può avvenire a due diversi livelli: un'inibizione primaria causata dalla competizione del substrato tra
 i batteri riducenti ed una secondaria, dovuta alla tossicità dei solfuri per diversi gruppi di
 microrganismi.
- Sodio e Potassio: possono essere rilasciati in seguito alla degradazione di sostanze organiche o da composti usati come additivi per l'aggiustamento del pH nei reattori di DA (Chen et al., 2008). Nonostante questi elementi siano necessari per la crescita di microrganismi, possono diventare tossici se presenti in concentrazioni troppo elevate.
- Metalli pesanti: provengono soprattutto dalle acque reflue industriali ed includono: zinco, cromo, cadmio, nickel e piombo. La presenza di metalli pesanti può causare problemi durante i processi di nitrificazione e denitrificazione in un WWTP e può ostacolare lo smaltimento dei fanghi. Alcuni enzimi e co-enzimi necessitano di piccole concentrazioni di metalli pesanti per la loro attivazione ma, se presenti in grosse concentrazioni, possono essere tossici per i microrganismi.
- Idrogeno: viene generato in diverse fasi della DA. Durante l'idrolisi, i batteri producono acidi grassi, CO₂ e idrogeno. Durante l'acetogenesi, alcune specie di microrganismi (*Syntrophobacter wolinii* o *Syntrophomonas wolfei*) producono acetato, CO₂ e idrogeno, oppure acetato e idrogeno mediante ossidazione anaerobica di propionato e n-butirrato. Il decremento della concentrazione di questo elemento permette la conversione dell'acido acetico a metano, quindi, un digestore ben funzionante e stabile deve avere un contenuto di idrogeno disciolto basso (Massè et al., 2000).
- Acidi grassi volatili (VFAs): sono gli intermedi di reazione più importanti in un processo di DA, tuttavia, la produzione di VFAs può essere tossica per molti microrganismi (specialmente per i metanigeni) in concentrazioni comprese tra 6,7 e 9,0 mol/m³ (Bastone et al., 2000). L'aumento della concentrazione di VFAs in un reattore di DA è il risultato di squilibri di processo, causati da variazioni di temperatura e sovraccarichi di sostanza organica. (Mechichi et al., 2005). In questi casi, i microrganismi metanigeni non sono in grado di rimuovere l'idrogeno e gli acidi organici volatili abbastanza velocemente. Di conseguenza, i VFAs si accumulano nel reattore e il pH diminuisce fino

a raggiungere un valore così basso da inibire l'idrolisi/acetogenesi. I principali VFAs che si accumulano durante i processi di DA sono: acido acetico, acido propionico e acido butirrico.

 Acidi grassi a catena lunga (LCFA): si formano durante la biodegradazione di grassi e lipidi e vengono solitamente ridotti ad acetato e idrogeno. La tossicità dei LCFA deriva dalla loro tendenza ad essere adsorbiti sulla parete cellulare o sulla membrana cellulare dei microrganismi, ostacolando le funzioni di trasporto e/o di protezione della cellula (Chen et al., 2008).

2.1.5 Produzione e gestione del biogas

La dispersione del biogas in atmosfera contribuisce all'effetto serra poiché il metano in esso contenuto incide in maggior misura su tale fenomeno rispetto alla CO₂ che si genererebbe con la sua combustione. Il CH₄ prodotto viene quindi utilizzato come combustibile e, in genere, può essere utilizzato in tutte le applicazioni sviluppate per il gas naturale.

Il biogas, tuttavia, necessita di operazioni di aggiornamento e pulizia (rimozione di CO_2 , H_2S , silossani, acqua ed altri contaminanti) per l'ottenimento di biometano con qualità da "pipeline" (Contenuto di $CH_4 > 96\%$, potere calorifico > 37 MJ/m³) (Pettersson et al., 2009). Senza trattamenti, infatti, il biogas potrebbe essere utilizzato esclusivamente nel luogo di produzione.

Le tecnologie di "upgrade" del biogas attualmente disponibili sono: assorbimento di acqua/ solvente/ ammina, oscillazioni di pressione o temperatura, adsorbimento e separazione con membrane. L'utilizzo di adsorbenti a carbone attivo è invece in progressivo calo a causa delle elevate temperature e pressioni richieste, nonostante gli elevati valori di superficie specifica e di capacità di adsorbimento della CO₂ (Pettersson et al., 2009).

Sono quattro le principali tecniche che consentono l'utilizzo del biometano prodotto dalla DA, esse sono: produzione di calore e vapore, generazione/ co-generazione di elettricità, combustione per il funzionamento di veicoli e produzione di sostanze chimiche.

I metodi di conversione del biogas in energia termica ed elettrica comunemente utilizzate sono:

- Motori a combustione interna;
- Combustione diretta in caldaia;
- Motori a combustione esterna;
- Combustione diretta per turbine a vapore o a gas (Bordoni et al., 2004).

Il biogas viene comunemente utilizzato per la produzione combinata di calore ed elettricità (CHP) ma in diversi Paesi dell'UE è in progressivo aumento il suo impiego nel settore dei trasporti, molto interessante se si considera il costante aumento del costo dei combustibili fossili.

2.2 Gestione dei fanghi prodotti dalla depurazione delle acque reflue

2.2.1 Definizione, caratteristiche e origine

Quando l'acqua reflua civile e industriale viene trattata per poter essere reinserita in ambiente, una grande quantità di fango viene prodotta. Quest'ultimo è un miscuglio complesso di sostanze organiche (contenenti proteine, lipidi e polisaccaridi), microorganismi, materiale inorganico, macromolecole e microinquinanti organici.

Dopo essere stato sottoposto a diversi trattamenti, il fango proveniente dal trattamento delle acque reflue viene classificato in primario, secondario o terziario, come rappresentato in Figura 2.1.



Figura 2.1- Schema tradizionale di un impianto di trattamento acque (Mabara e Zabaniotou, 2012).

Il fango primario è prodotto durante le fasi di trattamento primario, come ad es.: vagliatura, flottazione, precipitazione e sedimentazione, durante le quali si verifica la separazione di solidi pesanti, grasso e oli dalle acque reflue grezze. Tale fango è formato principalmente da solidi sedimentabili, è di consistenza viscida, ha un odore sgradevole ma può essere digerito immediatamente sotto condizioni operative ottimali. Di solito, esso contiene tra i 2% e 9% di solidi, il restante 90%, (a volte anche 99,5%) risulta essere acqua (Tyagi et Lo, 2013). I fanghi primari sono costituiti da:

- composti organici degradabili (zuccheri, cellulosa, lipidi e proteine);
- sostanze inerti inorganiche (ossidi metallici, sabbia, carbonati);
- sostanze organiche non facilmente biodegradabili (semi, fibre e gomma).

Il fango secondario, noto anche con il nome "fango attivo" (Waste Activated Sludge, WAS), si forma dai composti sedimentati nei decantatori secondari, dopo il ciclo biologico del processo depurativo. La concentrazione di solidi totali è in genere inferiore al 3%, a seconda del tipo di trattamento biologico impiegato (Suarez-Iglesias et al., 2017).

I fanghi secondari possono contenere:

- la parte dei fanghi sedimentabili sfuggiti alla decantazione primaria;
- i solidi prodotti nel reattore biologico, ovvero le sostanze che sono state trasformate in biomassa sedimentabile dopo essere state attaccate dai batteri;
- i solidi disciolti biodegradabili: ossia le sostanze solubili che, dopo essere state attaccate dai batteri, vengono da questi trasformate in biomassa sedimentabile.

Questo tipo di fango viene digerito facilmente aerobicamente, ma incontra più difficoltà nei processi anaerobici.

I fanghi terziari, infine, si ottengono durante il trattamento avanzato delle acque reflue, quando è necessaria la rimozione di nutrienti (azoto e fosforo in particolare).

I fanghi primari e quelli secondari hanno pertanto caratteristiche e matrici differenti (Tabella 2.2). La loro diversa natura va ad influenzare notevolmente il ciclo di trattamenti che costituisce la linea fanghi di un depuratore. Infatti, in assenza di decantazione primaria, i fanghi prodotti dalla linea acque sono tutti biologici: in questo caso è più conveniente sottoporre i fanghi ad un processo di digestione aerobica. Se è presente invece la fase di sedimentazione primaria, i fanghi prodotti saranno misti, molto putrescibili e, in questo caso, risulta più conveniente utilizzare la stabilizzazione anaerobica.

Inoltre, è stato dimostrato che le concentrazioni di microinquinanti organici siano maggiori per i fanghi primari rispetto ai secondari e che quest'ultimi siano, al contrario, più ricchi di nutrienti (azoto e fosforo totale). Per questo motivo, il digestato derivante dai fanghi secondari risulta essere più idoneo all'utilizzo come fertilizzante nei campi agricoli. I fanghi primari, invece, avendo un potere calorifico maggiore, risultano più consoni allo smaltimento per incenerimento.

Sebbene la gestione ottimale in un grande impianto di trattamento acque reflue (WWTP) preveda la separazione dei due flussi (primario e secondario) (Mininni et al., 2004), nella pratica i due flussi vengono miscelati a monte della linea dei fanghi.

Carattonisticho	Fango prima	rio non trattato	Fango attivo non trattato		
Caratteristiche	Range Valori tipici		Range	Valori tipici	
Solidi Totali secchi (TS)%	1-6	3	0.4-1.2	0.8	
Solidi Volatili (% di TS)	60-85	75	60-85	70	
Oli e grassi (% di TS)	5-8	6	5-12	8	
Proteine (% di TS)	20-30	25	32-41	36	
Azoto (N, % di TS)	1.5-4	2.5	2.4-5	3.8	
Fosforo (P ₂ O ₅ , % di TS)	0.8-2.8	1.6	2.8-11	5.5	
Cellulosa (% di TS)	8-15	10	-	-	
Ferro	2-4	2.5	-	-	
Silice (SiO ₂ %di TS)	15-20	-	-	-	
pН	5-8	6	6.5-8	7.1	
Alcalinità (mg/L CaCO3)	500-1500	600	580-1100	790	
Acidi organici (mg/LHAc)	200-2000	500	1100-1700	1350	

Tabella 2.2- Principali caratteristiche dei fanghi primari e secondari (Metcalf & Eddy, 2013).

A differenza dei trattamenti delle acque reflue, che durano in genere alcune ore, il processamento del fango e la sua preparazione allo smaltimento finale possono richiedere molti giorni e necessitare di strumenti complessi. Ne deriva che la gestione dei fanghi di depurazione occupi circa il 50% dei costi totali d'impianto. Inoltre, circa il 25-40% dei costi operativi di un WWTP è ascrivibile al consumo di energia; questo valore varia nell'intervallo 0,3–2,1 kW h /m³ di acque reflue trattate (Liu et al., 2004). È necessario quindi che i fanghi vengano trattati e smaltiti in modo tale da garantire il massimo recupero energetico nel rispetto delle normative vigenti.

2.2.2 Opzioni di trattamento

L'aumento della densità di popolazione nelle aree urbane ha portato inevitabilmente a problemi sanitari causati dal rilascio di acque reflue grezze in ambiente, con conseguente incremento della diffusione di microrganismi patogeni. I moderni impianti di trattamento delle acque reflue civili e industriali (WWTP) hanno sviluppato nuove tecnologie per aumentare l'efficienza di bonifica e rispettare i limiti di scarico imposti da normativa, di anno in anno sempre più stringenti, causando però l'aumento della produzione di fanghi di depurazione.

Un WWTP ospita in genere una zona di pretrattamento, in grado di rimuovere circa il 50-60% dei solidi sospesi e il 30-40% del BOD₅ (Van de Velden et al., 1999). Questa fase è solitamente seguita da un processo biologico dove microrganismi aerobici si occupano della rimozione del BOD₅ e dei solidi sospesi rimanenti. Successivamente, un chiarificatore secondario produce del fango attivo che viene prelevato dal fondo del sedimentatore; in parte viene riportato alla vasca di trattamento biologico con lo scopo di mantenere la concentrazione di microrganismi ad un valore ottimale, e in parte indirizzato alla linea di trattamento dei fanghi.

Da quanto appena descritto, risulta necessario sottoporre il fango generato ad alcuni trattamenti che hanno lo scopo di ridurre il contenuto d'acqua e trasformare la sostanza organica altamente putrescibile in materia stabile o residuo organico inerte rispettando le condizioni di smaltimento imposte da normativa (Wherter et al., 1999).

Le operazioni di trattamento dei fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue comportano, in genere, un primo step di ispessimento (per gravità, flottazione o filtrazione su letto). Grazie a queste tecniche, il quantitativo di fango viene ridotto fino ad un terzo del suo volume iniziale e l'acqua separata viene reinserita nel ciclo di trattamento delle acque. Il fango è poi sottoposto a stabilizzazione biochimica, dove la digestione anaerobica ricopre una posizione molto importante consentendo la trasformazione di sostanza organica in biogas e, allo stesso tempo, garantendo la riduzione del volume finale di fango da smaltire. In un grande impianto di trattamento delle acque reflue centralizzato, prima dello smaltimento finale, i fanghi vengono sottoposti a pretrattamenti per eliminare batteri, virus e inquinanti organici.

Una tipica linea di trattamento e smaltimento dei fanghi si può riassumere come segue (Metcalf & Eddy, 2013)

- trattamento preliminare (screening, sminuzzamento);
- ispessimento primario (gravità, nastro, centrifughe, flottazione);
- stabilizzazione dei fanghi (digestione anaerobica o aerobica, aggiunta di calce);

- ispessimento secondario (gravità, nastro, centrifughe, flottazione);
- condizionamento (chimico, termico);
- disidratazione (pressa a nastro, centrifuga, pressa a piastre o letto di essiccazione);
- trattamento finale (compostaggio, incenerimento, pirolisi, ossidazione, disinfezione);
- destinazione finale (discarica, agricoltura, terreno edificabile, terreno bonificato)

Non è necessario che ogni operazione elencata venga svolta in un impianto di trattamento. Il numero e il tipo di processi da impiegare dipende non solo dalla natura e dalla quantità di fanghi prodotti, ma soprattutto dal metodo di gestione finale.

La Digestione Anaerobica dei fanghi di depurazione

Tra le possibili alternative di stabilizzazione dei fanghi di depurazione, la DA garantisce una buona rimozione di microrganismi patogeni, favorisce la conversione di solidi volatili in biogas e assicura l'ottenimento di biosolidi stabili (Nazari et al., 2017).

In generale, questo processo può essere definito come la conversione biologica di materia biodegradabile, formata da composti organici e sporadicamente inorganici, principalmente in metano, anidride carbonica e nuova biomassa da parte di comunità di microrganismi complessi in assenza di fonti di ossigeno. Il processo ha quindi il vantaggio di trasformare la materia organica in biogas, una fonte di energia rinnovabile ad alto potere calorifico. Attualmente, molti WWTP sfruttano questa fonte per coprire parzialmente il fabbisogno energetico dell'impianto, contribuendo alla sostenibilità dell'intero trattamento delle acque reflue.

La stabilizzazione anaerobica è solitamente preferita alla digestione aerobica (mediata da differenti microrganismi in presenza di ossigeno) in quanto quest'ultima richiede elevati costi energetici per l'aerazione. Inoltre, in questo caso, una grande frazione di materia biodegradabile viene convertita in biomassa (fanghi), invece di essere trasformata in una forma energetica utile (biogas).

Sfortunatamente, la DA è considerata conveniente per WWTP relativamente grandi, di almeno 30,000-50,000 abitanti equivalenti (a.e.), a causa della bassa velocità di reazione che la caratterizza e dei volumi elevati associati dei digestori. Potrebbe essere appropriato raccogliere i fanghi da diversi WWTP, ma il costo del trasporto inciderebbe sui profitti del processo di digestione anaerobica.

Altre inevitabili limitazioni dovrebbero essere considerate, come la rimozione parziale della materia organica, sufficiente per aumentare la concentrazione di metalli pesanti, insieme a composti inorganici e recalcitranti nei fanghi residui (Appels et al., 2008). L'applicazione della DA è limitata da tempi di ritenzione molto elevati (20-30 giorni) associati alla fase di idrolisi in cui le pareti cellulari vengono lesionate e le sostanze polimeriche extracellulari degradate, diventando materiale organico prontamente disponibile per i microrganismi acidogenici. L'involucro cellulare è generalmente una struttura semirigida che fornisce forza intrinseca sufficiente per proteggere la cellula dalla lisi osmotica. Ai fini di distruggere la parete cellulare, diversi metodi di disintegrazione dei fanghi vengono studiati come pretrattamenti, grazie ai quali il materiale organico poco degradabile viene convertito in molecole biodegradabili a basso peso molecolare, bypassando la fase limitante di idrolisi. Alcuni tra i pretrattamenti utilizzati negli ultimi anni sono: idrolisi termica, ozonizzazione, idrolisi alcalina, lisi enzimatica, congelamento e scongelamento, omogeneizzazione ad alta pressione, ultrasuoni,

irradiazione a microonde e pretrattamento fotocatalitico (Zhang et al., 2010; Chang et al., 2011; Liu et al., 2013).

In conclusione, la digestione anaerobica può essere considerata un passaggio cruciale nella gestione dei fanghi delle acque reflue, tuttavia, essa necessita di ulteriori miglioramenti nel rispetto dei limiti attuali a causa della complessità del processo biologico.

2.2.3 Possibili strategie di smaltimento

La gestione dei fanghi è da sempre un elemento critico per gli impianti di depurazione delle acque reflue in quanto non esiste un singolo processo che, da solo, sia in grado di garantire una piena sostenibilità del sistema. Inoltre, il costo del conferimento del fango agli impianti di compostaggio sta crescendo negli anni, rendendo questa pratica sempre meno conveniente e portando così alla ricerca di nuove soluzioni, essendo la valorizzazione dei fanghi un aspetto fondamentale per i WWTP.

Prima del 1998, i fanghi municipali prodotti venivano smaltiti principalmente nelle acque marine o utilizzati come fertilizzante nei campi agricoli (Odegaard et al.,2002). A partire da quell'anno, diverse legislazioni hanno vietato lo smaltimento dei fanghi in mare e, di conseguenza, i depositi di fanghi nelle discariche sono gradualmente diminuiti. L'utilizzo agricolo è diventato il principale metodo di smaltimento in tutto il mondo, seguito dall'incenerimento e dall'uso in altre aree come la silvicoltura, la bonifica, ecc. Le ultime tendenze nell'ambito della gestione dei fanghi di depurazione, ovvero la combustione, l'ossidazione a umido, la pirolisi, la gassificazione e la co-combustione di liquami hanno generato notevole interesse scientifico, garantendo un ulteriore ricavo di energia rinnovabile.

Le opzioni di riciclaggio più tradizionali, come l'uso diretto in agricoltura, sono tuttavia soggette a normative sempre più stringenti. I fanghi di depurazione contengono infatti azoto e fosforo, derivanti dalle fasi di nitrificazione-denitrificazione del processo di trattamento delle acque reflue. Ciò conferisce ai fanghi benefici fertilizzanti poiché tali elementi sono essenziali per la crescita delle piante, tuttavia, essi spesso contengono altri elementi che possono risultare dannosi se introdotti nella catena alimentare umana. Si tratta di: inquinanti organici persistenti (POPs), sostanze farmaceutiche, interferenti endocrini e metalli pesanti. Lo spandimento dei fanghi in agricoltura è quindi associato a problematiche di inquinamento dei suoli, delle falde acquifere e delle colture.

Diverse sono le alternative disponibili: i processi termici, implementati ad elevate temperature, consentono la produzione di prodotti di qualità, favoriscono la riduzione del volume del fango, distruggono gli organismi patogeni e tossici e permettono un elevato recupero energetico. Nonostante i numerosi benefici, un bilancio energetico globale è da valutare attentamente per evitare un eccessivo consumo a discapito del recupero energetico.

L'incenerimento è attualmente il metodo di smaltimento più utilizzato in molti Paesi. Questa tecnologia ha di recente sviluppato notevoli miglioramenti in termini di ingegneria di processo, efficienza energetica e compattezza. I vantaggi dell'incenerimento rispetto ad altre tecniche possono essere riassunti come segue:

• elevata riduzione del volume dei fanghi;

- distruzione termica di composti organici tossici;
- alto potere calorifico dei fanghi di depurazione;
- minimizzazione di odori (Khiari et al., 2004).

Tuttavia, l'incenerimento non costituisce un metodo di smaltimento completo in quanto circa il 30% dei solidi rimane come cenere, altamente tossica a causa dell'elevato contenuto di metalli pesanti (Malerius et al., 2003).

2.2.4 Trattamento e Smaltimento dei fanghi di depurazione in Europa

Normative europee

Come già accennato, i fanghi provenienti dalla depurazione delle acque reflue sono coperti da numerosi atti legali in Europa, tra cui quelli riguardanti la protezione delle acque, la fertilizzazione del suolo, la tutela ambientale e la gestione dei rifiuti.

È attualmente in atto la normativa "Sewage Sludge Directive 86/278/EEC" (SSD), promossa per la gestione dell'utilizzo dei fanghi di depurazione delle acque reflue in campo agricolo e per fissare i limiti di concentrazione per alcune sostanze che potrebbero essere nocive a esseri umani e ambiente. Essa stabilisce le concentrazioni limite consentite per sette metalli pesanti: cadmio, rame, nichel, piombo, zinco, mercurio, cromo e per la salmonella. La Commissione Europea sta valutando una revisione della Direttiva (Commissione Europea, 2016).

Secondo la "Direttiva 2000/76/CE" sull'incenerimento dei rifiuti (Parlamento Europeo e Consiglio dell'Unione Europea, 2000), i fanghi di depurazione sono considerati rifiuti e, come tali, possono essere inceneriti. Inoltre, in ottemperanza alla "Direttiva quadro sui rifiuti 2008/98/CE" alcuni tipi di fanghi di depurazione, rispettando i criteri di "End-of-waste", cessano di essere rifiuti.

La "Direttiva Europea 2018/851" ha come scopo principale la minimizzazione dei rifiuti e, quindi, la riduzione della produzione di fanghi dagli impianti di depurazione in quanto considerati tali.

La "Direttiva Discariche 99/31/CE" (Consiglio dell'Unione Europea, 1999) promuove inoltre il riutilizzo ed il riciclaggio dei fanghi, introducendo l'obbligo di ridurre la quantità di rifiuti organici smaltiti in discarica con lo scopo di prevenire o ridurre il più possibile le ripercussioni negative sulle acque superficiali, acque freatiche, suolo, atmosfera o sulla salute umana.

