

POLITECNICO DI TORINO

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

Tesi di Laurea Magistrale

Ottimizzazione del processo di digestione

anaerobica da FORSU:

l'effetto dei pretrattamenti e dell'origine dell'inoculo



Relatore:

Prof.ssa Tonia Tommasi

Correlatore:

Ing. Francesca Demichelis

Candidato:

Alessio Rizza

A.A. 2020/2021

Abstract

Nell'ottica di un'Economia Circolare e di un futuro sempre più improntato verso le energie rinnovabili, il processo di digestione anaerobica si configura come una proposta valida e sostenibile per la gestione delle matrici organiche e la conseguente produzione di biogas. Tra queste matrici, la Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) è una delle più utilizzate e la scelta di realizzare dei pretrattamenti (fisici, chimici, biologici e ibridi) su di essa può comportare un incremento della quantità di biogas prodotto e della percentuale di metano in esso contenuto. A tal fine, si è scelto di studiare sperimentalmente e modellisticamente i pretrattamenti da eseguire sulla FORSU, con un focus particolare sui pretrattamenti fisici meccanico, cavitato, ultrasuoni e termico. Oltre a considerare i pretrattamenti della FORSU, si è studiato contemporaneamente l'effetto dell'inoculo e dell'interazione di esso con la FORSU pretrattata. In particolare, i parametri considerati per ottimizzare l'inoculo sono stati: origine dell'inoculo, rapporto substrato/inoculo e tempi di acclimatamento dell'inoculo stesso.

Le origini di inoculo selezionate per le prove in laboratorio sono fango derivante dal trattamento di acque reflue (WAS) e digestato proveniente dal trattamento di deiezioni animali (CAS), ciascuna acclimatata per 0, 5 o 10 giorni e applicata in tre differenti rapporti substrato/inoculo (1:2, 1:1, 2:1). Sperimentalmente, le prove di digestione anaerobica sono state condotte al 6% di secco, in condizioni di mesofilia (35°C), in reattori di volume di 250 mL con volume di lavoro di 200 mL e miscelazione manuale. La misurazione del volume di biogas prodotto è stata svolta con il metodo "spiazzamento ad acqua", mentre la composizione tramite analizzatore di biogas (GA5000). I pretrattamenti fisici sono stati condotti secondo le seguenti configurazioni: i pretrattamenti meccanici sono stati eseguiti per 15, 30 e 45 min, i pretrattamenti termici sono stati eseguiti a temperature di 60, 90 e 120 °C per 15, 30 e 45 min, il pretrattamento di cavitazione è stato condotto per 10 min con una potenza di 4kW e infine il pretrattamento a ultrasuoni per 30 min a 0.02 kWh/L.

Tra i pretrattamenti fisici eseguiti, il più promettente risulta essere il pretrattamento termico e in particolare quello eseguito a 90°C per 45 min con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni con un rapporto S/I= 1:1, con produzione di biogas di circa 730 NL/kgsv e un tenore di metano del 70% v/v.

Per completare lo studio sono stati calcolati la cinetica di disintegrazione del primo ordine, le produzioni di biogas massime potenziali teoriche e i tempi di latenza con il modello di Gompertz modificato. Infine, è stato calcolato l'Energy Sustainable Index (ESI) per valutare se le configurazioni di digestione anaerobica testate siano energeticamente sostenibili.

Per concludere, è stata delineata un'analisi economica per indicare come identificare le configurazioni di digestione anaerobica economicamente redditizie.