Considerando quindi:

- il quadro delle sempre più severe normative europee in materia di riutilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura;
- la Direttiva UE 2018/851 in cui la minimizzazione è elencata come priorità;
- gli elevati costi legati allo smaltimento dei fanghi

è chiaro che negli ultimi anni le tecniche per ridurre al minimo la produzione di fanghi sono diventate strettamente necessarie.

Soluzioni attuali e previsioni future

Germania, Regno Unito, Spagna, Francia e Italia producono quasi il 73% del totale dei fanghi di depurazione generati nei Paesi delll'UE-15 (Kelessidis et Stasinakis, 2012), come conseguenza del miglioramento della

rimozione di inquinanti (in particolare di nutrienti) richiesto dalle normative vigenti e della diffusa tendenza alla centralizzazione degli impianti di trattamento delle acque reflue in aree metropolitane ad alta densità di popolazione.

Una grande varietà di tecnologie per il trattamento dei fanghi viene impiegata nei Paesi dell'UE: la digestione anaerobica e quella aerobica sono i metodi di stabilizzazione più diffusi, applicati rispettivamente in 24 e 20 Paesi. La disidratazione meccanica è preferita generalmente rispetto all'uso dei letti di essiccazione, mentre l'essiccazione termica viene applicata principalmente nei Paesi dell'UE-15 (soprattutto in Germania, Italia, Francia e Regno Unito). Nonostante il continuo aumento dei costi (Anjum et al., 2016), il compostaggio viene ancora ampliamente applicato in Paesi come Estonia, Francia, Slovacchia, Svezia, Ungheria e Repubblica Ceca, che utilizzano questa tecnica per trattare la maggior parte dei fanghi da loro prodotti (Praspaliauskas et al., 2017).

L'Europa presenta scenari socio-politici molto vari; questo influisce sulle legislazioni relative allo smaltimento dei fanghi di depurazione che devono adattarsi a situazioni molto difformi tra loro. Anche internamente alle stesse Nazioni le norme possono variare a causa di fattori locali. Nonostante circa il 40% del totale dei fanghi prodotti in UE venga destinato all'uso agricolo (Eurostat, 2015), alcuni Paesi hanno imposto valori limite di concentrazioni di contaminanti sempre più rigorosi rispetto a quelli riportati nella SSD. Molti Paesi hanno aggiunto nuovi contaminanti all'elenco mentre altri, considerando l'elevato rischio ambientale, hanno addirittura abbandonato questo metodo di smaltimento (Kacprazak et al., 2017).

Per quanto riguarda il conferimento dei fanghi in discarica, questa modalità viene sempre meno utilizzata a causa degli impatti negativi legati alla produzione di percolato, alle emissioni di CO₂ equivalente (Kacprzak M. et al., 2017) e per via della normativa europea sempre più rigida sul contenuto accettabile di carbonio e/o materia organica.

L'alternativa principale all'utilizzo dei fanghi in agricoltura è il trattamento termico in quanto garantisce un considerevole recupero energetico. Tuttavia, in alcuni Stati come l'Italia, l'accettazione di queste tecnologie è ancora qualcosa di questionabile.

L'evoluzione complessiva dei processi di riutilizzo, recupero e smaltimento fanghi nei Paesi europei appartenenti alla classe EU-15 tra il 1992 e il 2015 è rappresentato in Figura 2.2. Secondo i dati rappresentati, l'applicazione dei fanghi come fertilizzanti nei campi agricoli è il metodo di riutilizzo più comune, l'incenerimento è in continua crescita passando da 11% a 28% (della produzione totale di fanghi) tra il 1992 e il 2015. Lo smaltimento in discarica, come si può notare dal grafico in Figura 2.2, è invece in progressiva diminuzione.



Figura 2.2- Evoluzione dei metodi di riutilizzo, recupero e smaltimento dei fanghi di depurazione nei Paesi europei appartenenti alla classe EU-15 tra il 1992 e il 2015 (European Commission Eurostat, 2015).

Produzione e gestione dei fanghi di depurazione in Italia

In Italia, i fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue vengono considerati rifiuti in ottemperanza al "Decreto Legislativo del 3 aprile 2006, n. 152" (Repubblica italiana, 2006). Di conseguenza, deve essere utilizzato un codice CER (catalogo europeo dei rifiuti) per identificare il rifiuto. Ai sensi del "Decreto Legislativo 27 gennaio 1992, n. 99", che recepisce la Direttiva 86/278/CEE, i fanghi di depurazione possono essere usati in agricoltura, prestando però alcuni accorgimenti, ad es. in seguito a specifici trattamenti e se non superano i limiti stabiliti (Repubblica Italiana, 1992).

Secondo i dati raccolti all'interno del "Rapporto dei rifiuti speciali" dell'ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) del 2020, nell'anno 2018 il quantitativo di fango proveniente dal trattamento delle acque reflue urbane in Italia è risultato essere di circa 3,1 milioni di tonnellate mentre quello proveniente dalle acque reflue industriali era di circa 70 mila tonnellate.

Secondo i dati ISPRA, Lombardia ed Emilia Romagna, con rispettivamente 445 mila e 387 mila tonnellate, sono state le regioni ad aver prodotto più fanghi, seguite da Veneto e Lazio.

Nel 2018, la gestione dei fanghi di depurazione in ambito urbano ha raggiunto i 2,9 MT, mentre la gestione di fanghi di origine industriale ha toccato le 780 mila tonnellate. La Figura 2.3 riporta i dati relativi all'organizzazione dei fanghi delle acque reflue urbane (anno 2018). Si può notare che il 56% dei rifiuti è stato indirizzato allo smaltimento finale mentre il 40% al recupero, facendo registrare un incremento della percentuale smaltita rispetto al 2017.



Figura 2.3- Sintesi delle forme di gestione dei fanghi prodotti dal trattamento delle acque reflue, anno 2018 (ISPRA, 2020).

Tra le varie tecniche di smaltimento, il trattamento biologico è stato il più adoperato, con circa 951 mila t di fango trattate mentre, tra le opzioni di recupero, prevale quello di sostanze organiche, con 820 mila tonnellate calcolate (ISPRA, 2020).

2.3 Il ruolo del biochar come additivo per la digestione anaerobica dei fanghi di depurazione Molti processi sono stati studiati nel corso degli ultimi anni con lo scopo di aumentare la resa di metano durante la DA dei fanghi. Tra questi, i più utilizzati finora sono stati i pretrattamenti termici in quanto consentono di incrementare la digeribilità e la disidratazione dei fanghi (Xie et al., 2017). Numerosi additivi sono stati recentemente esaminati, tra cui le nanoparticelle di metalli (come cobalto, ferro, nickel) e il carbone attivo, utilizzato spesso come materiale di supporto per la crescita di batteri e per la riduzione del tempo di reazione dei fanghi (Arif et al., 2018).

Negli ultimi anni è stato studiato l'utilizzo del biochar (BC) come additivo per i processi di digestione anaerobica. Esso è il residuo solido carbonioso del trattamento termochimico (ad es. pirolisi) di biomasse. La pirolisi è un processo in grado di convertire, in assenza di ossigeno (o in quantità di ossigeno limitate), biomasse solide secche in: sostanze chimiche liquide (bio-oil), biocarburanti gassosi (syngas) e sostanze solide carboniose (biochar).

I possibili processi di produzione ed i prodotti della pirolisi sono schematizzati in Figura 2.4. In particolare, pirolisi lente a bassa temperatura (400-500 °C) garantiscono produzioni maggiori di sostanze solide carboniose rispetto a quelle di carburanti liquidi/gassosi (syngas e bio-oil). Sebbene in passato la pirolisi si concentrasse sulla produzione di biocarburanti liquidi da fonti energetiche appositamente coltivate, studi più recenti hanno dimostrato che ciò non è conveniente a meno che la materia prima sia poco costosa, secca e prontamente disponibile.

Sia la DA che la pirolisi possono contribuire a realizzare gli obiettivi di economia circolare ad oggi prefissati nonostante finora la ricerca sui processi biologici e termochimici sia progredita lungo percorsi paralleli e separati, spesso in competizione.



Figura 2.4-Possibili processi e prodotti della pirolisi di biomasse. (Chiappero et al., 2020)

Il BC è conosciuto in particolare per il suo utilizzo come ammendante del suolo, ma può anche essere usato come isolante nell'edilizia, per l'imballaggio di alimenti, per il trattamento delle acque reflue, per la pulizia dell'aria, per la filtrazione dell'acqua potabile e come agente di compostaggio.

Il BC può anche essere aggiunto in un reattore di DA per favorire la stabilizzazione del processo così come per incrementare la produzione di metano (Wu et al., 2019). Studi recenti hanno infatti suggerito che il BC abbia importanti proprietà tra cui: elevata porosità (PV), ampia superficie specifica (SSA), buona conducibilità elettrica (EC), eccellente capacità di scambio cationico (CEC) e presenza di specifici gruppi funzionali superficiali. Queste proprietà fisico-chimiche consentono al biochar di agire come catalizzatore, adsorbente, trasportatore o tampone. Un'altra importante particolarità del BC è che può essere prodotto con un'ampia varietà di proprietà fisico-chimiche controllando la materia prima, le condizioni di pirolisi ed il processo di attivazione risultando così "su misura" per applicazioni specifiche. Il BC rappresenta quindi il collegamento chiave tra pirolisi e DA.

Precedenti studi hanno confermato la validità dell'utilizzo del BC come additivo per la DA di diversi substrati quali scarti alimentari e frazione organica di rifiuti solidi urbani (FORSU). Miglioramenti del tasso di degradazione di VFAs e della resa di produzione di metano sono stati osservati durante la digestione di questi substrati (Wang et al., 2017). Studi condotti da Shen et al. (2015) hanno dimostrato che il BC può incrementare l'alcalinità dei fanghi e mitigare l'inibizione dell'ammoniaca nei sistemi di digestione anaerobica (Shen et al, 2015).

Inoltre, risultati soddisfacenti sono stati ottenuti dall'aggiunta di BC in reattori contenenti digestato (post DA). Numerosi studi hanno infatti dimostrato che alcune tipologie di BC possono favorire la ritenzione di nutrienti e ottimizzare il rapporto carbonio-azoto. Ne consegue che non è necessario, una volta terminato il processo di digestione anaerobica, separare il biochar dal substrato digerito in quanto l'applicazione di quest'ultimo in campi agricoli potrebbe garantire ulteriori benefici. In Figura 2.5 è schematizzato un processo di riciclo dei fanghi di depurazione delle acque reflue con produzione e aggiunta di biochar.



Figura 2.5- Schema di riciclaggio dei fanghi con aggiunta di biochar (Shen et al., 2015).

Nonostante i numerosi risultati ottenuti a favore dell'utilizzo del biochar, alcuni impatti negativi sono stati osservati. Ad esempio, Shen et al. (2016) hanno riportato che alti carichi di BC possono inibire la produzione di metano e biogas (Shen et al., 2016), Qin et al. hanno inoltre dimostrato che l'utilizzo di BC magnetico diminuisce la produzione di metano dalla frazione organica dei rifiuti solidi organici (FORSU), a causa della competizione di elettroni con l'ossido di ferro (Qin et al., 2017). La diversità osservata tra i risultati può essere attribuita alle differenze dei BCs utilizzati in termini di composizione e struttura della biomassa, pretrattamenti, condizioni di pirolisi e trattamenti post pirolisi.

Nei paragrafi successivi sono analizzate nel dettaglio le proprietà del BC e vengono illustrati i benefici che potrebbero derivare dall'applicazione di questo additivo nei processi di DA.

2.3.1 Materie prime

Il BC è un composto organico eterogeneo, costituito essenzialmente da carbonio (fino a oltre il 90%), del quale una quota chimicamente più labile (in genere non superiore al 10 %) è facilmente degradabile e un'altra composta di anelli aromatici recalcitranti (resistenti alla decomposizione biologica) che rendono tale prodotto stabile nel tempo. Sono presenti inoltre H₂O, H, O, N, S, sostanze volatili, ceneri e minerali (principalmente potassio, calcio, magnesio, fosforo, zolfo e silicio) in quantità variabili a seconda delle caratteristiche di pirolisi e della composizione della materia prima.

La presenza di gruppi funzionali superficiali come quello idrossile, carbossilico e ammino, espressi rispettivamente come rapporto di H:C, O:C e N:C, dipende principalmente dalla materia prima ed è ridotta per temperature di pirolisi più elevate. Inoltre, il rapporto H:C viene considerato come misura del grado di aromatizzazione del BC e il rapporto O:C come indicatore di gruppi funzionali ossigenati.

Il BC deriva da un'ampia gamma di materiali lignocellulosici tra cui legno, residui agricoli, rifiuti alimentari, sostanze organiche industriali, fanghi di depurazione e letame composti per lo più da cellulosa, emicellulosa (xilano), lignina, piccole quantità di composti organici (fenoli, fitosteroli e grassi) e inorganici (P, N, S, Si, metalli alcalini e alcalino terrosi e tracce di altri minerali). Secondo studi condotti da Collison M. et al., un alto contenuto di lignina e minerali nella materia prima determinano rese più elevate di BC (<u>Collison et al., 2009</u>) e, in genere, biomasse legnose ed erbose generano un BC più ricco di carbonio rispetto ai fanghi di depurazione e al letame.

I BCs derivanti da biomasse lignocellulosiche come erba, legno e residui colturali di solito hanno un alto contenuto di carbonio, elevato rapporto C/N e basso contenuto di ceneri (<u>Mukome et al., 2013</u>). Inoltre, le proprietà redox e la conducibilità elettrica di questi BCs sono fortemente influenzati dalla temperatura di pirolisi e dalla materia prima. Al contrario, BCs ottenuti da materiali non lignocellulosici come letame e fanghi di depurazione hanno un basso contenuto di carbonio ed alto contenuto di ceneri (<u>Lu et al., 2013</u>). Nonostante il contenuto di carbonio relativamente basso di questi biochar, va sottolineato che, eteroatomi (ad es. N, P, S, B) o siti drogati con metalli pesanti possono formarsi durante la pirolisi a causa della ricca concentrazione di proteine e di metalli dei loro substrati originali consentendo l'aumento di siti redox attivi (<u>Lu et al., 2013</u>; <u>Zan et al., 2017</u>).

2.3.2 Modalità di produzione

Sono diverse le tecnologie attualmente utilizzate per la produzione di BC. Queste includono: la torrefazione (trattamento della biomassa in assenza di ossigeno, a pressione atmosferica e temperature comprese tra 200-300 °C), la pirolisi, la gassificazione (trattamento a temperature maggiori di 750 °C in presenza di un agente gassificante o ad alte pressioni) e la carbonizzazione idrotermale (HTC, da biomassa umida ad una temperatura compresa tra 175-300 °C) (Meyer et al., 2011). La produzione di BC dipende anche dalle condizioni operative dei suddetti processi tra cui la velocità di riscaldamento, la temperatura massima raggiunta, il tempo di permanenza ed il trasporto dei gas generati.

Tra i processi elencati, la pirolisi è la tecnologia più efficiente in termini di produzione di BC da materia prima relativamente secca (contenuto di umidità inferiore al 10%). Tuttavia, l'HTC sta guadagnando un interesse

crescente in questo campo. Confrontando i BCs sintetizzati dai due diversi metodi si possono osservare alcune differenze: la pirolisi della biomassa porta a rese di BC maggiori e, quest'ultimo, risulta essere molto poroso e contenere un quantitativo di ceneri elevato; l'hydrochar è caratterizzato invece da una struttura non porosa, contenuto di carbonio fisso e totale inferiore e quantità di gruppi funzionali alchilici maggiore (Kumar et al., 2020).

Esistono diverse modalità di pirolisi: lenta, intermedia, veloce, flash, ultra-pirolisi, condotta sottovuoto, a pressione atmosferica o sotto pressione. Come risultato dell'equilibrio tra reazioni primarie, secondarie di cracking e ricombinazione, le rese di bio-olio sono tipicamente massimizzate (fino al 70%) a temperature intermedie (450–550 °C), velocità di riscaldamento elevate (100–500 °C / s) e tempi di permanenza del vapore brevi (<1–2 s), caratteristici della pirolisi rapida. In queste condizioni, i rendimenti del BC sono tipicamente dell'ordine di 15-20%. D'altra parte, si ottengono quantitativi di BC più elevati (25-40%) a temperature moderate (300–450 °C), velocità di riscaldamento inferiori (~ 1 °C / s) e tempi di permanenza del vapore più lunghi (> 5–10 s), rappresentativi della pirolisi lenta o intermedia (Chiappero et al., 2020).

Diverse condizioni di pirolisi si traducono inoltre in differenti valori di SSA, capacità di adsorbimento, pH, gruppi funzionali, strutture poliaromatiche condensate e metalli redox attivi (come Fe, Cu e Mn) (Shanmugam et al., 2018).

2.3.3 Attivazione del biochar

Il BC può essere utilizzato tal quale in seguito alla pirolisi oppure dopo un processo di attivazione che comporta la modifica delle sue proprietà chimiche e fisiche. In particolare, l'attivazione aumenta le dimensioni dei pori e ne modifica la distribuzione.

L'attivazione può avvenire tramite processi chimici e fisici. La prima utilizza agenti chimici generalmente acidi o alcalini, ad es. H₃PO₄, HNO₃, KOH, NaOH, H₂SO₄ e ZnCl₂ (Tan et al., 2017). Questa tipologia di attivazione avviene in genere in due fasi: inizialmente il biochar viene bagnato, fino ad impregnarsi, con il composto chimico scelto e, successivamente, viene trattato ad alte temperature. I vantaggi che ne conseguono sono: incremento della porosità, aumento dell'area superficiale e nascita di gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie, essenziali per la rimozione di contaminanti e per l'assorbimento di nutrienti. In particolare, l'attivazione chimica permette la "funzionalizzazione" del BC, ovvero, crea gruppi funzionali specifici selettivi sulla superficie di quest'ultimo. A seconda dell'agente chimico selezionato e delle condizioni di trattamento termico utilizzate è possibile ottenere diversi gradi di attivazione. D'altro canto, il BC attivato deve essere accuratamente lavato con acqua deionizzata per neutralizzarne il pH e rimuovere eventuali residui di sostanze chimiche che impattano negativamente sull'ambiente.

L'attivazione fisica è preferibile in quanto non utilizza sostanze chimiche ma agenti ossidanti fisici quali vapore, CO₂, ozono o aria/O₂, a temperature in genere superiori a 700 °C. Gli agenti fisici sono in grado di gassificare gli atomi di carbonio provocando così un allargamento dei pori, aumentando la superficie specifica del BC e garantendo un volume elevato di meso-macro pori (Dalai et al., 2007).

Le sfide principali dell'attivazione del BC sono senza dubbio relative ai potenziali impatti ambientali negativi e ai fabbisogni ad alta intensità energetica, soprattutto per l'attivazione chimica.

2.3.4 Caratteristiche fisico-chimiche

La selezione della materia prima, della tecnologia di produzione e della modalità di attivazione è molto importante in quanto può portare alla nascita di BCs con caratteristiche molto diverse.

Uno dei parametri fondamentali è la superficie specifica (SSA) $[m^2 g^{-1}]$, che rappresenta il rapporto tra l'area superficiale e la massa totale delle particelle di BC; essa è la responsabile della capacità di adsorbimento. Questo parametro può variare in modo significativo a seconda delle condizioni di produzione. Sebbene la SSA del BC (circa 150 m² g⁻¹) sia inferiore rispetto a quella del carbone attivo in granuli (GAC) (890 m² g⁻¹), la distribuzione delle dimensioni dei macropori risulta essere più estesa (1-40 µm) di quella del GAC (1 µm).

La porosità può essere descritta dal volume dei pori (PV) (m³ g⁻¹) e dalla distribuzione delle dimensioni dei pori, inclusi micro, meso e macropori (rispettivamente < 2 nm, 2-50 nm, > 50 nm), sulla base dei loro diametri interni.

L'abbondanza relativa di questi pori produce strutture diverse di BC; poiché i micro-pori contribuiscono maggiormente alla superficie specifica del BC, micro e meso-pori sono essenziali per la sua capacità di adsorbimento, mentre i macro-pori possono garantire un habitat appropriato per la crescita di microrganismi (<u>Carrere et al., 2016</u>).

Inoltre, l'aumento della temperatura di pirolisi riduce le concentrazioni di gruppi carbonili alifatici, gruppi funzionali ossigenati, azoto, ossigeno e idrogeno sulla superficie del BC mentre porta ad un aumento della massa di carbonio, di volume dei micro-pori, di contenuto di ceneri e carbonio fisso (<u>Novak et al., 2009</u>). Anche il contenuto di minerali migliora aumentando la temperatura di pirolisi secondo lo studio condotto da Li H. (<u>Li</u> H. et al., 2017) mentre la capacità di scambio cationico (CEC) diminuisce.

Il pH, in genere basico, aumenta con la temperatura di pirolisi a causa della volatilizzazione dei gruppi funzionali acidi e dell'aumento del contenuto di ceneri (Lehmann et al.,2015). Il BC, infine, presenta caratteristiche redox essendo in grado di donare e accettare elettroni.

2.3.5 Capacità tampone ed alcalinità

Durante un qualsiasi processo di DA si osserva sempre la produzione di acidi grassi volatili, in grado di contrastare il lavoro dei microrganismi metanigeni. Quando l'accumulo di VFAs si verifica il pH cala e, in alcuni casi, il processo di DA fallisce.

La capacità tampone in un digestore, collegata alla capacità di neutralizzare l'accumulo di VFAs, si presenta sotto forma di anidride carbonica e bicarbonato. Anche il BC si è dimostrato capace di contrastare l'accumulo di VFA grazie alla presenza di gruppi funzionali (come l'ammina) che adsorbono gli ioni H⁺ e mitigano l'improvviso calo del pH, e di materiali inorganici (come Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Si e S). Tra questi, i metalli alcalini e alcalino terrosi sono i responsabili della capacità tampone del BC (Chiappero et al., 2019).

Inoltre, l'elevata porosità del BC potrebbe fornire un supporto per la crescita e la protezione di microbi funzionali selettivi strettamente attaccati ad esso sotto stress acido e promuovere l'attività di partner microbici migliorando la degradazione di VFAs (Luo et al., 2015).