Indice

1	INTRODUZIONE	11
1.1	IL PROBLEMA DELLA FORSU	11
1.2	GESTIONE ATTUALE DELLA FORSU	12
1.3	OBIETTIVO DELLA TESI.....	15
2	DIGESTIONE ANAEROBICA	16
2.1	DESCRIZIONE DEL PROCESSO.....	16
2.1.1	<i>Idrolisi</i>	16
2.1.2	<i>Acidogenesi</i>	17
2.1.3	<i>Acetogenesi</i>	17
2.1.4	<i>Metanogenesi</i>	17
2.2	PARAMETRI DI PROCESSO	18
2.2.1	<i>pH</i>	18
2.2.2	<i>Temperatura</i>	18
2.2.3	<i>Tempo di ritenzione</i>	19
2.2.4	<i>Carico organico</i>	19
2.2.5	<i>Rapporto C/N</i>	20
2.2.6	<i>Miscelazione</i>	20
2.3	PARAMETRI OPERATIVI.....	21
2.3.1	<i>Origine dell'inoculo</i>	21
2.3.2	<i>Rapporto S/I</i>	21
2.3.3	<i>Inserimento del substrato</i>	21
2.4	FATTORI INIBITORI	22
2.5	PROPRIETÀ E USI DEL BIOGAS.....	23
2.6	PRETRATTAMENTI	24
2.6.1	<i>Pretrattamenti fisici</i>	25
2.6.2	<i>Pretrattamenti chimici</i>	26
2.6.3	<i>Pretrattamenti biologici</i>	26
2.6.4	<i>Pretrattamenti ibridi</i>	27
2.7	CINETICA DI DEGRADAZIONE	28
3	MATERIALI E METODI	29
3.1	IMPIANTO DI DIGESTIONE ANAEROBICA	29
3.2	PARAMETRI ANALIZZATI E METODICHE	32
3.3	PRETRATTAMENTI ESAMINATI.....	34
3.3.1	<i>Pretrattamento meccanico</i>	34

3.3.2	<i>Pretrattamento di cavitazione</i>	36
3.3.3	<i>Pretrattamento a ultrasuoni</i>	37
3.3.4	<i>Pretrattamento termico</i>	39
3.4	VALUTAZIONE ENERGETICA	41
4	RISULTATI	42
4.1	COSTANTI DI DISINTEGRAZIONE	42
4.2	PRETRATTAMENTO MECCANICO.....	44
4.3	PRETRATTAMENTO PER CAVITAZIONE	53
4.4	PRETRATTAMENTO A ULTRASUONI	61
4.5	PRETRATTAMENTO TERMICO.....	68
4.6	VALUTAZIONE ECONOMICA.....	77
4.7	DISCUSSIONE	78
5	CONCLUSIONI	80
	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	82
	RINGRAZIAMENTI	89

Indice delle Figure

FIGURA 1 - COMPOSIZIONE MEDIA DEGLI SCARTI ALIMENTARI IN DIVERSE PARTI DEL MONDO (BRAGUGLIA ET AL., 2018).....	12
FIGURA 2 - CAPACITÀ TOTALE INSTALLATA PER NAZIONE (DE BAERE AND MATTHEEUWS, 2012).....	13
FIGURA 3 - TIPOLOGIE DI IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA, IN PERCENTUALE, PRESENTI IN EUROPA NEL 2014.	14
FIGURA 4 - FASI DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (LIN ET AL., 2019).....	16
FIGURA 5 - POSSIBILI APPLICAZIONI ODIERNE DEL BIOGAS (KAPOOR ET AL., 2020).	24
FIGURA 6 - INOCULO WAS UTILIZZATO PER LE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN LABORATORIO.	30
FIGURA 7 - INOCULO CAS UTILIZZATO PER LE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN LABORATORIO.	30
FIGURA 8 - RAPPRESENTAZIONE DEL METODO DELLO SPIAZZAMENTO AD ACQUA (AL MAMUN AND TORII, 2015).....	31
FIGURA 9 - SISTEMA CON DIGESTORE, GASOMETRO E RECIPIENTE DI RACCOLTA D'ACQUA UTILIZZATO IN LABORATORIO.	32
FIGURA 10 E 11 - KITS PER LA MISURAZIONE DI COD (SINISTRA) E AZOTO TOTALE (DESTRA).....	33
FIGURA 12 - GAS ANALYSER GA5000 PER VALUTARE LA COMPOSIZIONE DEL BIOGAS.....	33
FIGURA 13 - FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE UTILIZZATA NELLE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA.	34
FIGURA 14 - CONFRONTO VISIVO TRA FORSU TAL QUALE (SINISTRA) E FORSU SOTTOPOSTA A CAVITAZIONE (DESTRA).....	36
FIGURA 15 - CONFRONTO VISIVO DALL'ALTO TRA FORSU TAL QUALE (SINISTRA) E FORSU SOTTOPOSTA A CAVITAZIONE (DESTRA).....	36
FIGURA 16 E 17 - FORSU SOTTOPOSTA AD ULTRASUONI UTILIZZATA NELLE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA (SINISTRA) E VISTA DALL'ALTO (DESTRA).	38
FIGURA 18 E 19 - FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE UTILIZZATA NELLE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA (SINISTRA) E VISTA DALL'ALTO (DESTRA).	39
FIGURA 20 - VALORI DELLA COSTANTE DI DISINTEGRAZIONE PER I DIFFERENTI PRETRATTAMENTI FISICI STUDIATI.	42
FIGURA 21 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULO WAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A PRETRATTAMENTO MECCANICO.	45
FIGURA 22 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULO CAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A PRETRATTAMENTO MECCANICO.	45
FIGURA 23 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS NON ACCLIMATATO.	46