La Tabella 2.3 riassume i dati di letteratura relativi alla capacità tampone del BC e ai suoi effetti sulla produzione di biometano da substrati di natura diversa, mostrando alcalinità totale, pH e aumento della produzione di CH_4 (%), compreso tra 8% e 26% circa. Ad esempio, Wei et al. (2020) hanno osservato maggiori produzioni di metano e rimozioni di solidi con l'aggiunta di BC da stoppa di mais (ricca di metalli alcalino terrosi) in processi di DA di fanghi primari (Wei et al., 2020). Gli autori hanno inoltre osservato un'alcalinità totale più elevata (3500-4700 mg L⁻¹ CaCO₃) e pH basici nei reattori contenenti il BC.

Condizioni di pirolisi			Condizioni operative di DA				Risultati della capacità tampone					
T(°C)	Tempo (min)	Reattore	Biomassa	T (°C)	HRT o durata (gg)	Substrato	Inoc ulo	Alcalinità (g L ⁻¹ Ca	Alcalinità totale (g L ⁻¹ CaCO ₃) pH		Aumento di CH4 (%)	
								Controllo	BC	Controllo	BC	
350	180	Forno a muffola	Letame da latte	20	35	Letame da latte	Fango Anaerobi∞	1.8-4.8	5.3- 7.3	7.18	7.71	26.47
350	180	Forno a muffola	Letame da latte	35	35	Letame da latte	Fango Anaerobico	1.8-4.8	5.3- 7.3	7.09	7.68	24.9
350	180	Forno a muffola	Letame da latte	55	35	Letame da latte	Fango Anaerobico	1.8-4.8	5.3- 7.3	7.12	7.55	24.69
500	120	Forno a Tubo	Vermicompost	35	50	Letame da pollo	Fango Anaerobico	6	7.3	7.0-7.1	7.8-8.0	N.P
500	120	Forno a Tubo	Vermicompost	35	15	Scarti da cucina	Fango Anaerobi∞	0	2.3	3.5-3.7	4.7-49	N.P
600	120	Klin	Stoppa di mais	55		Fango primario	Fango Anaerobico	2.8	3.5- 4.7	7.2	7.6-8	8.6-17.8
350	15		Digestato da fango refluo	37		Scarti di frutta	Fango Anaerobico	N.P	N.P	4.5-5	7.50	13-27
550	15		Digestato da fango refluo	37		Scarti di frutta	Fango Anaerobi∞	N.P	N.P	4.5-5.5	7-8.6	12.0-22.0
500	120	Pirolisi lenta	Paglia di riso	35	25	Fango solido municipale	Fango Anaerobico			7.8	7.5	11.69

Tabella 2.3- Risultati della caduta di pH e resa di CH4 di processi di DA in presenza di diversi tipi di BC (N.P Not Provided). (Chiappero et al., 2020)

2.3.6 Adsorbimento di sostanze inibenti

Come già illustrato al Capitolo 2.1.4, elevate concentrazioni di NH_3 e di ammonio NH_4 ⁺ possono portare al fallimento del processo di DA. Chen et al. (2008) hanno riportato un intervallo di concentrazioni di azoto ammoniacale totale, compreso tra 1,7 e 14 g L⁻¹, che può provocare una riduzione del 50% della produzione di metano (Chen et al., 2008).

Un' ulteriore qualità del BC è la capacità di mitigare l'inibizione della DA causata dall'accumulo di ammoniaca, con conseguente riduzione della fase di latenza e aumento della produzione di metano. I meccanismi di adsorbimento dell'ammoniaca sulla superficie del BC da acque reflue e digestato sono stati studiati fornendo risultati molto promettenti. Yin et al. (2017) sono giunti alla conclusione che l'adsorbimento fisico dell'ammonio sulla superficie del BC potrebbe essere supportato da alti valori di SSA e PV (<u>Yin et al., 2017</u>). Altri studi hanno invece suggerito che alcune caratteristiche, quali lo scambio ionico tra gruppi funzionali acidi e superficie di BC e CEC potrebbero avere maggiore influenza sulla capacità di adsorbimento dell'azoto. Zhang et al. (2014) hanno inoltre scoperto che il BC proveniente dalla pirolisi della pannocchia di

mais a 400 ° C ha una maggiore capacità di assorbimento dell'ammonio rispetto a quello prodotto a 600 °C per la presenza di gruppi funzionali con maggiore acidità (<u>Zhang et al., 2014</u>). Quindi, la definizione dei corretti parametri di controllo e, in particolare, della temperatura di pirolisi è fondamentale per migliorare la capacità di adsorbimento dei BCs.

2.3.7 Immobilizzazione e acclimatazione dei microrganismi

L'immobilizzazione e l'acclimatazione di consorzi microbici in mezzi di supporto sono comunemente ricercati per contrastare gli inconvenienti comuni dei processi di DA, grazie all'intensificazione delle relazioni sintrofiche, insieme ad una maggiore resistenza ai fattori inibenti. Wang et al. (2018) hanno dimostrato che il BC può agire come nucleo per l'aggregazione e l'acclimatazione dei microrganismi, garantendo un aumento del tasso di crescita (Wang et al., 2018).

Diversi studi hanno osservato inoltre che l'attaccamento e la colonizzazione di popolazioni microbiche su BC possono limitare i rischi di "wash-out", accelerare l'acclimatazione dei microbi durante l'inibizione indotta dal substrato, ridurre la distanza tra batteri sintrofici e metanigeni, facilitare il trasferimento di elettroni tra specie e gli scambi di altri metaboliti (Chiappero et al., 2020).

In genere, l'immobilizzazione dei microrganismi è favorita da maggiori SSA, da strutture e porosità adeguate e dall'idrofobicità del materiale, conseguendone che i materiali conduttivi agiscono come supporti ideali.

2.3.8 Promozione di metabolismi sintropici

Il BC può incrementare la produzione di metano durante i processi di DA grazie alle proprietà conduttive che lo caratterizzano. L'aggiunta di BC favorisce infatti il trasferimento di elettroni tra batteri anaerobici ed archea strettamente attaccati alla sua superficie. Il trasferimento di elettroni interspecie tra batteri gioca un ruolo importante nel determinare le prestazioni della metanogenesi anaerobica. Grazie all'aggiunta di BC durante la DA, l'accettore di elettroni attiva metalli redox favorendo il trasferimento di elettroni interspecie (IET) (Luo et al., 2015; Shanmugam et al., 2018). Il processo può avvenire seguendo due percorsi differenti:

- Trasferimento di elettroni interspecie indiretto (IIET) tramite sostanze solubili (es. idrogeno, formiato, acetato) e insolubili (sostanze umiche). In questo caso, l'idrogeno e il formiato operano come navette elettroniche tra batteri produttori e metanigeni. Secondo la legge di Fick, la diffusione regola il trasferimento di un metabolita tra microrganismi, tuttavia, questa diffusione è un processo molto lento e quindi l'IIET è considerato un collo di bottiglia nella produzione di metano (Morris et al., 2019).
- Trasferimento di elettroni interspecie diretto (DIET) tramite la conducibilità elettrica di pili e proteine di trasporto di elettroni legati alla membrana e a materiali conduttivi (ad esempio magnetite, biochar, carbone attivo granulare). Esso consiste nella formazione di una corrente elettrica tra donatore di elettroni e microrganismi accettori senza mediazione, risultando il metodo più veloce per il trasferimento.

Sulla base dei cambiamenti della composizione della comunità microbica, molti studi hanno giustificato il potenziamento dell'attività di DA attraverso il miglioramento dei meccanismi di trasferimento interspecie di idrogeno e formiato o, più frequentemente, di DIET tramite biochar conduttivo.

L'interruzione dell'associazione sintropica può portare all' instabilità del reattore a causa della diminuzione del pH, seguita dall'accumulo di VFAs. Questa limitazione è stata affrontata negli ultimi anni rafforzando l'interazione tra i microrganismi con l'aggiunta di materiali conduttivi a base di carbonio.

2.3.9 Effetti del biochar sulla qualità del digestato

Il digestato ottenuto in seguito alla DA è ricco di sostanze nutritive e, quindi, è considerato un buon ammendante agricolo. Tuttavia, sono numerose le limitazioni imposte dalle normative sui quantitativi di ammoniaca, acidi organici volatili, composti fenolici, metalli pesanti, IPA e PCB consentiti. Il digestato disidratato potrebbe essere utilizzato, inoltre, per il riscaldamento a combustione ma questo implicherebbe perdite di nutrienti e metalli che impattano negativamente sull'ambiente e sui raccolti. Di conseguenza, tre approcci sono stati convenzionalmente applicati per la riduzione dell'inquinamento diffuso dall'applicazione del digestato come ammendante agricolo (Fagbohungbe et al., 2016). Essi sono:

- Recupero dei nutrienti dal digestato;
- Regolazione del rapporto carbonio/azoto;
- Utilizzo di un additivo per l'aumento della capacità di ritenzione dei nutrienti.

Possibili perfezionamenti della qualità del digestato derivano da alcune caratteristiche del BC tra cui: SSA, gruppi funzionali, contenuto di ceneri e presenza di metalli (in partcolare metalli alcalini e alcalino terrosi). Il BC può infatti favorire la ritenzione dei nutrienti e mitigare la lisciviazione di metalli pesanti ed inquinanti tramite l'assorbimento fisico e chimico di sostanze organiche, fosfato, ammonio, nitrati, nitriti, metalli e CO₂ (<u>Chiappero et al., 2019</u>). Gli spazi e le cavità rendono il BC simile ad una spugna che cattura l'acqua rendendola disponibile nel tempo, ma anche capace di attirare sostanze contaminanti immobilizzandole e trattenere nutrienti e fertilizzanti cedendoli a poco.

Shen et al. (2015) hanno inoltre dimostrato che la presenza di BC nel digestato può determinare un aumento sostanziale della quantità di macro e micro-nutrienti come N, P, K, Ca, Mg, e Fe (<u>Shen et al., 2015</u>) contribuendo così al miglioramento del compostaggio in termini di qualità e prestazioni di processo.

2.3.10 Biogas upgrading

L'upgrading del biogas è necessario ai fini di soddisfare i requisiti e gli standard di motori e condutture, sebbene esso richieda costi energetici fino al 55% del costo totale di produzione del biometano (Shen et al., 2016).

Recentemente, il BC è stato studiato per l'adsorbimento di CO_2 e H₂S dal biogas per applicazioni in situ ed ex situ. Esso potrebbe sostituire, in futuro, metodi tradizionali come il lavaggio ad acqua, la separazione criogenica e l'assorbimento con membrane.

Diversi studi hanno indagato la fattibilità del potenziamento del biogas in situ con l'aggiunta di BC, ottenendo come risultati finali contenuti di metano che raggiungevano la qualità prevista alla pipeline. Tuttavia, altre ricerche hanno dimostrato che dosi troppo elevate potrebbero portare al rallentamento della produzione di CH₄.

Considerando le applicazioni di BC ex situ, i risultati ottenuti negli ultimi anni indicano una capacità di adsorbimento della CO₂ e dell'H₂S compresa tra 0,4-2,3 mmol g⁻¹ e 0,2-19,1 mmol g⁻¹ rispettivamente (Chiappero et al., 2020). Sethupathi et al. (2017) hanno valutato l'adsorbimento di CH₄, CO₂ e H₂S in un flusso di biogas sintetico ad opera di quattro tipi di BCs in adsorbitori a letto fisso durante esperimenti continui. Gli autori hanno concluso che il CH₄ non è stato adsorbito ma solo la CO₂ e il H₂S sono stati catturati dai BCs mostrando una capacità di adsorbimento media pari a 0,208 mmol g⁻¹ e 0,126 mmol g⁻¹ rispettivamente (Sethupathi et al., 2017). In contrasto con i risultati ottenuti per la CO₂, nei quali sembrava che l'adsorbimento fosse principalmente fisico, l'adsorbimento di H₂S pareva coinvolgere meccanismi chimici. Il BC è quindi un promettente materiale adsorbente per la pulizia del biogas ex situ anche se ulteriori studi dovrebbero valutare l'adsorbimento di CO₂ e H₂S insieme a NH₃ considerando i loro adsorbimenti competitivi, insieme all'influenza del vapore acqueo e all'eventuale rimozione di CH₄.

Osservazioni generali

Da quanto descritto nei capitoli precedenti, il BC risulta essere un buon additivo per i processi di DA, tuttavia, esistono ancora alcune barriere che ne impediscono la commercializzazione su larga scala. Infatti:

- gli studi attuali sull'utilizzo del BC nei processi di DA si concentrano principalmente su esperimenti in laboratorio con alimentazione batch su volumi generalmente piccoli;
- un dosaggio eccessivo di BC o una produzione di quest'ultimo con modalità non appropriate può inibire la DA;
- la produzione di BC con proprietà chimico-fisiche richieste dipende dalla materia prima utilizzata e dalle condizioni di lavorazione, quindi, è difficile mantenere la consistenza desiderata del BC prodotto;
- alcuni meccanismi coinvolti nel processo, come il DIET, non sono ancora completamente compresi.

Una sintesi dei lavori più recenti incentrati sugli effetti del BC nei processi di DA è illustrata in Tabella 2.4. Negli esperimenti di DA semicontinui e continui, l'aggiunta di BC ha in genere migliorato la produzione di metano e ha garantito tassi di rimozione di COD più elevati.

Sebbene ci sia un buon accordo tra gli studi in termini di miglioramento delle prestazioni del processo di DA (riduzione di 11-30% delle fasi di ritardo e incrementi di 11-50% dei tassi di produzione di metano), non esiste un'ipotesi comune per spiegare l'influenza del BC sulle popolazioni microbiche.
Biochar					Digestic	one Anaerobica		
Biomassa di partenza	Produzione	Dose Biochar	Substrato	Inoculo	Temperatura [°C]	Metodo Sperimentale	Risultati	Meccanismi possibili
Segatura	Pirolisi: -500 °C -1 h -20 °C/ min	10 g/L	Rifiuti di frutta (TS=94.2 g/l)	WAS (TS=89.1 g/l)	55 °C	Batch V=120 mL S/I (VS)= 0.25- 3	↓ lag phase ↑produzione di CH₄	↑ capacità tampone Acclimatazione dei microrganismi Promozione di DIET
Segatura	Pirolisi: -500°C	15 g/L	Rifiuti organici + Fango di supero (TS= 9.2%)	Scarti della produzione di birra (TS=52%)	55°C	Semi-continuo WV=150 mL	↑ produzione di CH ₄ del 5.5-36.9% ↑contenuto di metano del 13.7-253 %	↑ ossidazione sintropica di VFAs Elevata superficie specifica Attaccamento dei microrganismi al BC
Lolla di riso	Gassificazione: -900-1000 °C	1%, 3% w/w	Letame bovino + acqua (TS= 5%)	-	35 °C	Batch V=1400 mL	↑ produzione del biogas del 31% ↓ % CH₄ del 7%	Formazione di biofilm sul biochar
Lolla di riso	Gassificazione: -900-1000 °C	1%, 3% w/w	Letame bovino + acqua (TS= 5%)	-	25-30 °C	Semi-continuo WV=12 L HRT= 20 giorni	↑ produzione del biogas del 4-5% ↓ % CH4	Mancanza di tempo per la formazione di biofilm
Guscio di cocco	Pirolisi: -450 °C	1:1 (TS)	Scorza di agrumi (TS=16.6%)	DA in WWTP (TS=11.0%)	35°C	Batch V=500 mL S/I=0.31-0.33 (VS)	↓ lag phase ↑produzione di CH4	Adsorbimento del limonene dal biochar
Letame di mucca	Pirolisi: -500 °C -4 h -100 °C/h	2-14 g/L	fecce di birra secca (TS=62.5%)	DA in WWTP meso (TS=36.7%)	35 °C	Batch WV=150 mL TS=25% S/I=3 (TS)	↓ lag phase ↑produzione di CH4 cum. Aumentata dell'82.9 %	Promozione di DIET Colonizzazione e fomazione di biofilm sul BC ↑ alcalinità e↑ pH
Legno da frutto	Pirolisi: -800-900 °C	10 g/L	Glucosio (6 g/l)	fango da DA + ammonio: 0.26, 3.5, 7 gN/l	35°C	Batch Flaconi di siero	↓ lag phase del 5.9- 23.9% ↑produzione massima di CH ₄ del 23.5-47.1%	Nessun adsorbimento di NH4 Nessuna capacità tampone Promozione di DIET
Legno da frutto	Pirolisi: -800 °C	10 g/L	Soluzione di nutrienti + glucosio (2-8 g/l)	Digestato delle acque reflue meso (1 g VS/I)	35°C	Batch Flaconi di siero V=500 mL	↓ lag phase del 11.4 30.3% ↑produzione massima di CH ₄ del 5.2-86.6%	Colonizzazione selettiva di microbi funzionali Nessuna capacità tampone Promozione di DIET
Legno di pino	Pirolisi: -600 °C -2h	5 g/L	Acque reflue sintetiche con butirrato	Digestato di fango secondario (TSS=13.1 g/L)	37 °C	UASB WV=1000 mL	↑produzione di CH₄ del 25% ↑rimozione del COD	↑ degradazione del butirrato con DIET Arricchimento selettivo partners microbici con BC

Tabella 2.4- Sintesi di lavori selezionati incentrati sugli effetti positivi del BC (Chiappero et al., 2020).

3.Materiali e Metodi

L'attività sperimentale, svolta nel laboratorio Circular Economy al DIATI (Politecnico di Torino), ha studiato l'effetto dell'aggiunta di 7 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto (primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C) e con alimentazione batch. Sono state svolte due serie di prove, che si differenziano per substrato (fango misto) e inoculo, sempre miscelati in rapporto 1:1 riferito ai solidi volatili. I sette tipi di BCs esaminati derivano dalla pirolisi a 550 °C delle biomasse: lolla di riso (RH550), fanghi di depurazione delle acque reflue (SS550), legno tenero (SW550); gli stessi BC sono stati successivamente sottoposti ad attivazione fisica a 900 °C con biossido di carbonio, ottenendo i materiali RHA550, SSA550, SWA550; infine è stato considerato un BC, sottoposto ad attivazione fisica a 850 °C con vapore acqueo, derivante dalla pirolisi a 450 °C di digestato agroindustriale (SFA450). L'attività sperimentale ha previsto il monitoraggio dei seguenti parametri: produzione specifica di biogas (SBP) e di metano (SMP), pH, solidi totali (TS), solidi volatili (VS), ione ammonio (N-NH4⁺), domanda chimica di ossigeno (COD) totale e solubile e acidi organici volatili (VFAs). Le prestazioni e le cinetiche delle prove di digestione anaerobica sono state valutate mediante l'applicazione ai dati sperimentali di produzione cumulata di metano del modello di Gompertz modificato. Infine, è stata indagata la significatività dei risultati attraverso il test t di Student ed è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA).

Prova 1

La prima serie di prove, avviata il 04/10/2020, aveva lo scopo di valutare l'effetto dell'aggiunta di 6 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto (primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C) e di indagare l'efficacia dell'attivazione fisica a 900°C con CO₂ sul potenziamento delle caratteristiche dei BCs. Pertanto, sono stati gestiti per ciascun biochar 3 reattori per la misura della produzione di biogas e 3 reattori per la misura della produzione di metano; infine sono stati gestiti 3+3 reattori "controllo" (fango misto e inoculo in assenza di BC) e 3+3 reattori "bianco" (contenenti solo inoculo), per un totale di 48 reattori alimentati in batch. I digestori sono stati realizzati con bottiglie in vetro e, successivamente, mantenuti a 37 °C in due bagni termostatici per 28 giorni. La produzione giornaliera di biogas e biometano è stata misurata grazie allo spiazzamento dell'acqua con bottiglie Drechsel, dopo la raccolta in gas bag da 2 L.

3.1 Composizione dei reattori

Ciascun reattore ha contenuto una frazione di substrato, una di inoculo e un'aggiunta d'acqua per il raggiungimento del volume di lavoro (WV) desiderato. Alcuni reattori hanno ospitato inoltre il BC in concentrazione pari a 10 g L⁻¹ in accordo con altri studi (<u>Wu et al., 2019</u>; <u>Wang et al., 2020</u>). Ad esempio, uno studio condotto ha dimostrato che la quantità ottimale di BC da inserire nei digestori anaerobici è di 10,0 g L⁻¹ e che quantità maggiori potrebbero inibire la resa di metano (<u>Torri et al., 2014</u>). Substrato e inoculo sono stati miscelati in proporzione al rapporto "substrato: inoculo" (S/I) di 1:1 sulla base dei solidi volatili (VS) ai fini

di ottenere un contenuto di TS del 3% (valore standard per la DA di fanghi misti). Le condizioni da rispettare per la determinazione del volume di substrato, inoculo e acqua da aggiungere in ciascun reattore sono riportate in seguito (Equazioni 3.1, 3.2 e 3.3):

$$\frac{VS_S * V_S}{VS_I * V_I} = SI \tag{3.1}$$

$$V_S + V_I + V_W = wV aga{3.2}$$

$$TS_S * V_S = (V_S + V_W) * TS$$
 (3.3)

Dove:

- VS_S TS_S e V_S: indicano rispettivamente i solidi volatili, i solidi totali e il volume del substrato;
- VS₁ e V₁: indicano rispettivamente i solidi volatili e il volume dell'inoculo;
- V_W: è il volume dell'acqua;
- TS: rappresenta i solidi totali che desideriamo avere (3%);
- SI: indica il rapporto tra substrato e inoculo (pari a 1).

Risolvendo il sistema appena descritto è possibile ricavare il valore delle tre incognite (V_s , $V_1 e V_W$) (Holliger et al., 2016). Per questa serie di prove, i risultati hanno suggerito un'aggiunta di 92 mL di substrato, 147 mL di inoculo ed una diluizione di 10 mL d'acqua, considerando un Working Volume (WV) di 250 mL. All'interno di 42 reattori è stato introdotto un quantitativo pari a 2.5 g di BC (10 g L⁻¹), precedentemente pestato e ridotto a granulometria fine.

3.1.1 Origine del substrato (S)

Il substrato utilizzato è composto da fango misto ispessito (primario + secondario) proveniente dall'impianto di trattamento acque reflue di Cossato (BI) gestito da Cordar Biella S.p.a (Biella, Italia). CORDAR (Consorzio per la Raccolta e la Depurazione delle Acque Reflue) è una società per azioni che coinvolge 48 comuni della provincia di Biella. L'impianto di depurazione CORDAR di Cossato tratta circa 50 mila m³/giorno di acque reflue urbane, compresi i rifiuti domestici e industriali. Quest'ultimi rappresentano il 65% del carico inquinante totale. Il depuratore presenta uno schema che include, come unità meccaniche: grigliatura, disoleatura, dissabbiatura, omogeneizzazione, flottazione, sedimentazione primaria, sedimentazione finale e filtrazione e, come unità biologiche secondarie: ossidazione a fanghi attivi e filtrazione a biomassa. I fanghi, raccolti in diverse sezioni o prodotti biologicamente, sono sottoposti a diversi trattamenti prima di essere smaltiti. Questi trattamenti comprendono: ispessimento statico, digestione anaerobica e disidratazione meccanica. I fanghi ispessiti sono poi trasferiti nella sezione di DA mentre la frazione liquida è mandata in testa all'impianto. Dopo il campionamento, il substrato è stato stoccato a 4 °C prima dell'utilizzo. Dalla caratterizzazione in laboratorio, effettuata in data 28/09/2020, si sono ricavate le principali caratteristiche fisico-chimiche del

substrato, ottenute secondo i metodi analitici descritti al Capitolo 3.5. Ciascuna misurazione è stata effettuata su triplicati da cui si è ricavato il valore medio (\pm deviazione standard).

3.1.2 Origine dell'inoculo (I)

L'inoculo utilizzato per questa serie di prove è digestato prelevato da un digestore anaerobico mesofilo dell'impianto di trattamento acque reflue di Cossato (BI) gestito da Cordar Biella S.p.a. L'inoculo è stato campionato e degasato a 37 °C in un bagno termostatico ad acqua (per non più di 5 giorni). Dalla caratterizzazione in laboratorio, effettuata in data 28/09/2020, si sono ricavate le principali caratteristiche fisico-chimiche dell'inoculo, ottenute secondo i metodi standardizzati descritti al Capitolo 3.5.

3.1.3 Origine e caratteristiche dei campioni di Biochar

Sei campioni di BC, provenienti i da pirolisi lenta a 550 °C delle biomasse: lolla di riso (RH550), fanghi di depurazione delle acque reflue (SS550) e legno morbido (SW550), sono stati prodotti al centro di ricerca "UK Biochar Research Centre" (UKBRC, Edinburgo, UK). I BC attivati sono stati trattati con 60 mL/min di CO₂ a 900 °C per 2 ore all'Istituto "Institute for Chemicals and Fuels from Alternative Resources" (ICFAR, Western University, Canada). I campioni di BC sono stati caratterizzati in parte da UKBRC, in parte da ICFAR e in parte presso il DIATI (Tabella 3.1).

	RH550	SS550	SW550	RHA550	SSA550	SWA550
$S_{BET} (m^2 g^{-l})$	19.2	15.7	25.9	263.4	109.2	605.1
$PV(cm^3 g^{-1})$	0.0123	0.0097	0.0273	0.209	0.169	0.4157
Pore diameter (nm)	4.824	7.652	5.254	3.18	6.19	2.748
рН (-)	9.71 (± 0.26)	8.17 (± 0.64)	7.91 (± 0.30)	9.71 (± 0.26)	8.17 (± 0.64)	7.91 (± 0.30)
$EC(dS m^{-1})$	0.48 (± 0.14)	280.80 (± 15.3)	0.09 (± 0.03)	0.48 (± 0.14)	280.80 (± 15.3)	0.09 (± 0.03)
Moisture (% wt)	1.54 (± 0.30)	2.48 (± 0.08)	1.52 (± 0.16)	1.54 (± 0.30)	2.48 (± 0.08)	1.52 (± 0.16)
Ash (% wt)	47.93 (± 5.43)	58.89 (± 0.45)	1.25 (± 0.42)	47.93 (± 5.43)	58.89 (± 0.45)	1.25 (± 0.42)
Volatile matter (% wt)	7.48 (± 1.22)	21.37 (± 0.03)	14.20 (± 0.81)	7.48 (± 1.22)	21.37 (± 0.03)	14.20 (± 0.81)
Fixed C (% wt)	43.05 (± 5.57)	17.26 (± 0.46)	83.03 (± 0.93)	43.05 (± 5.57)	17.26 (± 0.46)	83.03 (± 0.93)
Total C (% wt)	48.69 (± 2.37)	29.53 (± 0.42)	85.52 (± 1.22)	48.69 (± 2.37)	29.53 (± 0.42)	85.52 (± 1.22)
H (% wt)	1.24 (± 0.12)	1.33 (± 0.07)	2.77 (± 0.09)	1.24 (± 0.12)	1.33 (± 0.07)	2.77 (± 0.09)
N (% wt)	1.04 (± 0.09)	3.75 (± 0.08)	< 0.10	1.04 (± 0.09)	3.75 (± 0.08)	< 0.10
O (% wt)	2.47 (± 0.37)	6.50 (± 0.47)	10.36 (± 1.19)	2.47 (± 0.37)	6.50 (± 0.47)	10.36 (± 1.19)
P (% wt)	0.10 (± 0.07)	2.29 (± 0.05)	0.06 (± 0.04)	0.10 (± 0.07)	2.29 (± 0.05)	0.06 (± 0.04)
K (% wt)	0.39 (± 0.17)	0.34 (± 0.01)	0.25 (± 0.07)	0.39 (± 0.17)	0.34 (± 0.01)	0.25 (± 0.07)
H:C (molar ratio)	0.28 (± 0.06)	0.54 (± 0.03)	0.39 (± 0.01)	0.28 (± 0.06)	0.54 (± 0.03)	0.39 (± 0.01)
O:C (molar ratio)	0.04 (± 0.01)	0.17 (± 0.01)	0.09 (± 0.01)	0.04 (± 0.01)	0.17 (± 0.01)	0.09 (± 0.01)
Elements (mg kg ⁻¹)						
Al	2110	25833 (± 58)	1617 (± 12)	ND	28967 (±153)	1520 (-)

 Tabella 3.1- Caratterizzazione dei BC: RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550. (media (± deviazione standard)).

 ND: non identificato.

As	ND	11 (± 2)	ND	0.2 (-)	13 (± 2)	ND
Ca	1550 (± 36)	14567 (± 153)	3157 (± 23)	1737 (± 84)	16533 (± 58)	2630 (± 20)
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cl	1047 (± 12)	555 (0)	81.0 (± 0.7)	744 (± 1)	633 (± 5)	60 (± 1)
Со	11.0 (± 0.5)	191 (± 6)	0.77 (± 0.04)	8.4 (± 0.8)	201 (± 8)	ND
Cr	15 (± 1)	265 (± 6)	ND	6.2 (± 0.6)	299 (± 6)	ND
Cu	8.6 (± 0.4)	81 (± 2)	3.1 (± 0.1)	11.3 (± 0.3)	92.4 (± 0.6)	3.0 (± 0.1)
Hg	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Κ	7080 (± 89)	3953 (± 99)	1563 (± 50)	6530 (± 46)	4523 (± 90)	1413 (± 47)
Mg	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ni	7.4 (± 0.2)	12.1 (± 0.9)	1.7 (± 0.1)	5.8 (± 0.5)	13 (± 1)	1.2 (± 0.2)
Р	3430 (± 26)	15700 (0)	431 (± 7)	3233 (± 6)	1700 (0)	364 (± 9)
Pb	ND	98.1	ND	ND	99	ND
S	179 (± 24)	2187 (± 21)	129 (± 1)	114 (± 8)	2457 (± 23)	32 (± 8)
Se	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Si	116667 (±1155)	41200 (0)	717 (± 9)	125333 (± 577)	48833 (± 115)	204 (± 3)
Zn	28.4 (± 0.6)	262 (± 3)	11.8 (± 0.2)	35.4 (± 0.2)	296 (± 2)	11.07 (± 0.06)

In primo luogo, è possibile notare dalla Tabella 3.1 che le superfici specifiche $S_{bet} [m^2 g^{-1}]$ dei BCs soggetti ad attivazione sono molto più elevate rispetto ai non attivati. Considerando ad esempio il SW550, la sua S_{bet} è aumentata da 26 m² g⁻¹ a 605 m² g⁻¹ in seguito all'attivazione fisica con CO₂ a 900°C. Anche il volume totale dei pori (PV) [cm³ g⁻¹] è cresciuto significativamente in seguito all'attivazione. Il processo di attivazione fisica adoperato in questo studio può, quindi, modificare notevolmente le proprietà fisiche dei BCs garantendo valori di SSA e PV molto maggiori, come accennato al capitolo 2.3.3. L'attivazione non ha avuto grosse ripercussioni sulle caratteristiche chimiche dei BCs analizzati che, invece, dipendono principalmente dalla biomassa di partenza.

Il pH è basico per tutti i BCs; in particolare, risulta essere molto elevato per il RH550 (9,71). Contenuti abbondanti di ceneri sono stati osservati per RH550 e SS550 (48 e 59 % wt rispettivamente). La Tabella 3.1 mostra, inoltre, differenze significative per quanto riguarda il contenuto di carbonio totale [% wt], massimo per SW550 (85,53) e minimo per SS550 (29,53). I rapporti O:C e H:C vengono comunemente considerati per valutare il grado di carbonizzazione dei BC. L'aumento del contenuto di carbonio e la riduzione dei valori di H:C e O:C indicano la presenza di strutture contenenti anelli aromatici e, quindi, maggiore idrofobicità.

Successivamente, grazie all'analisi XRF (fluorescenza a raggi X) condotta presso il Politecnico di Torino, sono state misurate le concentrazioni [mg Kg⁻¹] di numerosi elementi quali metalli alcalini (come il potassio) e alcalino-terrosi (come magnesio e calcio) nei BCs studiati. Concentrazioni elevate di Al e Ca sono state osservate per SS550, rispettivamente di 25833 e 14567 mg Kg⁻¹. Si può notare dalla Tabella 3.1 che alcuni elementi non sono identificabili con questa tecnica come ad es. Na e Mg. In questo contesto, l'attivazione non

ha influito in maniera significativa sulle concentrazioni misurate, incrementandole e, talvolta, diminuendole di poche unità. Mediamente, i BCs studiati contenevano elevate frazioni di: Al, Ca, Cl, K, P e Si.

3.2 Test di digestione anaerobica con alimentazione batch

Ciascun digestore, in seguito all'aggiunta di substrato, inoculo, acqua e BC, è stato isolato e spurgato con azoto al 100% per circa 30 secondi per rimuovere l'aria dallo spazio testa e assicurare le condizioni anaerobiche. Ogni condizione studiata ha incluso 3 replicati per il monitoraggio della produzione di biogas e tre replicati collegati ad una soluzione di lavaggio della CO₂ per la misura di metano. I reattori sono stati miscelati manualmente circa 2 volte al giorno per un minuto ciascuno (approssimativamente alle ore 9.00 e 16.00). È stato occasionalmente necessario risolvere un problema di ostruzione per alcuni tubi di collegamento digestore-gasbag, come spiegato al Capitolo 3.2.2. Infine, al termine della prova, il digestato è stato

appositamente raccolto e smaltito.

La Tabella 3.2 riassume la nomenclatura ed il numero di reattori realizzati per ciascuna condizione studiata durante la prima serie di prove.

Tabella 3.2- Riassunto della nomenclatura adottata per i batch test di DA.

Biochar	Sewage sludge (SS550)	Rice husk (RH550)	Soft wood (SW550)	Sewage sludge attivato (SSA550)	Rice husk attivato (RHA550)	Soft wood attivato (SWA450)	Controllo (CTRL) (Substrato + Inoculo)	Bianco (B) (Inoculo + acqua)	Nu mero totale
Prova 1 10 g L ⁻¹	1-6	7-12	13-18	19-24	25-30	30-36	37-42	43-48	48

In Tabella 3.3 sono riassunte le principali caratteristiche della Prova 1.

Tabella 3.3-Batch test in breve (Prova 1).

Temperatura	37 °C
Volume di lavoro	250 mL
S/I	1:1 (basato su VS)
Replicati	3 CH4, 3 biogas
BC dose	10 g L ⁻¹
Miscelazione	manuale 2 volte/giorno
Substrato	fango misto da Cordar Biella
Inoculo	digestato anaerobico da Cordar Biella
Contenuto di solidi totali	3 %

3.2.1 Setup delle prove

I 48 reattori sono stati realizzati utilizzando bottiglie in vetro Duran da 0.3 L (0.25 L WV) chiuse da tappi GL45 PP in polipropilene filettato e connesse, tramite tubi in PVC (polivinilcloruro), ad un apparato di campionamento di biogas/bio-metano (Figura 3.1 e in Figura 3.2). Come si può notare da quest'ultima, i reattori per il campionamento di bio-metano sono collegati ad una bottiglia di idrossido di sodio (NaOH 3N) da 0.1 L per il lavaggio della CO₂.

Il biogas e il bio-metano sono stati raccolti in gas bag da 2L ciascuna (modello 30238-U Supelco) e misurati quotidianamente (oppure ogni 2-3 giorni in base al tasso di produzione) fino al raggiungimento della produzione marginale dell'1%. I volumi di biogas e metano contenuti nelle gas bag sono stati misurati a partire dallo spiazzamento dell'acqua con bottiglie Drechsel.

Tubi in PVC di lunghezza diversa sono stati utilizzati: 24 tubi di circa 50 cm per il convogliamento del biogas alle gas bag, 24 di circa 25 cm per il collegamento del reattore alla soluzione di lavaggio ed altri 24 tubi da 10 cm per il collegamento alla gas bag del biometano.



Figura 3.1- Configurazione dei reattori di digestione anaerobica con apparato per la raccolta di biogas: reattore di 300 mL contenente inoculo, substrato e SW550.



Figura 3.2- Configurazione dei reattori di digestione anaerobica con apparato per la raccolta di biometano : reattore di 300 mL contenente inoculo, substrato e BC e collegato alla soluzione di lavaggio di NaOH 3N.

Ai fini di contenere tutti i reattori della prima serie di prove, due bagni termostatici contenenti acqua a 37° C sono stati realizzati utilizzando vasche d'acquario in materiale plastico. Ciascun bagno era costituito da: un elemento riscaldatore (da 300 W e 150 W rispettivamente per il primo e per il secondo bagno), un controllo di temperatura (+/- 0,5 °C) e una pompetta (portata 300 L h⁻¹) per il ricircolo dell'acqua. La prima vasca, di dimensioni maggiori, ha contenuto i primi 30 reattori disposti come in Figura 3.3, mentre la seconda ha ospitato i reattori 31-48 (Figura 3.4).

I due bagni termostatici sono stati posizionati su una superficie stabile e riempiti d'acqua in quantità necessaria affinchè questa mantenesse l'ambiente e i reattori al suo interno alla temperatura richiesta.



Figura 3.3-Bagno termostatico 1, contenente i reattori 1-30.



Figura 3.4-Bagno termostatico 2, contenente i reattori 31-48.

Come si può osservare dalle Figure 3.3 e 3.4, i reattori e le rispettive soluzioni di lavaggio/gas bag sono state posizionate in modo tale da non ostacolare la miscelazione manuale giornaliera e garantire una comoda rimozione/ fissaggio delle gas bag durante le operazioni di misurazione.

Tecnica di misurazione

In seguito alla miscelazione manuale dei reattori, la gas bag viene chiusa e separata dal tubo con l'utilizzo di pinzette per evitare perdite di gas dai tubi durante la rimozione. La gas bag viene poi collegata ad un'estremità della bottiglia Drechsel e aperta. Quest'ultima, dopo essere stata innescata con una siringa, consente all'acqua di fluire, attraverso l'altra estremità, verso un becher da laboratorio. Quando il flusso si interrompe, la gas bag viene scossa leggermente per assicurarsi che tutto il gas contenuto sia uscito ed infine viene chiusa (Figura 3.5). L'acqua raccolta nel becher viene quindi pesata utilizzando una bilancia da laboratorio: il quantitativo d'acqua (in mL) fuoriuscito dalla bottiglia corrisponde al biogas/metano presente inizialmente nella gas bag. Quest'ultima viene poi collegata nuovamente al tubo del rispettivo reattore nel bagno termostatico e quindi aperta.

I quantitativi misurati (in termini di mL d'acqua) vengono poi normalizzati a temperatura e pressione standard (STP, 0 °C, 1 atm) ed espressi come Nm³ KgVS⁻¹, dopo aver sottratto la media giornaliera dei valori di biogas (o metano) prodotti dai reattori del bianco utilizzando l'Equazione 3.4. Il valore così ottenuto rappresenta la produzione specifica giornaliera di biogas o metano (SBP o SMP), da cui è possibile ricavare le curve cumulate.

$$SBP\left(\frac{Nm^{3}}{KgVS_{in}}\right) = \frac{B_{d}(mL) - B_{blank}(mL)}{1000} \times \frac{273,15}{(T(^{\circ}C) + 273,15)} \times \frac{1}{VS\% \times 10 \times \frac{V_{S}}{1000}}$$
(3.4)

Dove:

- SBP: produzione specifica giornaliera di biogas (o metano) normalizzata;
- B_d: misura giornaliera di biogas (o metano) di un reattore [mL];
- B_{blank:} media giornaliera dei valori di biogas (o metano) prodotti dai reattori del bianco [mL];
- T: temperatura dell'ambiente esterno [°C];
- VS%: percentuale di solidi volatili nel substrato;
- V_s: volume di substrato aggiunto nel reattore [mL].



Figura 3.5- Schema di funzionamento di una bottiglia Drechsel collegata a una gas bag contenente biogas/biometano.

3.2.2 Operazioni straordinarie sui reattori

Durante la seconda settimana di attività sperimentale, è stato necessario risolvere un problema riscontrato per alcuni tubi di collegamento reattore-gas bag. Si è osservato, infatti, che un certo quantitativo di fango era stato aspirato insieme al biogas in fase iniziale di DA e si era depositato all'interno della strumentazione.

Si è cercato di risolvere il suddetto inconveniente intervenendo sui tubi dei reattori non performanti, ovvero, quelli contrassegnati dai numeri: 2, 7, 11,16, 17, 23, 29, 31, 34, 40 e 41.

Il giorno 14/10/2020 questi tubi sono stati tagliati con delle forbici (utilizzando due pinzette per sigillare le due estremità e limitare il contatto con l'aria esterna) e, con l'utilizzo di una siringa, è stata applicata una forte pressione grazie all'insufflazione ripetuta d'aria (senza rimuovere la siringa dal tubo) per movimentare il fango depositato nel tubo. Le due estremità del tubo tagliato sono state poi riunite utilizzando raccordi da 6 mm di diametro (YouU).

3.2.3 Termine della prova

Le misurazioni sono state interrotte al raggiungimento della produzione marginale dell'1%, verificatasi in data 04/11/2020. Ciascuna gas bag è stata quindi rimossa dal rispettivo reattore e, dopo averne svitato il tappo, è stato misurato il pH con pHmetro da banco (± 0.002 pH, pH80+DHS, XS Instruments) equipaggiato di elettrodo. Il contenuto di ciascun reattore è stato versato poi all'interno di una tanica posta al di sopra di un miscelatore magnetico. Una volta terminate le misure di pH per ciascuna serie di 6 reattori, il miscelatore è stato attivato ed un campione omogeneo per la caratterizzazione post-digestione anaerobica è stato prelevato. Il digestato rimanente è stato trasferito in una tanica da inviare a smaltimento. Parallelamente, anche la

soluzione di lavaggio contenente NaOH 3N è stata raccolta in appositi contenitori per essere smaltita. Infine, i bagni termostatici sono stati svuotati e lavati.

Una volta concluse le operazioni di smontaggio della prova, la caratterizzazione del fango "post" DA è stata avviata.

Prova 2.

Il giorno 17/11/2020 è stata avviata la seconda serie di prove che aveva lo scopo di valutare l'effetto dell'aggiunta del biochar SFA450 proveniente dalla pirolisi lenta a 450°C di materiale organico di scarto dai mercati, in processi di DA di fango misto (primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C). In parallelo, sono stati realizzati 8 reattori alimentati in batch per la valutazione (come controprova) della produzione specifica di biogas e bio-metano del fango misto addizionati dei BCs risultati più performanti dalle prove precedenti, ovvero: SW550, RHA550 e SSA550.

3.3 Composizione dei reattori

Per lo studio di SFA450 sono stati gestiti 3 reattori per la misura della produzione di biogas, 3 reattori per la misura della produzione di metano (collegati ad una bottiglia di vetro da 0,2 L contenente NaOH 3N + indicatore thymolphtaleina), 3+3 reattori "controllo" (fango misto e inoculo in assenza di BC) e 3+3 reattori "bianco" (contenenti solo inoculo), per un totale di 18 reattori. Questi sono stati realizzati con bottiglie in vetro da 0,5 L (0.35 L WV) e contenevano substrato (fango misto) e inoculo miscelati in rapporto 1:1 riferito ai solidi volatili. Risolvendo il sistema composto dalle Equazioni 3.1, 3.2 e 3.3 (Capitolo 3.1) si sono ricavati i valori dei volumi da aggiungere in ciascun reattore corrispondenti a: 140 mL di substrato, 206 mL di inoculo e 4 mL d'acqua.

Considerando le prove di DA per la valutazione di SW550, RHA550 e SSA550, 8 reattori sono stati realizzati con bottiglie da 2L (1.6 L WV). I risultati ottenuti dai calcoli hanno suggerito l'aggiunta di 639 mL di substrato, 944 di inoculo e 17 di acqua ai fini di ottenere un contenuto di TS del 3%.

Anche per questa serie di prove, una dose di 10 g BC L⁻¹ è stata utilizzata, quindi, 3.5 g di BC sono stati dosati nei reattori da 350 mL WV e 16 g nei digestori da 1600 mL WV.

3.3.1 Origine del substrato (S)

Il substrato utilizzato è composto da fango misto ispessito proveniente dall'impianto di depurazione di Cossato (Biella, Italia). Dopo il campionamento, tale substrato è stato stoccato a 4 °C prima dell'utilizzo. Dalla caratterizzazione in laboratorio, effettuata in data 17/11/2020, si sono ricavate le principali caratteristiche del substrato della seconda serie di prove, ottenute secondo i metodi analitici descritti al Capitolo 3.5.

3.3.2 Origine dell'inoculo (I)

L'inoculo utilizzato per la seconda serie di prove è stato prelevato da un digestore anaerobico mesofilo presso l'impianto di depurazione di Cossato. Il digestato anaerobico è stato campionato e degasato a 37 °C in un bagno termostatico ad acqua (per circa 5 giorni). Le principali proprietà dell'inoculo sono state ricavate dalla caratterizzazione secondo i metodi analitici descritti al Capitolo 3.5.