FIGURA 24 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.....	46
FIGURA 25 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.....	47
FIGURA 26 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS NON ACCLIMATATO.....	47
FIGURA 27 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.....	48
FIGURA 28 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.....	48
FIGURA 29 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE E INOCULO WAS.....	51
FIGURA 30 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE E INOCULO CAS.....	51
FIGURA 31 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE CON INOCULO WAS.....	52
FIGURA 32 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE CON INOCULO CAS.....	52
FIGURA 33 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULI WAS E CAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A CAVITAZIONE.....	53
FIGURA 34 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS NON ACCLIMATATO.....	54
FIGURA 35 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.....	55
FIGURA 36 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.....	55
FIGURA 37 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS NON ACCLIMATATO.....	56
FIGURA 38 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.....	56
FIGURA 39 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.....	57
FIGURA 40 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA PER CAVITAZIONE E INOCULI WAS E CAS.....	59
FIGURA 41 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA PER CAVITAZIONE CON INOCULO WAS.....	60

FIGURA 42 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA PER CAVITAZIONE CON INOCULO CAS.	60
FIGURA 43 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULI WAS E CAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A ULTRASUONI.	61
FIGURA 44 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS NON ACCLIMATATO.	62
FIGURA 45 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.	62
FIGURA 46 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.	63
FIGURA 47 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS NON ACCLIMATATO.	63
FIGURA 48 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.	64
FIGURA 49 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.	64
FIGURA 50 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA TRAMITE ULTRASUONI E INOCULI WAS E CAS.	66
FIGURA 51 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA A ULTRASUONI CON INOCULO WAS.	67
FIGURA 52 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA A ULTRASUONI CON INOCULO CAS.	67
FIGURA 53 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULO WAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A PRETRATTAMENTO TERMICO.	68
FIGURA 54 - PRODUZIONE DI BIOGAS DELLE PROVE CON INOCULO CAS E SUBSTRATO SOTTOPOSTO A PRETRATTAMENTO TERMICO.	69
FIGURA 55 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS NON ACCLIMATATO.	70
FIGURA 56 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.	70
FIGURA 57 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.	71
FIGURA 58 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS NON ACCLIMATATO.	71
FIGURA 59 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 5 GIORNI.	72