3.3.3 Origine e caratteristiche del campione di Biochar

Un campione di BC (Storm Fisher), derivante dalla pirolisi lenta a 450 °C di digestato/ sostanza organica di scarto dai mercati è stato prodotto all'ICFAR in Canada. Il biochar è stato sottoposto, presso ICFAR, ad attivazione fisica con vapore a 850 °C. Il campione di SFA450 è stato caratterizzato in parte da UKBRC, in parte da ICFAR e in parte presso il DIATI (Tabella 3.4).

Tabella 3.4- Caratterizzazione SFA450 (media). ND: non identificato. Bdl: sotto il valore limite di rilevamento.

Characteristics	SFA450
$S_{BET} (m^2 g^{-1})$	ND
$PV(cm^3 g^{-1})$	ND
Pore diameter (nm)	ND
рН (-)	7.2
$EC (dS m^{-1})$	69.7
Moisture (% wt)	9-10.9
Ash (% wt)	67
Volatile matter (% wt)	14
Fixed C (% wt)	10
Total C (% wt)	22.6-23.09
H (% wt)	0.54
N (% wt)	0.84-0.92
S (ICFAR)	2.46
O (% wt)	ND
H:C (molar ratio)	ND
O:C (molar ratio)	ND
Al	9445
As	Bdl
Ca	174600
Fe	134400
Cd	3.58
Со	4.33
Cr	77.5
Cu	387.35
Mg	10815
Na	8145
Ni	37.86
Pb	25.26
S	27695
Zn	894.5

Dalla Tabella 3.4 si osserva che SFA450 era caratterizzato da pH prossimo alla neutralità (7.2) e da un elevato contenuto di ceneri (67 % wt). I contenuti di C totale e di H (0,54 e 24 % wt rispettivamente) erano invece inferiori rispetto a quelli misurati per i BCs della prima prova. Infine, i risultati della XRF indicano per SFA450 elevate concentrazioni di Al, Ca, Fe, Mg e S.

3.4 Test di digestione anaerobica con alimentazione batch

3.4.1 Setup delle prove

Per il secondo round di prove sono stati utilizzati due bagni termostatici organizzati in modo analogo alla prova precedente. Il primo ha ospitato i 18 reattori da 0,5 L per la valutazione di SFA450, realizzati con bottiglie in vetro Duran (0,35 L WV) chiuse da un tappo GL45 in polipropilene filettato e connesse, tramite tubo in PVC, ad un apparato di campionamento di biogas/bio-metano. La seconda vasca termostatica ha contenuto, invece, i digestori da 2 L realizzati per la controprova. La configurazione dei reattori e la loro disposizione all'interno dei bagni termostatici è analoga a quella descritta nel Capitolo 3.2.

Le Tabelle 3.5 e 3.6 sintetizzano le principali caratteristiche della seconda serie di prove.

	Tabella 3.5- Batch test in breve per lo studio di SFA450.
a	37 °C

Temperatura	37 °C
Volume di lavoro	350 mL
S/I	1:1 (basato su VS)
Replicati	3 CH4, 3 biogas
BC dose	10 g L ⁻¹
Miscelazione	manuale 2 volte/giorno
Substrato	fango misto da Cordar Biella
Inoculo	digestato anaerobico da Cordar Biella
Contenuto di solidi totali	3 %

Tabella 3.6- Batch test in breve (controprova).

Temperatura	37 °C
Volume di lavoro	1600 mL
S/I	1:1 (basato su VS)
Replicati	1 CH4, 1 biogas
BC dose	10 g L ⁻¹
Miscelazione	manuale 2 volte/giorno
Substrato	fango misto da Cordar Biella
Inoculo	digestato anaerobico da Cordar Biella
Contenuto di solidi totali	3 %

Le due vasche termostatiche contenenti i reattori sono rappresentate in Figura 3.6 e Figura 3.7.



Figura 3.6-Bagno termostatico 1, contenente i reattori da 0,5 L.



Figura 3.7- Bagno termostatico 2, contenente i reattori da 2 L

Il biogas/bio-metano è stato raccolto in gas bag da 2 L (modello 30238-U Supelco) per i reattori da 0,5 L e in gas bag da 5/10 L per i digestori della controprova. Questo è stato poi misurato quotidianamente (oppure ogni 2-3 giorni in fase di produzione marginale) con bottiglie Drechsel.

Per quanto riguarda la controprova, l'accumulo di biogas in gas bag molto capienti ha permesso l'utilizzo di un gas analyzer (Oprtima 7 Biogas, MRU) in grado di rilevare le percentuali di metano e di altri elementi (O₂, H₂S, CO₂).

I risultati ottenuti sono stati normalizzati a temperatura e pressione standard (0 °C, 1 atm) ed espressi in Nm³ KgVS⁻¹ come illustrato nell'Equazione 3.4.

3.5 Procedure Analitiche

I campioni di fango sono stati conservati a 4 ° C fino al momento della caratterizzazione, effettuata non oltre 3-4 giorni dal campionamento.

I parametri monitorati sono stati i seguenti: pH, Solidi Totali (TS), solidi volatili (VS), ione ammonio (N-N₄⁺), domanda chimica di ossigeno totale e solubile (totCOD, sCOD) e acidi grassi volatili (VFA).I TS e VS sono stati determinati con metodi standardizzati (APHA-AWWA-WEF, 2005), il pH è stato misurato con pHmetro da banco (\pm 0.002 pH, pH80+DHS, XS Instruments) equipaggiato di elettrodo, N-N₄⁺, VFAs, totCOD e sCOD sono stati ricavati usando Nanocolor test kits (Macherey-Nagel, Germany) e fotometro PF-12^{Plus} (Macherey-Nagel, Germany).

Tutte le analisi sono state condotte in duplicati/triplicati. La Tabella 3.7 riassume i kit e i materiali utilizzati.

Parametri	Kit/materiali
TS, VS	Dischetti per pesata in alluminio
	Macherey-Nagel, Nanocolor, COD
totCOD	10000 (985 023)
	Range: 1000-10000 mg/L
	Macherey-Nagel, Nanocolor, COD
sCOD	1500 (985038) or COD 10000 (985
	023) Range: 20-1500 mg/L
	Macherey-Nagel, Nanocolor,
NH_4^+-N	Ammonium 100 (985 008)
	Range: 4–80 mg/L NH4-N
	Macherey-Nagel, Nanocolor,
VFAs	Organic Acids 3000 (985 050)
	Range: 30-3000 mg/L

Tabella 3.7-Kit e materiali usati per la caratterizzazione dei campioni di fango.

3.5.1 Solidi Totali e Solidi Volatili

I solidi totali e volatili sono stati determinati con metodi standardizzati (APHA-AWWA-WEF, 2005).

Inizialmente, i dischetti in alluminio venivano marchiati e pesati (M_{dish}) con l'utilizzo di una bilancia analitica (0.1 mg, ABJ-NM, Kern). Tre sotto-campioni di circa 10 g venivano poi preparati per ciascun campione di fango precedentemente omogenizzato e pesati, fornendo la misura M_{wet} .

Successivamente, i sotto-campioni erano sottoposti ad evaporazione in un forno (Argo Lab TCN30) a 105 °C per circa 20 ore e raffreddati in un desiccatore. Una volta raggiunta la temperatura ambiente, veniva effettuata la pesata (M_{105°). A questo punto, i TS di ogni sub-campione potevano essere calcolati con l'Equazione 3.5:

$$TS\left(\frac{mg}{Kg}\right) = \frac{M_{105}(g) - M_{dish}(g)}{M_{wet}(g) - M_{dish}(g)} \times 10^6 \left(\frac{mg}{Kg}\right)$$
(3.5)

Le capsule venivano poi essiccate per 2 ore nella muffola (ZE, Prederi) a 550°C, raffreddate fino al raggiungimento della temperatura ambiente e pesate (M_{550}). I solidi fissi (FS) e, successivamente, i volatili potevano così essere calcolati utilizzando le Equazioni 3.6 e 3.7.

$$FS\left(\frac{mg}{Kg}\right) = \frac{M_{500}(g) - M_{dish}(g)}{M_{wet}(g) - M_{dish}(g)} \times 10^6 \left(\frac{mg}{Kg}\right)$$
(3.6)

$$VS\left(\frac{mg}{Kg}\right) = TS - FS \tag{3.7}$$

Infine, per ciascun campione, sono state calcolate la media e la deviazione standard dei triplicati.

3.5.2 pH

Il pH nei processi di DA dei fanghi è preferibile prossimo alla neutralità, poiché per valori inferiori a 6,8 la metanogenesi viene inibita.

In questo studio, le misurazioni di pH sono state effettuate con pHmetro da banco (± 0.002 pH, pH80+DHS, XS Instruments) equipaggiato di elettrodo. Inizialmente, è stata eseguita la calibrazione manuale dello strumento utilizzando due soluzioni tampone corrispondenti a pH 4.00 e 7.00. Successivamente, i campioni di fango erano miscelati con un agitatore magnetico e, contemporaneamente, veniva misurato il pH immergendovi l'elettrodo. Queste operazioni sono state eseguite tre volte per ciascun campione. Alla fine di ogni serie di misurazioni, l'elettrodo veniva lavato con acqua distillata e poi asciugato.

3.5.3 COD totale e solubile

Per quantificare l'inquinamento da sostanze organiche nelle acque reflue e nei fanghi di depurazione vengono generalmente usati test standardizzati: il fabbisogno biologico di ossigeno (BOD) e la domanda chimica di ossigeno (COD). Alla base di questi test vi è l'idea che, per poter ossidare la sostanza organica, un certo quantitativo di ossigeno viene consumato. Quest'ultimo rappresenta indirettamente il valore della sostanza organica presente. Il COD di un composto organico è quindi facilmente ricavabile a partire dalla sua reazione di ossidazione.

Il COD è stato calcolato usando il test kit Macherey-Nagel, Nanocolor, COD 10000 (codice 985 023) e il fotometro PF-12^{Plus}; grazie ad una soluzione di dicromato di potassio solfato, le sostanze organiche presenti in un campione vengono ossidate ad elevate temperature. Si definisce domanda chimica di ossigeno la concentrazione di ossigeno equivalente al dicromato di potassio utilizzato. La misurazione prevede l'aggiunta di 1 mL di campione in una cuvetta contenente l'agente ossidante a cui segue una miscelazione vigorosa. Successivamente, la cuvetta viene riscaldata nel blocco termico per 2 h a 148°C e raffreddata fino a temperatura ambiente. Infine, il COD viene misurato utilizzando il fotometro. Per per la determinazione della frazione

solubile di COD, circa 10 mL di ciascun campione vengono trasferiti in una provetta da centrifuga da 2.0 mL e centrifugati a 6,000 rpm per 10 minuti. Viene poi effettuata una filtrazione a 0.45 μm, a cui segue la misurazione del COD solubile tramite il kit Macherey-Nagel, Nanocolor, COD 1500 (codice 985038).

3.5.4 N-NH4+

L'ammoniaca libera (NH₃) risulta essere altamente tossica per i batteri metanigeni se presente in concentrazioni elevate. Essa è un acido debole che dissocia in acqua generando ioni ammonio (NH₄⁺) e ioni ossidrile (OH⁻). Le misure di N-NH₄⁺ sono state effettuate tramite kit Macherey-Nagel, Nanocolor, Ammonium 100 (codice 985 008). Il metodo prevede l'analisi fotometrica di un indofenolo blu sulla base di una reazione con ipocloruro e salicilato a pH 12,6 in presenza di sodio nitroprussiato. Dopo un'attesa di 15 minuti dall'inizio della reazione, il valore di N-NH₄⁺ viene misurato con il fotometro PF-12^{Plus}.

3.5.5 Acidi organici

Gli acidi organici, tossici per alcuni microrganismi (specialmente per i metanigeni) se presenti in grandi quantità, sono stati misurati grazie al kit Macherey-Nagel, Nanocolor, Organic Acids 3000 (codice 985 050). Il fango deve essere inizialmente filtrato o centrifugato per poter utilizzare questo metodo. La determinazione degli acidi organici avviene in due fasi:

1. Esterificazione con glicole etilenico.

2. Conversione degli esteri in acidi idrossamici i quali formano poi con ioni ferro (III) dei complessi di colore rosso.

La lettura è stata effettuata, anche in questo caso, con fotometro PF-12^{Plus}.

3.6 Analisi dei dati

3.6.1 Modellazione con l'equazione di Gompertz modificata

Le prestazioni e le cinetiche delle prove di digestione anaerobica possono essere valutate mediante l'applicazione ai dati sperimentali di produzione cumulata di metano del modello di Gompertz modificato (Eq. 3.8).

$$B(t) = P \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_{max} e}{P} \left(\lambda - t\right) + 1\right]\right\}$$
(3.8)

Dove:

- B(t) è la produzione cumulata di metano (Nm³ kgVS⁻¹) al tempo t (giorni);
- P è il potenziale di metano massimo del substrato considerato (Nm³ kgVS⁻¹);
- R_{max} è la velocità di produzione massima del metano (Nm³ kgVS⁻¹ d⁻¹);
- λ rappresenta la "lag phase" (giorni);
- *e* è la base del logaritmo naturale.

I parametri cinetici sono stati stimati con l'analisi di regressione non lineare utilizzando la funzione "SOLVER" di Microsoft Excel 2016 in grado di fittare i dati sperimentali con il metodo dei minimi quadrati. Il "fit" delle funzioni è stato stimato da due parametri: il coefficiente di determinazione (R^2) (Equazione 3.9) e il Root Mean Square Error (*RMSE*) (3.10).

$$R^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_{p} - \bar{Y})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (Y_{o} - \bar{Y})^{2}}$$
(3.9)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_o - Y_p)^2}{n}}$$
(3.10)

Dove:

- $Y_p \in Y_o$ sono rispettivamente i dati predetti e quelli sperimentali;
- \overline{Y} è la media aritmetica dei dati sperimentali;
- *n* è il numero dei valori sperimentali.
- RMSE è la deviazione standard dei valori residuali cioè la differenza tra i dati sperimentali e quelli predetti.

3.6.2 Test t di student

Il t-test è uno strumento statistico di tipo parametrico che viene utilizzato per verificare se il valore medio di una distribuzione differisce significativamente da un valore preso come riferimento. In questa tesi, il test di t è stato effettuato con lo scopo di valutare se la variazione tra le produzioni specifiche di biogas e metano tra i reattori del controllo e quelli contenenti il BC fosse casuale oppure reale. Ossia, è stata indagata la possibilità di affermare che la differenza osservata non sia dovuta al caso ma che, invece, esiste effettivamente una diversità tra le medie delle due popolazioni da cui i campioni derivano.

È stato quindi applicato il t-test di Student per dati appaiati dove la variabile in esame (SMP o SBP) viene rappresentata dalla differenza fra le coppie di osservazioni (BC e CTRL). I valori di *p*, ovvero la probabilità che la differenza delle medie tra il gruppo trattato e quello di controllo sia dovuta al caso, sono stati stimati utilizzando "Microsoft Excel 2016".

Il test prevede, innanzitutto, il calcolo della differenza media delle coppie di osservazione (d) ottenuta dividendo la sommatoria delle differenze fra la prima e la seconda serie di dati per il numero delle coppie (Equazione 3.11), e la deviazione standard delle differenze (ds) (Equazione 3.12).

$$d = \frac{\sum d_i}{n} \tag{3.11}$$

Dove:

- $\sum d_i$ è la sommatoria delle differenze tra coppie di valori;
- *n* è il numero delle coppie di osservazioni.

$$ds = \sqrt{\frac{\sum (x_i - y_i)^2 - \left(\frac{d_i^2}{n}\right)}{(n-1)}}$$
(3.12)

Dove:

- $\sum (x_i y_i)^2$ rappresenta la somma del quadrato di ciascuna differenza tra coppie;
- $\left(\frac{d_i^2}{n}\right)$ è il fattore di correzione che corrisponde al quadrato del valore della differenza fra prima e dopo diviso per il numero delle coppie.

Il valore di t del test di Student si ottiene come rapporto fra la differenza media osservata e la sua deviazione standard moltiplicato per la radice quadrata del numero delle coppie esaminate (Equazione 3.13):

$$t = \left(\frac{d}{d_s}\right) \times \sqrt{n} \tag{3.13}$$

Infine, viene consultata la "Tabella dei Valori critici per il test t di Student" per i gradi di libertà del caso, assumendo che vi sia una differenza statisticamente significativa con p < 0,05 (probabilità inferiore al 5% che la differenza sia dovuta al caso), valore convenzionalmente utilizzato.

3.6.3 Analisi delle componenti principali

L'analisi delle componenti principali (PCA) è una tecnica usata nell'ambito della statistica multivariata per l'analisi dei dati. Il fine della PCA è quello di ridurre il numero elevato di variabili che descrivono un insieme di dati a un numero inferiore di variabili caratteristiche, limitando la perdita di informazioni.

In questa tesi, la PCA è stata utilizzata con lo scopo di valutare quali tra le proprietà dei biochar (SSA, pH, contenuto di ceneri, carbonio, metalli alcalini-alcalino terrosi ecc.) si potessero ritenere responsabili dell'incremento della SMP e quali, al contrario, potevano essere trascurate non condizionando significativamente i risultati.

Per effettuare l'analisi delle componenti principali è stata utilizzata la funzione "Principal component analysis (PCA)" di Excel XLSTAT che permette di individuare graficamente la correlazione tra le variabili.

4. Risultati e Discussione

Questa tesi ha studiato l'effetto dell'aggiunta di 7 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto in condizioni mesofile (37°C). Sono state svolte due serie di prove, che si differenziano per substrato (fango misto) e inoculo. L'attività sperimentale ha previsto il monitoraggio dei seguenti parametri: produzione specifica di biogas (SBP) e di metano (SMP), pH, solidi totali (TS), solidi volatili (VS), ione ammonio (N-NH4⁺), domanda chimica di ossigeno (COD) totale e solubile e acidi organici volatili (VFAs). Le prestazioni e le cinetiche delle prove sono state valutate con il modello di Gompertz modificato. Infine, è stata indagata la significatività dei risultati attraverso il test t di Student ed è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA).

In particolare, lo studio intendeva valutare l'influenza dell'attivazione fisica sulle proprietà fisiche del BC, e come queste potessero poi influire sulle prestazioni del processo.

4.1 Caratterizzazione

4.1.1 Substrato

I valori medi delle caratteristiche principali del substrato delle due prove sono illustrati in Tabella 4.1. Alcuni di questi parametri sono molto vicini ai valori tipici di un fango secondario, altri a quelli di un fango primario. Infatti, in questo caso, il VS / TS è del 65%-69% contro il 75% di un fango primario e il 70% di un fango secondario. Inoltre, il pH è 6.1-5.8 rispetto a 6.0 e 7.1 per primari e secondari (Metcalf & Eddy, 2013).

	Prova 1 (28/09/20)	Prova 2 (17/11/20)
Solidi Totali (TS) [%]	$3,33 \pm 0,01$	3,08±0,01
Solidi Volatili (VS) [%]	$2,\!17\pm\!0,\!01$	$2,\!14\pm\!0,\!00$
Rapporto VS/TS[%]	$65,\!10\pm\!0,\!10$	$69,\!40 \pm 0,\!01$
pН	$6,\!14\pm\!0,\!00$	$5,74\pm0,00$
Domanda Chimica di ossigeno (COD) [mgL ⁻¹]	38350 ± 950	39000 ± 400
$COD \ solubile \ (sCOD) \ [mgL^{-1}]$	1123 ± 11	3525 ± 20

Tabella 4.1-Principali caratteristiche fisico-chimiche del substrato (Media ± Deviazione standard).

Come si può notare dalla Tabella 4.1, alcune proprietà fisico-chimiche dei fanghi misti, prelevati a distanza di 50 giorni circa, si differenziano notevolmente nelle due prove. In particolare, la concentrazione di sCOD misurata per il substrato della seconda serie di prove è più del triplo di quella calcolata per la prima, esso è infatti incrementato da 1123 mg L⁻¹ a 3525 mg L⁻¹ circa. Questo, come verrà illustrato in seguito, si traduce in una maggiore produzione di metano e biogas. Inoltre, il pH misurato per il secondo substrato (5.74) risulta essere inferiore rispetto al primo (6.14). Anche il Rapporto VS/TS [%] è differente, rispettivamente di 65% per il primo e 69.5 % per il secondo substrato campionato.

4.1.2 Inoculo

Per entrambe le prove, l'inoculo è stato prelevato da uno dei due digestori anaerobici mesofili dell'impianto di trattamento acque reflue CORDAR di Cossato. All'interno di questi digestori anaerobici, per far sì che la temperatura rimanga costante, i fanghi vengono scaldati attraverso uno scambiatore di calore alimentato direttamente dal biogas prodotto internamente all'unità. Inoltre, la massa all'interno dei digestori è mantenuta omogenea grazie al doppio ricircolo di fango caldo e di biogas, che impedisce il formarsi di stratificazioni e sedimentazioni di fango.

Il risultato della caratterizzazione dell'inoculo utilizzato per le due prove è riassunto in Tabella 4.2.

	Prova 1 (28/09/20)	Prova 2 (17/11/20)
Solidi Totali (TS) [%]	$2,51 \pm 0,04$	$2,\!62\pm0,\!00$
Solidi Volatili (VS) [%]	$1,\!36\pm0,\!03$	$1,\!45\pm0,\!01$
Rapporto VS/TS[%]	$54,\!30\pm\!0,\!10$	$55,\!10\pm\!0,\!10$
рН	$7,33 \pm 0,0$	$7,24 \pm 0,01$
Domanda Chimica di ossigeno (COD) [mgL ⁻¹]	$21000\pm\!700$	24100 ± 300
COD solubile (sCOD) $[mgL^{-1}]$	340 ± 35	398 ± 17

Tabella 4.2- Principali caratteristiche fisico-chimiche dell'inoculo (Media ± Deviazione standard).

Secondo i dati rappresentati in Tabella 4.2, le caratteristiche fisico-chimiche dell'inoculo erano simili per le due prove, con un contenuto di COD totale e solubile leggermente maggiore per la seconda.

4.1.3 Biochar

Le proprietà fisico-chimiche dei BCs dipendono principalmente dal tipo di materia prima e dalle condizioni di pirolisi (temperatura, velocità di incremento della temperatura, pressione ecc.). In questo studio, i BCs sono stati attivati in parte con biossido di carbonio ed in parte con vapore acqueo ad elevate temperature: l'attivazione fisica del BC garantisce l'incremento della superficie specifica (SSA), della porosità (PV) e della densità di micro e macro-pori. Zhang et al. (2004) hanno dimostrato che temperature di processo elevate e trattamenti di attivazione mediati da CO₂ sono molto efficaci nell'aumentare la superficie del BC (Zhang et al., 2004). Le caratteristiche chimiche dipendono, invece, dalla biomassa di partenza.

Per la discussione delle caratteristiche dei BCs studiati in questa tesi si fa riferimento alle Tabelle 3.1 e 3.4 illustrate al Capitolo 3.

Le SSA dei BCs attivati RHA550 e SWA550 (263,4 m²/g e 605,1 m²/g rispettivamente) sono simili a quelle dei BCs provenienti dalla pirolisi del legno di pino e di quercia a temperature comprese tra 500 e 700 °C (196 e 500 m²/g) studiate da Chen et al., (2008). Questi valori sono significativamente più elevati delle SSA riscontrate per i BCs non attivati.

L'attivazione garantisce inoltre valori di PV compresi tra 0,1689 cm³/g (SSA550) e 0,4157 cm³/g (SWA550), di molto superiori a quelli misurati pre-attivazione (0,0097 cm³/g e 0,0273 cm³/g rispettivamente). È stato dimostrato da studi passati che i BCs caratterizzati da un'elevata SSA sono utili per la formazione di biofilm e il sequestro di CO₂ durante i processi di DA. L'elevata SSA fornisce inoltre spazi sicuri per la crescita dei microrganismi proteggendoli dall'esposizione diretta ad acidi o potenziali composti inibenti. Al contrario, il diametro dei pori, misurato in nm, diminuisce leggermente in seguito al processo di attivazione.

Come indicato in Tabella 3.1, SS550 aveva valori di contenuto d'umidità (2,48 % wt) e di ceneri (58,89 % wt) maggiori rispetto ai BCs provenienti dalle altre biomasse. Anche Quambrani (2017) riporta che il BC proveniente dai fanghi di depurazione ha un contenuto di ceneri alto (Quambrani et al., 2017). Quest'ultima proprietà era invece di molto inferiore per il SW550 (1,25 % wt). SFA450 aveva contenuti di umidità e di ceneri molto elevati (10 % wt e 67 % wt rispettivamente), differenziandosi dai BCs utilizzati nella prova precedente.

SW550 aveva un contenuto di carbonio fisso (83,03 % wt) più elevato di RH550 e SS550 (43,05 e 17,26 % wt rispettivamente), che è un parametro inversamente correlato al contenuto di ceneri.

A partire da un'analisi elementare, i rapporti H:C e O:C sono stati calcolati. Un BC con rapporto H:C o O:C inferiore a 0,2 è costituito principalmente da strati di grafene (cioè anelli aromatici fusi planari) ed è chimicamente stabile. Questi rapporti vengono comunemente usati per valutare il grado di carbonizzazione dei BCs. L'aumento del contenuto di carbonio e la riduzione dei valori di H:C indicano la presenza di strutture contenenti anelli aromatici. I valori medio-bassi del rapporto H:C riportati in questo lavoro (Tabella 3.1) indicano che RH550 (0,28) e SW550 (0,39) erano caratterizzati da un buon grado di aromaticità e stabilità chimica. Valori leggermente superiori sono stati osservati per SS550. Il rapporto O:C estremamente basso di RH550 (0,04) e SW550 (0,09) indica una polarità minima e un'elevata idrofobicità (Chen Y. et al., 2008) del biochar.

Inoltre, SS550 ed SSA550 erano caratterizzati da una concentrazione molto maggiore di sali metallici inorganici (Ca, K, Al) rispetto agli altri BCs studiati. Anche i nutrienti (fondamentali per l'utilizzo del digestato come ammendante agricolo) come N, P e K erano più abbondanti per SS550 e SSA550. Il costituente inorganico più abbondante nei BCs della prima prova era il Silicio, seguito da Calcio, Fosforo, Potassio e Alluminio con piccole quantità di Magnesio (Tabella 3.1). SFA450 aveva invece un elevato contenuto di Calcio, Ferro, Magnesio e Zolfo (Tabella 3.4).

Infine, dalla letteratura è noto che un BC conduttivo funge da mediatore elettronico per promuovere il trasferimento di elettroni interspecie diretto tra le comunità sintrofiche acetogene/metanigene, accelerando così la metanogenesi (Chen et al., 2014). In questo studio, i BCs più conduttivi erano SS550 e SSA550, (EC = 281 dS m⁻¹). Tuttavia, il BC è un materiale così complesso che gli effetti stimolatori indotti dalla conduttività possono essere contrastati da tossicità sconosciute, pertanto, sono necessarie ulteriori ricerche per chiarire questi meccanismi.

4.2 Test di Digestione Anaerobica alimentati in batch

4.2.1 Rimozione di Solidi

Le Figure 4.1 e 4.2 rappresentano rispettivamente le concentrazioni medie di TS e VS [g kgwet⁻¹] dei campioni di fango prima e dopo il processo di DA (le barre d'errore indicano le deviazioni standard tra i valori dei triplicati). È possibile notare, innanzitutto, che le concentrazioni del controllo (CTRL) erano inferiori rispetto a quelle osservate per i campioni di fango addizionati di BC. Questo perché l'additivo è stato inserito sottoforma di materiale granulare, contribuendo all'aumento del contenuto di solidi totali.

Solidi Totali

Le concentrazioni di TS [g kgwet⁻¹], comprendenti sia i solidi volatili che il residuo fisso, misurate post DA sono inferiori rispetto a quelle iniziali per tutti i campioni, chiaro segno dell'avvenuta degradazione della sostanza organica presente.



Figura 4.1- Concentrazioni di TS [g kgwet⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Solidi Volatili

I solidi volatili rappresentano l'aliquota dei solidi che a 550 °C si gassificano e, pertanto, non rimangono come cenere. Tale suddivisione viene convenzionalmente assunta come equivalente a quella tra solidi organici e inorganici, poiché a temperatura di 550 °C la frazione organica viene ossidata e gassificata mentre quella inorganica rimane come residuo fisso. Il quantitativo di solidi volatili post-DA è inferiore rispetto a quello iniziale perché la frazione organica è stata biodegradata dai microrganismi.



Figura 4.2- Concentrazioni di VS [g kgwet⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

VS [% TS]

Il grafico in Figura 4.3 riporta, per i nove campioni di fango studiati, i solidi volatili espressi come percentuale del totale di solidi (Equazione 4.1):



$$VS\left[\% TS\right] = \frac{VS}{TS} \times 100 \tag{4.1}$$

Figura 4.3- Contenuto di VS [% TS] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

È possibile notare che i reattori del SW550 avevano un contenuto iniziale [%] di VS elevato, corrispondente a circa il 70 % del totale dei solidi, così come quelli del SWA550. Valori più bassi sono stati osservati per SSA550 (50 %) ed il rispettivo non attivato SS550 (54.3%)

Rimozione di TS e VS

Con l'obiettivo di indagare l'effetto dell'aggiunta dei BCs nei reattori di DA, la rimozione di TS e VS è stata determinata confrontando, per ciascun gruppo di digestori, le concentrazioni finali con quelle iniziali. Il grafico in Figura 4.4 rappresenta la rimozione [%] di TS e VS in seguito alla digestione del fango misto.

In questa tesi, tutte le percentuali di rimozione (descritte in seguito) sono state calcolate con l'Equazione 4.2. In questo modo, i 10 g L⁻¹ di BC aggiunti non influiscono sui calcoli e risulta più immediato il paragone con il controllo.

$$Rimozione [\%] = \frac{Valore iniziale - Valore finale}{Valore iniziale_{CTRL}} \times 100$$
(4.2)

In particolare, le rimozioni di solidi totali e volatili sono state determinate utilizzando le Equazioni 4.3 e 4.4:

$$R_{TS}\left[\%\right] = \frac{TS_{in}\left(\frac{g}{L}\right) - TS_{fin}\left(\frac{g}{L}\right)}{TS_{in CTRL}\left(\frac{g}{L}\right)} \times 100 \tag{4.3}$$

$$R_{VS}\left[\%\right] = \frac{VS_{in}\left(\frac{g}{L}\right) - VS_{fin}\left(\frac{g}{L}\right)}{VS_{in\ CTRL}\left(\frac{g}{L}\right)} \times 100 \tag{4.4}$$

Dove "in" si riferisce alla concentrazione iniziale, "fin" a quella finale e "in CTRL" al valore iniziale medio misurato nei reattori del controllo.



Figura 4.4- Rimozione [%] di TS e VS dopo 28 giorni di digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Le rimozioni [%] di TS calcolate per la prima serie di prove seguivano l'ordine: SWA550>SSA550>RHA550 >SW550>CTRL >SS550>RH550. Il biochar SFA450, esaminato durante la seconda prova, non ha invece influenzato la rimozione di TS e VS rispetto al controllo. Si può osservare inoltre che le rimozioni di VS seguivano l'ordine: SWA550>RHA550>SW550>CTRL>SSA>RH550>SS550.

In conclusione, i BCs attivati hanno favorito notevolmente la degradazione di solidi rispetto al fango grezzo mentre quelli non attivati, escluso il SW550, non hanno portato a risultati promettenti, fornendo talvolta valori di rimozione inferiori rispetto al controllo. Ne consegue che l'attivazione fisica potrebbe aver conferito al BC proprietà fisico-chimiche tali da promuovere la degradazione di solidi durante la DA. In particolare, l'attivazione fisica incrementa la SSA e il PV che, tra i campioni esaminati, erano massimi per SWA550 (605 m² g⁻¹ e 0,42 cm³ g⁻¹)

La Figura 4.5 riporta la rimozione percentuale media di TS e VS per le seguenti categorie: BCs non attivati, BCs attivati, controllo della prima prova, SFA450 e controllo della prova 2. Il grafico conferma ciò che è stato affermato finora, ovvero che l'attivazione fisica del BC può favorire la rimozione di solidi totali e volatili durante la DA di fango misto, incrementandola del 12% (TS) e del 17% (VS) rispetto al CTRL. La percentuale di rimozione calcolata per il controllo è invece maggiore di quella mediamente osservata per i BCs non attivati (i valori hanno un'ampia barra d'errore in quanto tengono conto delle differenze iniziali tra i triplicati).



Figura 4.5- Rimozione media [%] di TS e VS per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL, SFA450 e CTRL2.

4.2.2 pH

Il pH dei campioni di fango è stato monitorato all'inizio e al termine delle prove. Questo è uno dei parametri da tenere maggiormente sotto controllo durante la DA in quanto influenza significativamente l'attività microbica ed i percorsi metabolici. Come dimostrato da numerosi studi, l'aggiunta di BC nei digestori anaerobici porta ad un progressivo incremento del pH grazie alla sua natura alcalina. È stato osservato che il BC sia in grado di regolare il pH grazie ai gruppi funzionali organici e al carbonato inorganico che si generano durante il processo di pirolisi. Generalmente, il pH diminuisce durante i primi 5-6 giorni di digestione a causa dell'accumulo di VFAs (Zhang et al., 2019) per poi aumentare grazie al consumo di questi ultimi e all'ammonificazione delle proteine. Nei digestori addizionati di BC il pH varia lievemente in un intervallo "neutro-alcalino" (7,0-7,4), come si può notare dalla Figura 4.6. Studi precedenti hanno riportato che il range di pH ottimale per un corretto processo di digestione anaerobica è compreso fra 6,6-7,6 (Feng et al., 2017). L'alto contenuto di metalli alcalini ed alcalino terrosi (K, Ca e Mg) nei BCs testati consente la conversione di CO₂ a bicarbonato/carbonato garantendo un'elevata alcalinità dell'ambiente.



Figura 4.6- Valori di pH prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Il substrato campionato per la seconda serie di prove era leggermente più acido, come già osservato dalla caratterizzazione iniziale. I valori di pH illustrati in Figura 4.6 non corrispondono a quelli raccolti nelle Tabelle 4.1 e 4.2, che riassumono le caratteristiche del substrato, in quanto il pH qui rappresentato si riferisce al substrato miscelato con inoculo e acqua.

4.2.3 Rimozione di COD

COD totale (totCOD)

Come rappresentato in Figura 4.7, la concentrazione di totCOD nei digestori anaerobici diminuisce nel tempo: i valori iniziali sono infatti compresi tra 25 e 35 g L^{-1} mentre quelli finali calano fino a 17-29 g L^{-1} .

Una riduzione di COD nel tempo è segno di una buona biodegradazione della sostanza organica presente. Dato che le misurazioni sono state effettuate su tre sub-campioni, viene rappresentata la barra d'errore che indica la deviazione standard. Quest'ultima è discretamente bassa se paragonata alle deviazioni che si riscontrano usualmente utilizzando i kit descritti al Capitolo 3.5.



Figura 4.7- Concentrazioni di totCOD [mg L⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

COD solubile (sCOD)

L'idrolisi e la fermentazione dei fanghi sono generalmente legate alla conversione di sCOD. Le concentrazioni di sCOD pre e post DA sono rappresentate in Figura 4.8: inizialmente, esse rientravano nel range 628-845 [mg L⁻¹]; dopo 28 giorni le concentrazioni raggiunte seguivano la sequenza: SW550 (365,5 mg L⁻¹)> RH550 (353,0 mg L⁻¹)> CTRL (334,5mg L⁻¹)> SSA550 (310,0 mg L⁻¹)> SS550 (305.0 mg L⁻¹)> RHA550 (286.0 mg L⁻¹) > SWA550 (262.0 mg L⁻¹). I risultati mostrano che alcuni BCs hanno facilitato l'idrolisi dei fanghi e la degradazione delle sostanze organiche presenti, in particolare quelli attivati.



Figura 4.8- Concentrazioni di sCOD [mg L⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

I reattori della seconda serie di prove erano caratterizzati da una concentrazione iniziale di sCOD (1630 mg L⁻¹) molto più elevata rispetto alla prima (787 mg L⁻¹).

La Figura 4.9 rappresenta, per i nove campioni di fango esaminati, il COD solubile espresso come percentuale del COD totale (Equazione 4.5):



$$sCOD \left[\% \ totCOD\right] = \frac{sCOD}{totCOD} \times 100 \tag{4.5}$$

Figura 4.9- Contenuto di sCOD [%] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Nonostante il contenuto iniziale molto elevato di sCOD per CTRL2 e SFA450 (6 %), valori in linea con la prova precedente sono stati ottenuti in seguito alla digestione, evidenziando una buona capacità di degradazione della sostanza organica.

Rimozione di totCOD e sCOD

Con lo scopo d'indagare l'efficienza dell'aggiunta dei BCs nei reattori di DA, le rimozioni di sCOD e totCOD sono state calcolate (Equazione 4.2).



Figura 4.10- Rimozione di sCOD e totCOD dopo 28 giorni di digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

La rimozione di sCOD è generalmente avvantaggiata rispetto a quella del totCOD (Figura 4.10), le sostanze organiche in soluzione sono infatti più facilmente biodegradabili in quanto prontamente disponibili per l'attività microbica. Ottimi valori di rimozione di sCOD sono stati osservati per SWA550 (70%). Anche altri BCs, tra cui RHA550 e SSA550, hanno portato a buone percentuali di rimozione, comprese nell'intervallo 52-55%. La rimozione calcolata per i reattori del SWA550 è coerente con i risultati rappresentati in Figura 4.4 che riporta la rimozione di VS [%]. Si può quindi dedurre che l'elevata superficie specifica e la porosità di questo BC abbiano favorito la degradazione della sostanza organica. Considerando la seconda serie di prove, SFA450 ha garantito un'elevata percentuale di rimozione di sCOD, raggiungendo un valore pari a 83%.

La Figura 4.11 riporta la rimozione percentuale media di totCOD e sCOD per le seguenti categorie: BCs non attivati, BCs attivati, controllo della prova 1, SFA e controllo della prova 2. Si può notare che i BCs attivati hanno garantito una percentuale di rimozione media di circa 60%, incrementando del 2% il valore del controllo. I non attivati, al contrario, hanno portato a rimozioni di sCOD inferiori rispetto al fango grezzo.



Figura 4.11- Rimozione media di totCOD e sCOD [%] per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL, SFA450 e CTRL2.

4.2.4 N-NH4+

L'inibizione da azoto ammoniacale è considerata una delle cause principali del fallimento del processo di digestione anaerobica. Ammoniaca libera (NH₃) e ione ammonio (NH₄⁺) sono le due principali forme di azoto ammoniacale inorganico che è possibile riscontrare nei digestori anaerobici. Il pH è considerato un parametro fondamentale poiché rispecchia l'equilibrio tra ammoniaca libera e ione ammonio. È stato riportato che una concentrazione di NH₃ maggiore di 4000 mg L⁻¹ può portare all'accumulo di VFAs e, quindi, all'inibizione dell'attività metanigena causando una forte instabilità del processo. L'ammoniaca è stata postulata come la principale causa di tossicità a causa della sua elevata permeabilità attraverso le membrane cellulari. Sharma e Melkania (2017) hanno riportato che un'alta concentrazione di azoto ammoniacale potrebbe alterare la produzione di enzimi necessari per le reazioni, disturbando significativamente le performance di DA (Sharma et al., 2017).

L'effetto dei diversi BCs sulle concentrazioni di N-NH₄⁺ pre e post-DA è stato investigato e i risultati ottenuti sono rappresentati in Figura 4.12. Le misurazioni sono state effettuate in triplice copia, quindi, il valore rappresentato è la media dei risultati e la barra d'errore rappresenta la deviazione standard.



Figura 4.12- Concentrazioni di NH⁺ [mg L⁻¹] prima e dopo digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SW4550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Le concentrazioni finali di N-NH₄⁺, comprese nell'intervallo 495-715 mg L⁻¹, sono maggiori di quelle iniziali 340-525 mg L⁻¹, coerentemente con i valori di pH misurati. Infatti, a pH 7,3-7,5 quasi tutto l'azoto è presente come ione ammonio N-NH₄⁺.

La Figura 4.13 riporta le concentrazioni medie di N-NH₄⁺ a fine processo per le seguenti categorie: BCs non attivati, BCs attivati, controllo della prova 1, SFA e controllo della prova 2. Mediamente, sono state osservate concentrazioni di N-NH₄⁺ più elevate nei digestori addizionati di BCs attivati. L'analisi comparativa di questi valori indica che l'integrazione di BC potrebbe mantenere efficacemente il pH in un intervallo ottimale per la DA, migliorando così la stabilità del processo.



Figura 4.13- Concentrazioni medie di N- NH_4^+ [mg L^{-1}] per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL, SFA450 e CTRL2.

4.2.5 VFAs

Gli acidi grassi volatili sono i prodotti intermedi della DA più importanti in quanto, se presenti in concentrazioni eccessive, essi possono inibire l'attività dei microrganismi metanigeni. Le concentrazioni medie finali di VFAs [mg L^{-1}] sono riportate in Figura 4.14.

L'accumulo dei VFAs è un fenomeno molto comune in condizioni di alto tasso di carico organico. Extra dosi di metalli in tracce (in particolare metalli alcalini e alcalino-terrosi) possono essere necessarie durante i processi di DA per alleviare l'accumulo di acidi e garantire la corretta attività dei microrganismi metanigeni. Inoltre, altri meccanismi potrebbero essere fondamentali per contrastare l'accumulo di VFAs: i BCs ad elevata porosità potrebbero fornire un ottimo supporto per la crescita e la protezione di microbi funzionali arricchiti, strettamente attaccati ad esso sotto stress acido. Un alto valore di SSA, inoltre, promuove la rapida conversione dell'acetato in biogas. Anche in questo caso, i BCs attivati sembrerebbero essere i favoriti.

Come si può osservare dalla Figura 4.14, quasi tutti i BCs testati hanno garantito un contenuto finale di VFAs minore rispetto al controllo (81 e 94 mg L⁻¹ rispettivamente per CTRL e CTRL2), ad esclusione di RH550 e SW550, per i quali sono stati osservati valori di 89 e 100 mg L⁻¹. Il SWA550, con una concentrazione finale di 49 mg L⁻¹, è stato il biochar più performante in questo senso.

Si può quindi supporre che la maggior parte dei BCs studiati abbia esercitato una capacità tampone tale da contrastare l'accumulo degli acidi organici. Alcuni BCs potrebbero anche aver adsorbito queste sostanze sulla loro superficie grazie ad un'elevata e adeguata porosità, ottenuta in seguito all'attivazione. L'adsorbimento in questione è per lo più fisico ed opera tra i siti attivi del carbone e la superficie degli acidi volatili anche se, in

parte, potrebbe subentrare un fenomeno di attrazione dovuto alla struttura chimica dei componenti, dettata dalla biomassa di partenza.



Figura 4.14- Concentrazioni di VFAs [mg L⁻¹] post digestione anaerobica per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RH4550, SS4550, CTRL, SFA450, CTRL2).

Per valutare l'effetto complessivo dell'attivazione dei BCs sull'attenuazione dell'accumulo di VFAs, i risultati ottenuti sono stati mediati e raggruppati nel seguente modo: BCs attivati, BCs non attivati, controllo della prova 1, SFA e controllo della prova 2 (Figura 4.15). L'attivazione ha quindi limitato l'accumulo di acidi, infatti, la concentrazione media calcolata per i reattori addizionati di BC attivato era di 56,3 mg L⁻¹, inferiore del 30 % rispetto a quella del controllo. Risultati sorprendenti sono stati ottenuti anche per la seconda serie di prove in cui SFA450 ha abbassato la concentrazione di VFAs del 52% (da 94,0 mg L⁻¹ a 45,5 mg L⁻¹).



Figura 4.15- Concentrazioni medie [mg L^{-1}] di VFA per le categorie: BCs non attivati, BCs attivati, CTRL, SFA450 e CTRL2.

4.2.6 Produzione di biogas

Come descritto nel Capitolo 3.2.1, il biogas e il bio-metano prodotti sono stati raccolti e misurati quotidianamente (oppure ogni 2-4 giorni in base allo stato di avanzamento del processo). Quindi, i valori di ciascun gruppo di digestori sono stati mediati ed espressi come produzione specifica di biogas o metano (Nm³ kgVS⁻¹). Infine, le curve cumulate di SBP (Produzione specifica di biogas) e di SMP (produzione specifica di metano) sono state tracciate in funzione del tempo. La presenza di deviazioni standard variabili potrebbe derivare da fughe di gas dagli apparati di misurazione e dal problema di ostruzione dei tubi descritto nella Sezione 3.2.2.