FIGURA 60 - RESE DI BIOGAS NEL TEMPO PER LE CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS ACCLIMATATO PER 10 GIORNI.....	72
FIGURA 61 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE E INOCULO WAS.....	74
FIGURA 62 - ENERGY SUSTAINABLE INDEX (ESI) PER LE CONFIGURAZIONI CON FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE E INOCULO CAS.....	75
FIGURA 63 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE CON INOCULO WAS.....	76
FIGURA 64 - COMPOSIZIONE QUALITATIVA DEL BIOGAS PRODOTTO DALLA DIGESTIONE DELLA FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE CON INOCULO CAS.....	76

Indice delle Tabelle

TABELLA 1 - CARATTERIZZAZIONE DELLA FORSU UTILIZZATA NELLE PROVE DI DIGESTIONE ANAEROBICA.	29
TABELLA 2 - CARATTERIZZAZIONE DEGLI INOCULI WAS E CAS.	29
TABELLA 3 - DESIGN OF EXPERIMENT DEL PRETRATTAMENTO MECCANICO DELLA FORSU.	35
TABELLA 4 - CONFIGURAZIONI PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU PRETRATTATA MECCANICAMENTE, INOCULATA CON WAS E CAS.	35
TABELLA 5 - DESIGN OF EXPERIMENT DEL PRETRATTAMENTO DI CAVITAZIONE DELLA FORSU.	37
TABELLA 6 - CONFIGURAZIONI PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU PRETRATTATA PER CAVITAZIONE, INOCULATA CON WAS E CAS.	37
TABELLA 7 - DESIGN OF EXPERIMENT DEL PRETRATTAMENTO A ULTRASUONI DELLA FORSU.	38
TABELLA 8 - CONFIGURAZIONI PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU PRETRATTATA A ULTRASUONI, INOCULATA CON WAS E CAS.	39
TABELLA 9 - DESIGN OF EXPERIMENT DEL PRETRATTAMENTO TERMICO DELLA FORSU.	40
TABELLA 10 - CONFIGURAZIONI PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA DELLA FORSU PRETRATTATA TERMICAMENTE, INOCULATA CON WAS E CAS.	40
TABELLA 11 - COSTANTI DI DISINTEGRAZIONE PER COD, AZOTO TOTALE E CARBONIO DEI VARI PRETRATTAMENTI FISICI DELLA FORSU STUDIATI.	44
TABELLA 12 - CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS E PRODUZIONI SUPERIORI O PROSSIME A 600 NL/KGSV.	49
TABELLA 13 - CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS E PRODUZIONI SUPERIORI O PROSSIME A 600 NL/KGSV.	49
TABELLA 14 - CONFIGURAZIONI CON LE DUE TIPOLOGIE DI INOCULI E PRODUZIONI SUPERIORI A 600 NL/KGSV.	57
TABELLA 15 - CONFIGURAZIONI CON LE DUE TIPOLOGIE DI INOCULI E PRODUZIONI SUPERIORI A 600 NL/KGSV.	65
TABELLA 16 - CONFIGURAZIONI CON INOCULO WAS E PRODUZIONI SUPERIORI A 660 NL/KGSV.	73
TABELLA 17 - CONFIGURAZIONI CON INOCULO CAS E PRODUZIONI SUPERIORI A 660 NL/KGSV.	73
TABELLA 18 - VOCI DI COSTO E RICAPO PER L'ANALISI ECONOMICA.	77

1 Introduzione

1.1 Il problema della FORSU

Gli ultimi decenni sono stati caratterizzati da una crescente consapevolezza sulle quotidiane azioni che ciascun essere umano compie nei confronti del pianeta Terra. In tal senso, le conferenze delle parti (COP) sul clima, ovvero i congressi a partire dagli anni '90 ai quali partecipano gli Stati che accettano di aderire alla Convenzione delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (Perrone, 2017), hanno evidenziato gli sforzi necessari e gli obiettivi da raggiungere al fine di limitare il riscaldamento globale dovuto alle attività di origine antropica. L'influenza cruciale di queste attività, che hanno come risultato finale la produzione di gas climalteranti, non è stata altro che una conseguenza della crisi energetica in cui versa il mondo intero oggi (Panigrahi and Dubey, 2019); crisi strettamente correlata alla smisurata crescita della popolazione globale e all'incremento della richiesta energetica negli ultimi anni. Difatti, come comprovato dai dati della AIE, Agenzia Internazionale dell'Energia, il consumo mondiale di energia primaria nel 2012 è stato stimato pari a 13171 milioni di tonnellate equivalenti di petrolio, un valore in crescita del 52.3% negli ultimi 20 anni (Zhen et al., 2015). Inoltre, è importante precisare che l'aumento di questo indice è, in gran parte, dovuto alle azioni dei Paesi in via di sviluppo, Cina e India su tutti, voraci utilizzatori di combustibili fossili, oltre a essere contraddistinti da un'enorme importanza specifica, poiché, secondo le stime in prospettiva delle Nazioni Unite nel 2017, solo questi due Stati toccheranno rispettivamente 1.4 e 1.3 miliardi di abitanti sui 9.8 miliardi della popolazione mondiale nel 2050 (Corbellini, 2018).

In tale contesto, per limitare la dipendenza energetica dai combustibili fossili, una delle più interessanti e promettenti fonti di energia rinnovabile è costituita dalla biomassa, la quale viene energeticamente valorizzata in maniera efficiente tramite il processo di digestione anaerobica (Lauwers et al., 2013). Questa tecnologia, sempre più all'avanguardia, finalizzata al trattamento della maggior parte dei substrati organici, tra cui fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue, residui agro-zootecnici e sostanze grasse di origine industriale, è in costante crescita, soprattutto grazie alle continue ottimizzazioni del processo, collegate allo studio delle complesse reazioni microbiche e fisico-chimiche che si susseguono durante la digestione stessa (Lauwers et al., 2013). Una delle maggiori problematiche globalmente riconosciute in termini economici, sociali, politici e ambientali riguarda il problema delle perdite e degli scarti alimentari. Quest'ultimi si configurano come i principali costituenti della Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) e si stima che, prendendo atto di tutte le fasi della filiera alimentare, ne vengono prodotti oltre 1.3 miliardi di tonnellate ogni anno, pari a circa un terzo dell'intera produzione mondiale di cibo, di cui approssimativamente 35 milioni di tonnellate negli Stati Uniti, 82 milioni di tonnellate in Cina e 89 milioni di tonnellate nell'UE (Kumar and Samadder, 2020). Le diversificate abitudini alimentari di ogni parte del pianeta influiscono fortemente sulla composizione di

questi rifiuti organici (Figura 1), che tuttavia sono costituiti, in media, per il 25-60% in peso da frutta e verdura, per il 20-50% da cereali, per l'8-35% da latte e uova e per il 6-12% da carne e pesce; il tutto si traduce in una perdita di 990 miliardi di dollari statunitensi e in emissioni per un ammontare di 3.3 miliardi di tonnellate di CO₂ equivalente (Demichelis et al., 2018).