Come si può osservare dalla Figura 4.16, che riassume le SBP per le nove tipologie di fango studiate, le produzioni di biogas sono state significative per i primi 8 giorni circa, per poi rallentare e raggiungere un asintoto. I picchi di produzione giornaliera di biogas sono stati osservati i primi 3-4 giorni di DA, periodo che potrebbe corrispondere alla degradazione delle sostanze disciolte facilmente digeribili dai microrganismi presenti. Durante questa fase del processo, acidi organici come i VFAs vengono generati gradualmente dall'acidificazione idrolitica della sostanza organica solubile ma mitigati dall'effetto tampone del BC.

Osservando la Figura 4.16 è possibile inoltre notare che, tra i reattori avviati durante la prima serie di prove, quelli contenenti SW550 sono stati i più produttivi; questi hanno mediamente raggiunto 0,261 Nm³ kgVS⁻¹ dopo 28 giorni di DA, incrementando del 30% la produzione di biogas rispetto al controllo (0,201 Nm³ kgVS⁻¹). In generale, tutti i digestori addizionati di BC hanno portato ad una produzione di biogas maggiore rispetto al fango grezzo, nella sequenza: SW550(\uparrow 30%) > RHA550(\uparrow 17%) > SWA550(\uparrow 15%) > SS550(\uparrow 11%) > SSA550(\uparrow 4%) > RH550 (\uparrow 2%). L'addizione di BCs attivati ha complessivamente portato a produzioni di biogas maggiori, ad esclusione del SWA550. Il test t di Student ha rilevato, per quasi tutti i BCs testati, una differenza di SBP statisticamente significativa rispetto al controllo (p < 0,05), ad esclusione di RH550 e SSA550.



Figura 4.16- Produzione specifica di biogas cumulata (SBP) per i nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550, CTRL, SFA450, CTRL2).

La seconda prova ha portato a produzioni di biogas molto maggiori rispetto alla prima, la SBP cumulata ha infatti raggiunto $0,470 \text{ Nm}^3 \text{ kgVS}^{-1}$. Questo comportamento è attribuibile al maggiore contenuto di sostanza organica biodegradabile del substrato. Dalla Figura 4.16 è inoltre evidente che l'aggiunta di SFA450 non ha avuto alcun effetto sulla produzione di biogas, risultato confermato dal t-test (p > 0.05).

La Figura 4.17 riporta le produzioni specifiche di biogas cumulate dei reattori della controprova: SW550, RHA550 e SSA550 (più Controllo). I risultati ottenuti evidenziano un comportamento discordante rispetto alla prima serie di prove; in questo caso, infatti, è il controllo a garantire la produzione di biogas maggiore. Questo è attribuibile all'elevata concentrazione di sCOD del substrato che potrebbe aver inibito l'attività del BC, rendendo così difficoltoso il confronto tra le due prove. Il Test t di Student ha rilevato una differenza statisticamente significativa con p < 0,05 per tutti i BCs testati nella controprova. In questo caso, però, l'influenza dell'additivo è risultata essere negativa.



Figura 4.17- Produzione specifica di biogas cumulata per i campioni della controprova (SW550, RHA550, SSA550, CTRL).

4.2.7 Produzione di metano

Come già descritto per la SBP, anche la curva cumulata della produzione specifica di metano (SMP) presenta un andamento asintotico, come è evidente dalla Figura 4.18.

In genere, dopo un periodo di acclimatazione e riproduzione, i microrganismi metanigeni si adattano all'ambiente e promuovono la produzione di metano. In queste prove, le colonie microbiche non hanno richiesto lunghi periodi di adattamento, garantendo un'elevata produzione di biogas/metano fin dal primo giorno. Successivamente, con la diminuzione delle sostanze organiche disponibili alla biodegradazione, la produzione di metano si è gradualmente interrotta.

Negli ultimi anni, diversi studi hanno valutato l'effetto del BC in processi di digestione anaerobica dei fanghi di depurazione in condizioni mesofile. Ad esempio, Jang H. (2017) ha studiato gli effetti del BC proveniente dal letame di bovini da latte sulla DA di fanghi misti e ha ottenuto una produzione di metano incrementata del 24,9% con un supplemento di 10 g L⁻¹ di BC (Jang, 2017). Wei et al. (2020) hanno osservato una maggiore produzione di metano e rimozione di solidi con l'aggiunta di BC da stoppa di mais (ricca di metalli alcalini) in processi di DA di fanghi primari (Wei et al., 2020). Infine, secondo uno studio condotto da Wang et al., le produzioni di CH₄ misurate nelle colture con BC di abete di Douglas pirolizzato a 500 ° C erano circa l'11% e il 98% in più rispetto alla coltura senza BC a 37 ° C e 25 ° C rispettivamente (Wang et al., 2020).

In questo studio, SSA550 e SW550 hanno incrementato la SMP del 22% rispetto al controllo (Figura 4.18). SS550 ha garantito un incremento dell'8% mentre RHA550 ha aumentato la produzione del 2%. Al contrario, RH550 e SWA550 hanno inibito la SMP. Le produzioni specifiche di metano cumulative, espresse in Nm³ kgVS⁻¹, dopo 28 giorni di prove batch sono illustrate in Tabella 4.3.

Dalla Tabella 2.4 del Capitolo 2, si può osservare che anche studi precedenti hanno dimostrato l'inefficienza del BC derivante dalla pirolisi della lolla di riso sull'incremento della produzione di metano. Prove in batch condotte a 35°C con l'aggiunta di "rice husk BC" hanno infatti incrementato la produzione di biogas del 31% ma diminuito il contenuto di CH₄ del 7% (Inthapanya et al., 2012).

Dai risultati ottenuti si può concludere che alcuni BCs hanno caratteristiche tali supportare la produzione di metano, altri la mantengono invariata e, infine, alcuni la inibiscono. Dal test t di Student risulta infatti che SSA550 e SW550 abbiano incrementato significativamente la produzione di metano rispetto ai reattori del controllo (p<0,05). La differenza riscontrata per SS550 e RHA550 era invece casuale (p>0.05) e, infine, RH550 e SWA550 hanno inibito significativamente la produzione di metano con valori di p < 0.05 negativi.

Tipo di fango	Cum SMP [Nm ³ /kgVS]
RH550	0.121
SS550	0.162
SW550	0.181
RHA550	0.153
SSA550	0.183
SWA550	0.119
CTRL	0.150

Tabella 4.3- Produzione specifica di metano (SMP) cumulata a 28 giorni per la prima serie di prove.

Una SSA elevata è generalmente adatta per il metabolismo e le attività di crescita di microrganismi metanigeni ed altri batteri. In questo studio, l'attivazione ha assicurato produzioni specifiche di metano maggiori per RHA550 (†25%) e SSA550 (†13%) rispetto a quelle di RH550 e SS550. Comportamento opposto è stato osservato per SW550, per il quale è stata calcolata una SMP cumulata superiore rispetto a SWA550.


Figura 4.18- Produzione specifica di metano (SMP) cumulata per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA,550 CTRL, SFA450 CTRL2).

In sintesi, la maggiore SMP originata dall'addizione di alcuni BCs rispetto al controllo potrebbe derivare dalla migliore stabilità del processo di DA, associata a: elevate alcalinità (capacità tampone) e idrofobicità, alta digeribilità dei fanghi, contrasto dell'accumulo di VFAs e maggiore EC che potrebbe aver promosso il trasferimento di elettroni interspecie diretto.

Per ciò che riguarda la produzione specifica di metano, la seconda serie di prove ha portato a risultati molto diversi rispetto alla prima. Infatti, i valori di SMP cumulata sono circa il doppio $(0,340 \text{ Nm}^3 \text{ kgVS}^{-1})$, coerentemente con la SBP. Ne risulta anche che l'aggiunta di SFA450 non abbia avuto conseguenze sulla resa di metano (p>0.05).

Il contenuto di CH₄ [%] nel biogas a fine DA, calcolato con l'Equazione 4.6, è riportato in Tabella 4.4 per ciascuna condizione studiata.

$$CH_4 \left[\%\right] = \frac{SMP\left[\frac{Nm^3}{kgVS}\right]}{SBP\left[\frac{Nm^3}{kgVS}\right]} \times 100$$
(4.6)

Tipo di fango	CH4 [% in volume]
RH550	59
SS550	73
SW550	70
RHA550	65
SSA550	88
SWA550	51
CTRL	74
SFA450	71
CTRL2	71

Tabella 4.4- Contenuto di CH4 [%] nel biogas per nove campioni di fango studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550,
SWA,550 CTRL, SFA450 CTRL2).

Grazie a questo parametro è possibile riconoscere quali, tra i BCs studiati, siano in grado di assicurare una produzione di biogas ricco di metano e, quindi, più prontamente utilizzabile come fonte di energia rinnovabile. Osservando la Tabella 4.4 è evidente che l'aggiunta di SSA550 nei reattori di DA ha garantito mediamente un miglioramento della qualità del biogas prodotto, assicurando un contenuto di metano a 28 giorni dell'88%. Al contrario, i contenuti finali di metano per i reattori addizionati di RH550 (59%), RHA550 (65%) e SWA550 (51%) erano inferiori rispetto a quello del controllo (74%). Questo potrebbe derivare dal fatto che, per il CTRL, la produzione di biogas era minima. L'aggiunta di BC, quindi, non sempre garantisce un incremento della percentuale di metano nel biogas: tipi di materia prima e caratteristiche di pirolisi differenti possono influire sul comportamento dell'additivo.



Figura 4.19- Produzione specifica di metano cumulata per i campioni della controprova (SW550, RHA550, SSA550, CTRL).

Come già osservato per la SBP, la SMP dei reattori della controprova riporta un andamento discordante rispetto ai risultati ottenuti dalla prima serie di prove. In questo caso, infatti, nessun tipo di BC ha favorito la SMP che risulta essere massima per il controllo.

Il test t di Student ha rilevato una differenza statisticamente significativa (p < 0.05) per SW550 e SSA550. Si può dedurre che l'aggiunta di questi ultimi nei reattori della controprova abbia diminuito significativamente la SMP. L'effetto del BC in processi di DA, quindi, deve essere sempre relazionato alle caratteriste del substrato in esame.

I valori del contenuto di CH₄ [%] misurati dal gas analyzer dopo 2 e 13 giorni di digestione sono riassunti in Tabella 4.5.

Tabella 4.5- Contenuto di CH4 [%] dopo 2 e 13 giorni di DA per i campioni di fango della controprova (SW550, RHA550, SSA550, CTRL).

CH4 [%]	SW550	RHA550	SSA550	CTRL
Giorno 2 di DA	56.41	57.31	55.64	55.83
Giorno 13 di DA	65.29	69.89	69.90	69.86

In conclusione, non tutti i BCs garantiscono un miglioramento delle prestazioni della DA; ciascuna situazione sperimentale è da valutare attentamente per determinare quale BC abbia le caratteristiche fisico-chimiche adeguate al substrato e alle condizioni di processo.

4.3 Analisi cinetiche

In questo studio, le curve di produzione specifica cumulata di metano sono state adattate dall'equazione di Gompertz modificata, descritta nel Capitolo 3.6 (Eq. 3.8). Dall' applicazione del modello sono stati ricavati R_{max} , che descrive la velocità di produzione massima del metano (Nm³ kgVS⁻¹ d⁻¹) e la lag phase λ che quantifica l'effetto del BC sul processo di DA. I valori di R_{max} e λ , ottenuti usando l'analisi di regressione non lineare in modo da minimizzare la somma degli errori quadratici e massimizzare il valore di R^2 , sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.6- Stima dei parametri cinetici dall'equazione di Gompertz modificata.

	P [Nm ³ /kgVS]	Rmax [Nm ³ /kgVSd]	λ[giorni]	R ²	
RH550	0.121	0.014	0.0	0.960	
SS550	0.162	0.024	0.0	0.940	
SW550	0.181	0.034	0.0	0.936	
RHA550	0.153	0.026	0.0	0.961	
SSA550	0.183	0.027	0.0	0.926	
SWA550	0.119	0.014	0.0	0.973	
CTRL	0.150	0.027	0.0	0.909	
SFA450	0.337	0.080	0.0	0.981	
CTRL2	0.336	0.086	0.0	0.983	

Il modello di Gompertz modificato ha catturato bene i dati sperimentali con gradi di adattamento elevati ($R^{2>}$ 0,9) in tutti i test. R_{max} è in generale maggiore per il controllo, ad esclusione solo di SW550 che ha aumentato R_{max} del 26 %. RH550 e SWA550 hanno invece ridotto la velocità massima di produzione del 48%. Valori simili a quelli del controllo sono stati osservati per i rimanenti BCs. Dai risultati ottenuti è evidente che alcuni dei BCs studiati hanno complessivamente aumentato la produzione specifica di metano, ma non la velocità massima di produzione.

Un valore nullo di lag phase ($\lambda = 0$), riscontrato per tutti i BCs, denota che i microrganismi hanno cominciato l'attività di digestione del fango sin dall'avviamento delle prove, non necessitando di periodi di adattamento. Per la seconda serie di prove, la modellazione non ha evidenziato nessuna variazione in seguito all'aggiunta di SFA450 rispetto al fango grezzo, coerentemente con quanto ottenuto dai dati sperimentali.

Le curve di produzione di metano simulate dal modello Gompertz modificato sono rappresentate in Figura 4.20- Figura 4.23. In particolare, sono state raggruppate nello stesso grafico le curve rappresentative del BC tal quale (linea continua), del rispettivo attivato (linea tratteggiata) e del controllo (in grigio/rosso). I pallini pieni rappresentano i punti sperimentali misurati per i BCs tal quali mentre quelli vuoti indicano i BCs attivati.



Figura 4.20- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per RH550, RHA550 e CTRL.



Figura 4.21- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SS550, SSA550 e CTRL.



Figura 4.22- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SW550, SWA550 e CTRL.



Figura 4.23- Curve di produzione di metano simulate dal modello di Gompertz modificato per SFA450 e CTRL.

Dalle Figure 4.20-4.23 si desume che il modello di Gompertz modificato ha catturato bene i dati sperimentali seguendone accuratamente l'andamento. Ad esclusione di SW550, si può osservare che le curve simulate dal modello rappresentanti i BCs attivati superano quelle dei rispettivi non attivati e del controllo. Inoltre, dalla Figura 4.23 è evidente che, secondo questo modello, l'aggiunta di SFA450 non ha avuto alcuna influenza sulla produzione di metano, in accordo con i dati sperimentali.

4.4 Capacità di adsorbimento della CO₂

Per la prima serie di prove, come ultimo parametro è stata calcolata la capacità di adsorbimento della CO_2 in termini di mmol di CO_2 rimossa per g di BC [mmol g⁻¹].

Esistono vari meccanismi per la rimozione della CO₂ in un digestore anaerobico, questi includono: l'interazione elettrostatica, l'adsorbimento/partizione e l'attrazione di polarità. Come discusso precedentemente, l'elevata porosità del BC fornisce un'ampia superficie specifica di siti per l'adsorbimento di sostanze. Inoltre, un basso rapporto O/C suggerisce una polarità minima e un'elevata idrofobicità: l'assenza di gruppi funzionali contenenti O sulla superficie del BC potrebbe facilitare i siti idrofobici ad attirare la CO₂ in quanto composto non polare.

In questo studio, la capacità di adsorbimento della CO_2 dei BCs studiati è stata calcolata applicando, inizialmente, la legge dei gas ideali per ottenere i quantitativi di biogas e metano, espressi in moli [n], prodotti mediamente da ciascuna tipologia di reattore (Equazione 4.6):

$$n[mol] = \frac{p[atm] \times V[m^3]}{R[\frac{m^3 atm}{K mol}] \times T[K]}$$
(4.6)

Dove:

- P è la pressione, pari a 1 atm;
- V è il volume di biogas (o metano) medio cumulato normalizzato;
- R è la costante dei gas ideali pari a 8,2057 x 10⁻⁵ [m³atm/K mol];
- T è la temperatura pari a 273,15 K.

Ai fini di ricavare le moli di CO_2 prodotte mediamente dai reattori, è stata sottratta la produzione di metano [mmol] a quella di biogas [mmol], ipotizzando che quest'ultimo fosse composto esclusivamente da $CH_4 e CO_2$, trascurando così gli altri elementi presenti. La capacità di adsorbimento di ciascun BC è stata infine calcolata con l'Equazione 4.7. I risultati sono illustrati in Tabella 4.7.

Adsorption capacity [mmol/g BC] =
$$\frac{n_{CO2biochar} [mmol] - n_{CO2control} [mmol]}{2,5 [g]}$$
(4.7)

Dove:

- $n_{CO2 \, bio \, char}$ indica le mmol di CO₂ mediamente prodotte dai reattori addizionati di BC;
- $n_{CO2 control}$ indica le mmol di CO₂ mediamente prodotte dai reattori del controllo;
- 2,5 indica i grammi di biochar presenti in ciascun reattore della prima serie di prove.

	Adsorption capacity [mmol g ⁻¹]
RH550	-1,27
<i>SS550</i>	-0,47
SW550	-1,12
RHA550	-1,01
SSA550	0,79
SWA550	-2,33

Tabella 4.7- Capacità di adsorbimento della CO_2 per i BCs studiati (RH550, SS550, SW550, RHA550, SSA550, SWA550) [mmol g⁻¹].

Dai risultati ottenuti si può concludere che SSA550 sia stato l'unico a manifestare una capacità di adsorbimento positiva. In Tabella 4.8 sono riportate le capacità di adsorbimento della CO₂ di alcuni BCs studiati da diversi autori negli ultimi anni in applicazioni ex-situ. I valori sono compresi in un ampio intervallo, compreso tra 0,4-2,3 mmol g⁻¹. La capacità di adsorbimento calcolata per SSA550 in questo studio (0,79) è coerente con quella osservata da altri autori (0,41) (Chiappero et al., 2020). Una media di 1,05 [mmol g⁻¹] è stata calcolata dai valori in Tabella 4.8; si può concludere che i BCs utilizzati come additivi in questo studio non hanno mostrato capacità di adsorbimento confrontabili con i valori della letteratura, ad esclusione di SSA550.

Biomassa	Pirolisi/attivazione	Capacità di adsorb. CO2 [mmol g ⁻¹]
Foglie di Perilla	PY/700°C	2,31
Quercia Coreana	PY/400°C	0,59
Quercia Giapponese	PY /500°L	0,38
Soia	PY/700°C	0,71
Zucchero di canna	PY/600°C	1,67
Segatura	G/850°C + monoethanoloammina	1,04
Legno bianco	$PY/500^{\circ}L$ + attivazione con CO_2	1,51
Guscio di noce	C/900°C/1.5 h	1,65
Letame	PY/500°C/4h	0,53
Paglia di grano	PY/500°C/4h	0,78
Fanghi di depurazione	PY/500°C/4h	0,41

Tabella 4.8- Capacità di adsorbimento della CO_2 di alcuni BCs [mmol g⁻¹] durante applicazioni ex situ. (Chiappero et al., 2020).

4.5 Analisi delle componenti principali (PCA)

Lo scopo dell'analisi delle componenti principali è quello di ridurre il numero di variabili che descrivono un insieme di dati a un numero minore di variabili latenti, limitando il più possibile la perdita di informazioni. In questo studio, il fine principale della PCA era quello di determinare quali fossero le caratteristiche fisicochimiche dei BCs maggiormente correlate alla produzione di metano. La stessa analisi è stata effettuata per la rimozione dei solidi volatili e per la produzione di biogas.

Una PCA genera molti outputs che aiutano l'utente ad esplorare i dati. In questo studio, l'interpretazione si è concentrata su due grafici essenziali della PCA: Il cerchio di correlazione e il grafico delle osservazioni.

Il cerchio di correlazione esamina la relazione fra le variabili: l'asse orizzontale è la prima dimensione della PCA mentre quello verticale indica la seconda. La Figura 4.24 rappresenta il cerchio di correlazione fra le variabili fisico-chimiche dei BC studiati durante la prima serie di prove (RH550, SS550, SW550 ed attivati), e la SMP. In questo caso, gli assi F1 e F2 contenevano il 90,61 % delle informazioni del dataset iniziale. L'asse orizzontale rappresentava il 32,9 % delle informazioni iniziali mentre quello verticale ne considerava il 59 %. Le relazioni tra proprietà vengono interpretate in termini di angoli tra variabili (rappresentate da vettori) o variabili e dimensioni PCA: gli angoli acuti riflettono variabili collegate positivamente, angoli retti rappresentano proprietà non correlate tra loro e, infine, angoli ottusi indicano relazioni negative tra variabili. Nel cerchio di correlazione, le lunghezze dei vettori rappresentano la qualità della rappresentatività nelle dimensioni F1 ed F2, è probabile che le sue informazioni siano meglio rappresentate su altre dimensioni. In questo caso, quasi tutti i segmenti raggiungono il cerchio di correlazione, quindi, le due componenti F1 ed F2 rappresentano bene le informazioni considerate.



Figura 4.24- Cerchio di correlazione. Variabile principale: SMP.

Il cerchio di correlazione in Figura 4.24 permette di individuare le proprietà fisico-chimiche dei BCs correlate positivamente alla produzione specifica di metano. I vettori in blu chiaro rappresentano le variabili che formano un angolo acuto con il segmento "SMP" e che, quindi, sono correlate positivamente alla produzione specifica di metano. Esse sono: O:C, H:C, dimensione dei pori, contenuto di ceneri, EC, umidità ecc. Dai risultati ottenuti si può concludere che l'idrofobicità del BC, così come l'EC, siano proprietà fondamentali per l'incremento della resa di metano, come già era stato ipotizzato al Capitolo 4.1.3. Elevate EC sono infatti in grado di promuovere il trasporto interspecie diretto di elettroni e maggiori idrofobicità garantiscono un migliore adsorbimento della CO₂. Al contrario, proprietà come pH e concentrazioni di Si e K sembrano essere correlate negativamente alla produzione di metano. Infine, altre caratteristiche, come SSA, non mostrano alcuna correlazione.

In Figura 4.25 è rappresentato il grafico delle osservazioni. Quest'ultimo ha il compito di collegare i BCs gli uni agli altri e alle variabili analizzate. Anche in questo caso, l'asse orizzontale è la prima dimensione della PCA mentre l'asse verticale è la seconda. I BCs collocati in basso a destra nel grafico hanno pH maggiore e contenuti elevati di Si, K e Cl; SW550 e SWA550 hanno invece alti valori di: contenuto di carbonio totale, SSA, volume dei pori e concentrazioni di H e O. Infine, SS550 e SSA550, situati in alto a sinistra, sono caratterizzati da EC, dimensione dei pori e umidità maggiori.



Figura 4.25- Grafico delle osservazioni per i 6 BCs studiati durante la prima serie di prove (RH550, SS550, SW550 e rispettivi attivati).