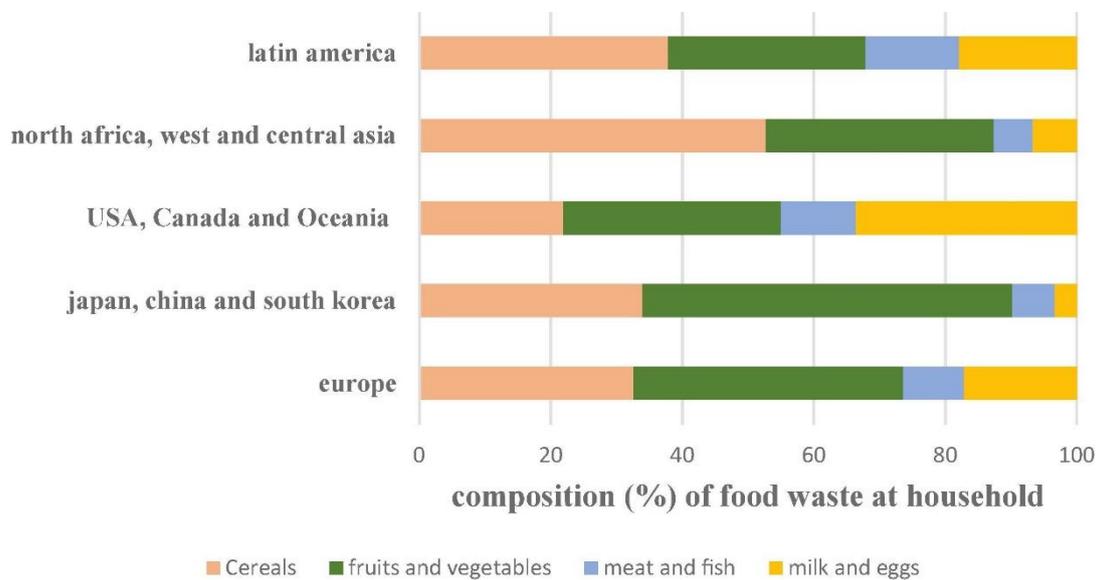


Figura 1 - Composizione media degli scarti alimentari in diverse parti del mondo (Braguglia et al., 2018).

Con queste stime, si sono dunque sottolineati gli oneri che un tale spreco comporta annualmente, sotto diversi punti di vista, al mondo intero e la necessità di un cambiamento sostanziale nell'utilizzo delle risorse disponibili, considerando che solo una migliore e più acuta gestione delle problematiche attuali può condurre ad un cambiamento di rotta per il futuro.

1.2 Gestione attuale della FORSU

Per la gestione di ogni tipologia di rifiuto e, di conseguenza, anche per la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU), a livello comunitario si fa riferimento alla Direttiva Quadro 2008/98/CE (recepita in Italia attraverso il D.lgs. 205/2010), che definisce la gerarchia delle operazioni prioritarie da eseguire nell'ambito della gestione di qualsivoglia suddivisione merceologica dei rifiuti (Di Ciaula et al., 2015). In particolare, gli interventi previsti da questa scala prioritaria sono:

- a. Prevenzione;
- b. Riutilizzo;
- c. Riciclaggio;
- d. Recupero di altro tipo, ad esempio energetico;
- e. Smaltimento.

Di queste, la prima vera forma di recupero è rappresentata dal riciclaggio, mentre, per quanto concerne il recupero sotto forma di energia, una metanalisi del 2013 compiuta su 82 indagini di LCA (Life Cycle Assessment) sulla gestione della FORSU, ha suffragato che sia il compostaggio che la digestione anaerobica con susseguente compostaggio del digestato risultano più opportuni, dal punto di vista ambientale, dell'incenerimento con recupero energetico e del recupero di biogas in discarica per la generazione di energia, valutando ciascun processo in base alla formazione di gas ad effetto serra (Di Ciaula et al., 2015). Si evince, di conseguenza, che il compostaggio e la digestione anaerobica si configurano al momento come le due migliori soluzioni per il trattamento della frazione organica dei rifiuti. Il primo è un processo di tipo aerobico, operato da microrganismi che degradano il substrato organico in presenza di ossigeno, generando una frazione gassosa e una frazione solida, conosciuta come compost, capace di ripristinare la fertilità di un terreno; la seconda è una tecnologia che permette di trattare la sostanza organica attraverso l'azione di batteri in condizioni anaerobiche, con successiva produzione di biogas e di un residuo definito digestato (Di Ciaula et al., 2015). Oltre al contenimento delle emissioni odorigene e all'azione di stabilizzazione della biomassa, per via proprio della produzione di energia rinnovabile, rappresentata dalla formazione di biogas, la digestione anaerobica viene ritenuta, da pochi anni, una delle migliori scelte nell'ambito del trattamento della FORSU (Tedesco and Urso, 2015). Tale affermazione è avvalorata dal fatto che il solo continente europeo ha assistito alla nascita e messa in esercizio di 244 impianti di trattamento della frazione organica dei rifiuti tramite digestione anaerobica (dato attestato al 2014), con la quasi totalità degli impianti di compostaggio europei sottoposti a revamping in modo da integrare la digestione anaerobica nella gestione d'insieme della biomassa (De Baere and Mattheeuws, 2012). Gli Stati più virtuosi a incentivare maggiormente lo sviluppo di questa tecnologia sono stati Germania e Spagna (Figura 2), con una capacità installata rispettivamente di 2 e 1.6 milioni di tonnellate ogni anno, rispetto alle 8 riferite alla totale capacità di trattamento annua europea (Tedesco and Urso, 2015).

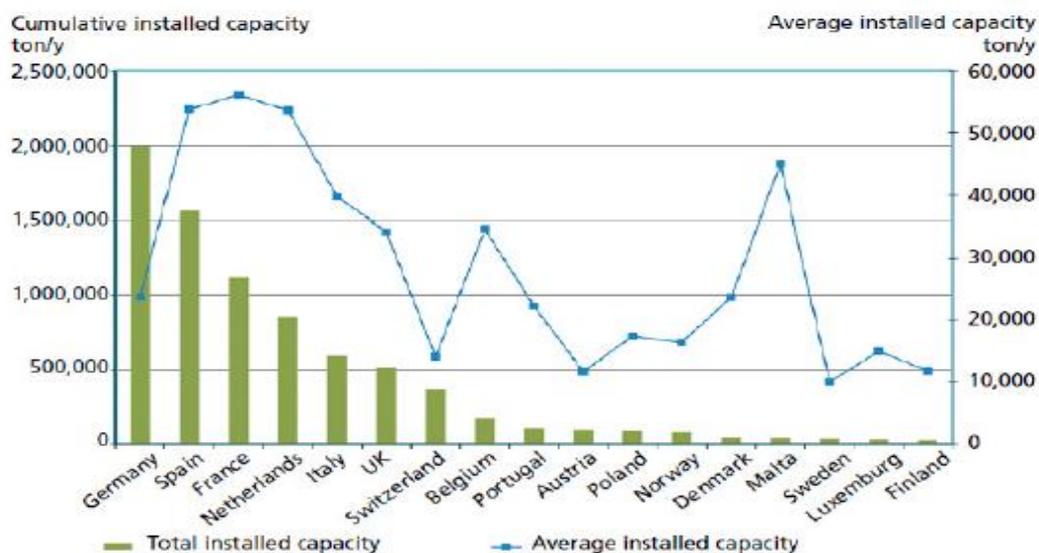


Figura 2 - Capacità totale installata per nazione (De Baere and Mattheeuws, 2012).

Lo studio condotto da De Baere e Mattheeuws (2012) ha stimato le tipologie di impianti di digestione anaerobica presenti sul territorio europeo nel 2014, basandosi su previsioni per gli anni 2013 e 2014; in particolare sono state analizzate tre diverse sottocategorie che contraddistinguono tali impianti (Figura 3) per valutarne quantitativamente la capacità totale installata (De Baere and Mattheeuws, 2012).