Il cerchio di correlazione in Figura 4.26 permette di individuare le proprietà fisico-chimiche correlate positivamente alla produzione specifica di biogas. L'asse orizzontale rappresenta il 58,7% delle informazioni iniziali mentre quello verticale ne riporta il 32,5%. In questo caso, sono i vettori rappresentanti la SSA, il contenuto di carbonio, il PV e la concentrazione di H (rappresentati in blu chiaro) a formare angoli acuti con

la variabile SBP. A differenza della resa di metano, la SBP sembra essere positivamente correlata alle SSA dei BCs. Al contrario, proprietà come: pH, dimensione media dei pori e contenuto di ceneri (rappresentate in rosso) influiscono negativamente.



Figura 4.26- Cerchio di correlazione. Variabile principale: SBP.

Infine, la Figura 4.27 riporta il cerchio di correlazione che permette di individuare le proprietà fisico-chimiche dei BCs legate alle rimozioni di VS e sCOD. Entrambe le variabili principali sono correlate positivamente a: SSA, contenuto di carbonio e PV, confermando le ipotesi avanzate al Capitolo 4.1.3. Le rimozioni di sCOD sono inoltre influenzate positivamente dall'idrofobicità del BC.



Figura 4.27- Cerchio di correlazione. Variabili principali: rimozioni di VS e sCOD.

5. Conclusioni

Negli ultimi anni è stato indagato l'utilizzo del biochar (BC) come additivo nei processi di DA. Diverse condizioni di pirolisi e di attivazione influenzano le caratteristiche fisico-chimiche del BC, mentre l'origine della biomassa determina la presenza di specifici gruppi funzionali. Il BC può essere aggiunto in un reattore di DA per aiutare a stabilizzare il processo, evitare l'accumulo di sostanze inibenti (acidi grassi volatili, ammoniaca), favorire l'adesione e la crescita dei consorzi metanigeni ed incrementare la ritenzione di nutrienti, portando così a rese maggiori di biogas e metano. Questa tesi ha studiato l'effetto dell'aggiunta di 7 BCs, derivanti dalla pirolisi di biomasse differenti, in processi di DA di fango misto (miscela di primario e secondario) in condizioni mesofile (37°C) e con alimentazione batch. Sono state svolte due serie di prove, che si differenziano per substrato (fango misto) e inoculo (raccolti in momenti differenti presso il medesimo impianto di depurazione acque reflue). L'attività sperimentale ha previsto il monitoraggio dei seguenti parametri: produzione specifica di biogas (SBP) e di metano (SMP), pH, solidi totali (TS), solidi volatili (VS), ione ammonio (N-NH4+), domanda chimica di ossigeno (COD) totale e solubile e acidi organici volatili (VFAs). Le prestazioni e le cinetiche delle prove di digestione anaerobica sono state valutate mediante l'applicazione ai dati sperimentali di produzione cumulata di metano del modello di Gompertz modificato. Infine, è stata indagata la significatività dei risultati attraverso il test t di Student ed è stata effettuata un'analisi delle componenti principali (PCA).

La caratterizzazione dei BCs ha evidenziato un notevole incremento della superficie specifica (SSA) in seguito all'attivazione fisica con CO2; i valori elevati di SSA e di porosità dei biochars RHA550 e SWA550 hanno garantito maggiori rimozioni di VS e COD solubile durante il processo di DA. L'effetto dei diversi BCs sulle concentrazioni di N-NH4⁺ pre e post DA è stato investigato, misurando concentrazioni finali maggiori rispetto a quelle iniziali, comprese nell'intervallo 495-655 mg L⁻¹, coerentemente con i valori di pH misurati (7.0-7.4). Quasi tutti i BCs testati, ad esclusione di RH550 e SW550, hanno garantito concentrazioni finali di VFAs minori rispetto al controllo. Mediamente, l'attivazione del BC ha aiutato a contrastare l'accumulo di VFAs garantendo una concentrazione media finale inferiore del 30 % rispetto a quella del controllo. Per quanto riguarda la produzione di biogas, i reattori contenenti SW550 sono stati i più produttivi, raggiungendo 0.261 Nm³/kgVS dopo 28 giorni, incrementando del 30% la produzione di biogas rispetto al controllo. Tutti i digestori addizionati di BC hanno portato ad una produzione di biogas più elevata rispetto al fango grezzo nella sequenza: RHA550 (+ 17%) > SWA550 (+15%) > SS550 (+11%) > SSA550 (+4%) > RH550 (+2%). L'attivazione dei BCs ha complessivamente portato a produzioni di biogas maggiori. In questo studio, SSA550 e SW550 hanno incrementato la produzione specifica di metano del 22% rispetto al controllo. SS550 ha garantito un incremento dell'8% mentre RHA550 ha aumentato la produzione del 2%. Al contrario, RH550 e SWA550 hanno inibito la SMP. La seconda prova, che aveva lo scopo di valutare gli effetti di SFA450 ed è stata svolta su differenti campioni di fango misto e di inoculo rispetto alla prima serie di prove, ha portato a SBP e SMP molto maggiori, raggiungendo 0.470 Nm³ kgVS⁻¹ e 0.340 Nm³ kgVS⁻¹ rispettivamente. Questo comportamento è attribuibile al maggiore contenuto di sostanza organica biodegradabile del substrato in questione. Durante questa prova, l'aggiunta del BC non ha avuto alcun effetto sull'incremento delle produzioni di biogas e metano rispetto al controllo. I risultati hanno inoltre dimostrato che SSA550 ha migliorato la qualità del biogas prodotto, assicurando un contenuto di metano dell'88%. Dall'applicazione del modello di Gompertz modificato sono stati ricavati i valori di R_{max} , che descrive la velocità di produzione massima del metano (Nm³ kgVS⁻¹ d⁻¹) e la lag phase λ . R_{max} risulta essere maggiore per il controllo, ad esclusione solo di SW550, che ha aumentato R_{max} del 26%. Un valore nullo di λ , riscontrato per tutti i BCs, indica che i microrganismi non hanno necessitato di periodi di adattamento all'interno dei reattori. I risultati sperimentali hanno inoltre permesso di calcolare l'adsorbimento della CO₂ (mmol gBC⁻¹); SSA550 è stato l'unico a manifestare una capacità di adsorbimento della CO₂ positiva (0.79), coerente con i dati della letteratura. Infine, in seguito alla PCA è stato possibile affermare che la SMP è correlata positivamente ai rapporti O:C e H:C, alla dimensione dei pori dei BC, al contenuto di ceneri e alla EC. Al contrario la SMP non sembrava essere influenzata dalla SSA e dal PV dei BCs, che erano invece positivamente correlati alla SBP e alla rimozione di VS e sCOD.

In conclusione, i risultati di questa tesi hanno dimostrato che gli effetti sulla DA del BC dipendono dalle proprietà fisico-chimiche del substrato e dell'additivo, e che la corretta selezione del BC è fondamentale per promuovere la produzione di biogas e metano, alleviare l'accumulo di acidi grassi ed altre sostanze inibitorie e garantire un ambiente alcalino. Nel complesso, l'attivazione dei BC ne ha migliorato le prestazioni rispetto alla DA ma ciascuna situazione sperimentale è da valutare attentamente per determinare quale BC abbia le caratteristiche fisico-chimiche più adeguate per assicurare la stabilità del processo.

Bibliografia

- ALVES M., MOTA VIERA J., PEREIRA ALVARES R., PEREIRA M., MOTA M. 2001. Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: oleic acid toxicity and biodegradability. *Water Resource*. 35:264–70.
- 2. ANJUMM., AL-MAKISHAHN.A., BARAKATM. 2016. Wastewater sludge stabilization using pretreatment methods. *Process Saf. Environ*. 102, 615 e 632.
- APHA-AWWA-WEF. 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. Washington, DC, US.
- APPELS L., BAEYENS J., DEGRÈVE J., DEWIL, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002
- ARIF S., LIAQUAT R., ADIL M. 2018. Applications of Materials as Additives in Anaerobic Digestion Technology. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 97, 354–366.
- 6. ARPA Piemonte, Relazione tecnica Cordar Spolina, Dipartimento provinciale di Biella. 2013.
- 7. BAEYENS J., HOSTEN L., VAN VAERENBERGH E. 1997. Afvalwaterzuivering (Wastewater treatment). 2nd ed. *The Netherlands: Kluwer Academic Publishers*.
- BATSTONE D.J., KELLER J., NEWELL R.B., NEWLAND M. 2000. Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. *Bioresour Technol*.;75:67–74.
- 9. BORDONI A., ROMAGNOLI E. 2008. La filiera del biogas: Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive, *Regione Marche*.
- CARRERE H., ANTONOPOULOU G., AFFES R., PASSOS F., BATTIMELLI A., LYBERATOS G., et al. 2016. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: from lab-scale research to full-scale application. *Bioresour Technol* ;199: 386–97. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.007.
- 11. CHEN Y., CHENG J.J., CREAMER K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour Technol*; 99:4044–64.
- CHIAPPERO M., NOROUZI O., HU M., DEMICHELIS F., BERRUTI F., DI MARIA F., MASEK O., FIORE S. 2020. Review of biochar role as additive in anaerobic digestion processes. *Politecnico di Torino*, DIATI, https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110037.

- 13. COLLISON M., COLLISON L., SAKRABANI R., TOFIELD B. 2009. Biochar and carbon sequestration: a Regional perspective. A report prepared for East of England development agency (EEDA) biochar and carbon.
- DALAI A.K., AZARGOHAR R. 2007. Production of activated carbon from biochar using chemical and physical activation: mechanism and modeling. In: Argyropoulos DS, editor. Mater. Chem. Energy from for. Biomass. *American Chemical Society* (ACS). p. 463–76. https://doi.org/10.1021/bk-2007-0954.ch029.
- DANG Y., SUND., WOODARD T.L., WANG L.Y., NEVIN K.P., HOLMES D.E. 2017. Stimulation of the anaerobic digestion of the dry organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) with carbonbased conductive materials. Bioresour Technol; 238:30–8. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.021.
- 16. DU J., ZHANG Y., QU M., YIN Y., FAN K., HU B., ZHANG H., WEI M., MA C. 2018. *Bioresour: Technol.* 272, 171–179.
- 17. EUROPEAN COMMISSION. 2016. *Environment Sewage sludge* [Online]. Available: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/.
- EUROPEAN PARLIAMENT & COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. 2000. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. *Official Journal of the European Communities*.
- 19. Eurostat, 2015. Sewage Sludge Disposal from Urban Wastewater Treatment, by Type of Treatment. http://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php/.
- FAGBOHUNGBE M.O., HERBERT B.M.J., HURST L., IBETO C.N., LI H., USMANI S.Q., et al. 2016. The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion. *Waste Manag* ;61:236–49. https://doi.org/10.1016/j. wasman.2016.11.028.
- 21. FENG Q., SONG Y., YOO K., KUPPANAN N., SUBUDHI S. and B. LAI. 2017. *Bioresour. Technol.* 241, 171–180.
- 22. GENESIO L., NATI C., PICCHI G., SALA C., FARINA R. 2017. *Digestori anaerobici di biomasse. October*, 145–152.
- 23. HOLLIGER C., ALVES M., ANDRADE D., ANGELIDAKI I., ASTALS S., BAIER U., et al. 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci Technol*;74:2515–22.

doi:10.2166/wst.2016.336.

- 24. ITALIAN REPUBLIC 1992. Legislative Decree No 99 of January 27, 1992.
- 25. ITALIAN REPUBLIC 2006. Legislative Decree No 152 of April 3, 2006.
- 26. ISPRA, Rapporto Rifiuti Speciali, Edizione 2020; Dati in sintesi.
- 27. INTHAPANYA S., PRESTON T.R., LENG R.A. 2012. Biochar increases biogas production in a batch digester charged with cattle manure. *Livest Res Rural Dev* ;24.[31].
- 28. IZRAIL S., TUROVSKIY P., MATHAI K. 2006. Wastewater Sludge Treatment; Jacksonville, Florida.
- 29. JANG H.M., CHOI H.M and KAN E. 2017. Bioresour. Technol. 250, 927–931.
- 30. KACPRZAK M., NECZAJA E., FIJAŁKOWSKIA K., GROBELAKA A., GROSSERA A., WORWAGA M., RORATA A., BRATTEBOB H., ALMÅSC Å., SINGHC B.R. 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ. Res.* 156, 39e46.
- 31. KELESSIDIS A., STASINAKIS A. S. 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Manag*, 32, 1186-95.
- 32. KHIARI B., MARIAS F., ZAGROUBA F., VAXELAIRE J. 2004. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. *Desalination*; 167:39–47.
- KUMAR A., SAINI K., BHASKAR T. 2020. Hydochar and biochar: production, physicochemical properties and techno-economic analysis. *Bioresour Technol* n.d. doi:10.1016/j. biortech.2020.123442.
- LEHMANN J., JOSEPH S. 2015. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. II. Earthscan from Routledge.
- LIU T., SUNG S. 2002. Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methano- gens. *Water Sci Technol*;45:113–20.
- 36. LIU H., RAMNARAYANAN R., LOGAN B.E. 2004. Production of electricity during waste-water treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ Sci Technol*;38:2281–5.
- 37. LU H., ZHANG W., WANG, S., ZHUANG L., YANG, Y., QIU R. 2013. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. J. *Anal. Appl. Pyrolysis*

102, 137-143. https://doi.org/10.1016/j. jaap.2013.03.004.

- LUO C., LÜ F., SHAO L, HE P. 2015. Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes. *Water Res*, 68:710–8. https://doi.org/10.1016/j. watres.10.052.
- 39. Malerius O., Werther J. Modelling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration. Chem Eng J 2003;96:197–205.
- MANARA, P., ZABANIOTOU, A. 2012. Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion e a review. Renew. *Sustain. Energy Rev.* 16(5).
- MASSE' D.I., DROSTE R.L. 2000. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in an sequencing batch reactor. *Water Res.*;34: 3087–106.
- MECHICHI T., SAYADI S. 2005. Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. *Process Biochem.*;40:139–45.
- MEYER S., GLASER B., QUICKER P. 2011. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environ Sci Technol*; 45:9473– 83.https://doi.org/10.1021/es201792c
- 44. METCALF, EDDY. 2013. Wastewater Engineering, Fifth edition, Mc Graw Hill.
- 45. MININNI G., BRAGUGLIA C.M., RAMADORI R., TOMEI, M.C. 2004. An innovative sludge management system based on separation of primary and secondary sludge treatment. *Water Sci. Technol.* 50 (9), 145e153.
- 46. MORRIS B.E., HENNEBERGER R., HUBER H., MOISSL-EICHINGER C. 2013. Microbial syntrophy: interaction for the common good. *FEMS Microbiol Rev.*;37:384–406. https:// doi.org/10.1111/1574-6976.12019.
- MUKOME F.N.D., ZHANG X., SILVA L.C.R., SIX J., PARIKH S.J.2013. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. J. *Agric. Food Chem.* 61, 2196– 2204. https://doi.org/10.1021/jf3049142.
- 48. MULLER H., GEBETSROITHER H. 2011. Watewater sludge global overview, Weibern, Austria.
- NAZARI, L., YUAN Z., SANTORO D., SARATHY S., HO D., BATSTONE D., XU C.C., RAY M.B. 2017. Low-temterature thermal pre-treatmente of municipal wastewater sludge: process optimization and effects on solubilization and anaerobic degradation. *Water Res.* 113, 111e123.

- NOVAK J.M., BUSSCHER W.J., LAIRD D.L., AHMEDNA M., WATTS D.W., NIANDOU M.A.S. 2009. Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Sci*;174:105– 12. https://doi.org/10.1097/SS.0b013e3181981d9a.
- 51. ØDEGAARD H., PAULSRUD B., KARLSSON I. 2002. Wastewater sludge as a resource: sludge disposal strategies and corresponding treatment technologies aimed at sustainable handing of wastewater sludge. *Water Sci Technol*; 46(10):295–303.
- 52. PETERSSON A., WELLINGER A. 2009. Biogas upgrading technologies developments and innovations. Paris, France: International Energy Agency (IEA) Bioenergy.
- 53. PRASPALIAUSKAS M., PEDISIUS N. 2017. A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes. Renew. Sustain. *Energy Rev.* 67, 899e907.
- 54. QIN Y.; WANG H.; LI X.; CHENG J. J.; WU W. 2017. Improving Methane Yield from Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) with Magnetic Rice-Straw Biochar. *Bioresour*. *Technol.*, 245 (June), 1058–1066.
- 55. QAMBRANI A., RAHMAN M.M., WON S., SHIM S. and RA C. 2017. Renewable Sustainable Energy Rev., 79, 255–273.
- SEIPLE T.E., COLEMAN A.M., SKAGGS R.L. 2017. Municipal wastewater sludge as a sustainable bioresource in the United States. J. *Environ. Manag.* 197 (15), 673–680.
- 57. SETHUPATHI S., ZHANG M., RAJAPAKSHA A., LEE S., MOHAMAD NOR N., MOHAMED A., et al. 2017. Biochars as potential adsorbers of CH4, CO2 and H2S. *Sustainability*; 9:121. https://doi.org/10.3390/su9010121.
- 58. SHANMUGAM S.R., ADHIKARI S., NAM H., KAR SAJIB S. 2018. Effect of bio-char on me- thane generation from glucose and aqueous phase of algae liquefaction using mixed anaerobic cuktures.
- 59. SHARMA AND U. MELKANIA, INT. J. HYDROGEN ENERGY. 2017. 42, 18865–18874.
- 60. SHEN Y.; LINVILLE J. L.; URGUN-DEMIRTAS M.; SCHOENE R. P.; SNYDER S. W.2015. Producing Pipeline-Quality Biomethane via Anaerobic Digestion of Sludge Amended with Com Stover Biochar with in-Situ CO2 Removal. *Appl. Energy*, 158, 300–309.
- 61. SHEN Y., LINVILLE J.L., IGNACIO-DE LEON P.A.A., SCHOENER.P., URGUN-DEMIRTAS M.

2016. Towards a sustainable paradigm of waste-to-energy process: enhanced anaerobic digestion of sludge with woody biochar. J Clean Prod;135:1054–64. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.144.

- 62. SIEGERT I., BANKS C. 2005. The effect of volatile fatty acid additions on the anaerobic digestion of cellulose and glucose in batch reactors. *Process Biochem*;40:3412–8.
- 63. SONG W. and GUO M., ANAL J. 2012. Appl. Pyrolysis, 94, 138–145.
- 64. SUAREZ-IGLESIAS O., URREA J.L., OULEGO P., COLLADO S., DÍAZ, M. 2017. Valuable compounds from sewage sludge by thermal hydrolysis and wet oxidation. *A review. Sci. Total Environ* 584e585, 921e934. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.140.
- 65. SUNG S., LIU T. 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. Chemosphere; 53:43–52.
- 66. TAN X. FEI, LIU S. BO, LIU Y. GUO, GU Y. LING, ZENG G. MING, HU X. JIANG, et al. 2016. Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour Technol* ; 227:359–72. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083.
- TYAGI V.K., LO S.L., 2013. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25, 708e728. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.029.
- 68. TORRI C. AND FABBRI D. 2014. Bioresour. Technol., 172, 335–341.
- 69. VAN DE VELDEN M., DEWIL R., BAEYENS J., JOSSON L., LANSSENS P. 2008. The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). J *Hazard Mater*; 151:96–102.
- WANG C., LIU Y., GAO X., CHEN H., XU X., ZHU L. 2018. Role of biochar in the granulation of anaerobic sludge and improvement of electron transfer characteristics. *Bioresour Technol* 2018; 268:28–35. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.116.
- 71. WANG P., PENG H., ADHIKARI S., HIGGINS B., ROY P., DAI W., et al. 2020. Enhancement of biogas production from wastewater sludge via anaerobic digestion assisted with biochar amendment. *Bioresour Technol* 2020;309:123368. doi:10.1016/j.biortech.2020.123368.
- 72. WEI W., GUO W., NGO H.H., MANNINA G., WANG D., CHEN X., et al. 2020. Enhanced highquality biomethane production from anaerobic digestion of primary sludge by corn stover biochar. *Bioresour Techno* 2020;306:123159. https://doi.org/ 10.1016/j.biortech.2020.123159.

- 73. WERLE S. 2015. Ecol. Chem. Eng. S 22 (3), 459–469. https://doi.org/10.1515/eces-2015-0027.
- 74. WERTHER J., OGADA T. 1999. Sewage sludge combustion. Prog Energ Combust 1999; 25:55-116.
- 75. WU B., YANG Q., YAO F., CHEN S., HE L., HOU K., et al. 2019. Evaluating the effect of biochar on mesophilic anaerobic digestion of waste activated sludge and microbial diversity. *Bioresour Technol* 2019;294:122235. doi:10.1016/j.biortech.2019.122235.
- 76. WU P., ATA-UL-KARIM S.T., SINGH B.P., WANG H., WU T., LIU C., FANG G., ZHOU D., WANG Y., CHEN W. 2019. A scientometric review of biochar research in the past 20 years (1998– 2018), *Biochar* 1 23–43, doi:http://dx.doi.org/10.1007/s42773-019-00002-9.
- 77. XIE, S.; WICKHAM, R.; NGHIEM, L. D. 2017. Synergistic Effect from Anaerobic Co-Digestion of Sewage Sludge and Organic Wastes. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 116, 191–197.
- YIN Q., ZHANG B., WANG R., ZHAO Z. 2017. Biochar as an adsorbent for inorganic nitrogen and phosphorus removal from water: a review. *Environ Sci Pollut Res*; 24: 26297–309. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0338-y.
- 79. ZAN Y., ZHANG, Z., LIU, H., DOU, M., WANG, F. 2017. Nitrogen and phosphorus co-doped hierarchically porous carbons derived from cattle bones as efficient metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. J. Mater. Chem. A 5, 24329–24334. https://doi.org/10.1039/C7TA07746G.
- ZHANG Y., LI Z., MAHMOOD I.B. 2014. Recovery of NH4+by corn cob produced biochars and its potential application as soil conditioner. *Front Environ Sci Eng 2014;* 8: 825–34. https://doi.org/10.1007/s11783-014-0682-9.
- 81. ZHAO J., LI Y., PAN S., TU Q., DANG W., WANG Z. AND ZHU H. 2018. Bioresour. Technol., 268, 700–707.Zhou H, Brown R.C, Wen Z., 2020. Biochar as an Additive in Anaerobic Digestion of Municipal Sludge: Biochar Properties and Their Effects on the Digestion Performance, ACS Sustainable Chemistry & Engineering.