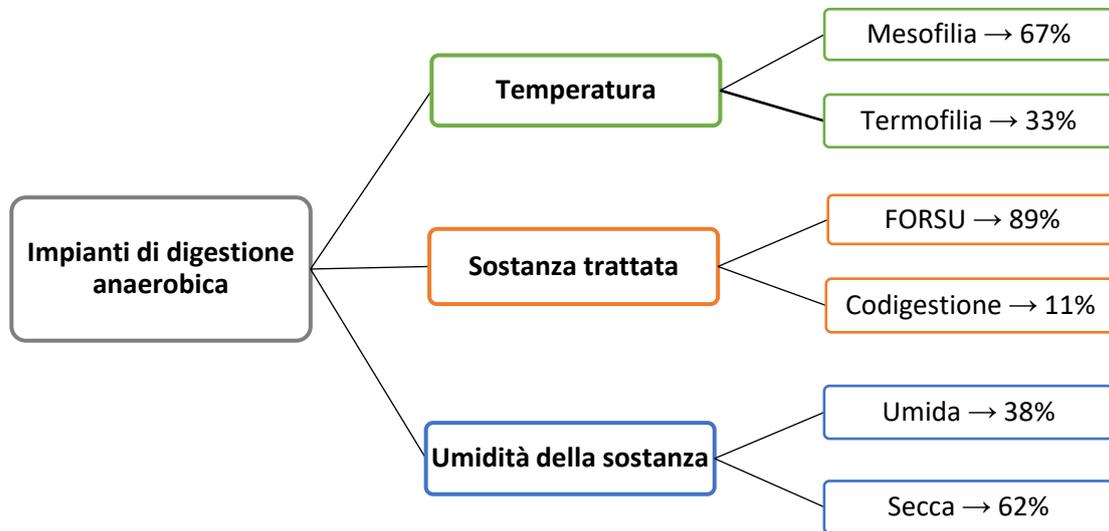


Figura 3 - Tipologie di impianti di digestione anaerobica, in percentuale, presenti in Europa nel 2014.

Oltre il compostaggio e la digestione anaerobica, altri processi per la gestione della FORSU riguardano l'incenerimento e il conferimento in discarica. Come illustrato precedentemente, l'incenerimento risulta maggiormente greve da un punto di vista ambientale, a causa della generazione di ceneri pesanti e leggere, con alti contenuti di metalli, e di sgradevoli emissioni odorigene; a ciò si aggiunge la scarsa adeguatezza di tale tecnologia nel trattare composti ad alto contenuto di umidità, come la frazione organica, per via del loro basso potere calorifico (Markphan et al., 2020). Lo smaltimento in discarica, al pari dell'incenerimento, è sconsigliato dal punto di vista ambientale, tanto da essere considerata l'ultima forma preferibile di gestione di qualsiasi frazione merceologica dei rifiuti, come mostrato nella scala gerarchica definita dalla Direttiva Quadro 2008/98/CE.

Parallelamente alle metodologie esposte sinora, altre opportunità di gestione della biomassa sono in fase di sviluppo da alcuni anni e si configurano, quindi, come alternative ancora in stato progressivo o comunque soggette a studi per implementarne l'efficacia e la convenienza nell'ottica di un'economia circolare. Tra questi processi si annoverano la produzione di biomateriali, come i biopolimeri, e la produzione di energia sotto diverse forme, ossia biodiesel, bioetanolo, biobutanolo o trattamenti termici, quali pirolisi e gasificazione (Morales-Polo et al., 2018).

1.3 Obiettivo della tesi

La presente tesi ha come obiettivo il trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani tramite digestione anaerobica, con la finalità di dimostrare la possibile ottimizzazione del processo attraverso pretrattamenti sia della matrice organica che dell'inoculo. L'approccio adottato è di natura sperimentale e modellistica, in quanto vengono riportati i risultati di diverse prove in laboratorio, confrontando i valori ottenuti dalle differenti configurazioni, per poi interpretarli mediante specifici modelli di cinetiche del primo ordine (Gompertz e Angelidaki). La novità di questa trattazione risiede proprio nell'applicazione di pretrattamenti anche all'inoculo, i quali contribuiscono a incrementare l'efficienza di processo e le rese soprattutto in termini qualitativi.

2 Digestione anaerobica

2.1 Descrizione del processo

Come già anticipato in precedenza, la digestione anaerobica si configura come un complesso processo di trasformazione della materia organica, operato da microorganismi in condizioni di assenza di ossigeno, con la conseguente formazione di biogas, digestato ed altri composti residuali organici (Wid et al., 2018). Tale conversione avviene attraverso 4 fasi susseguenti e, a volte, interagenti denominate: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi (Figura 4).

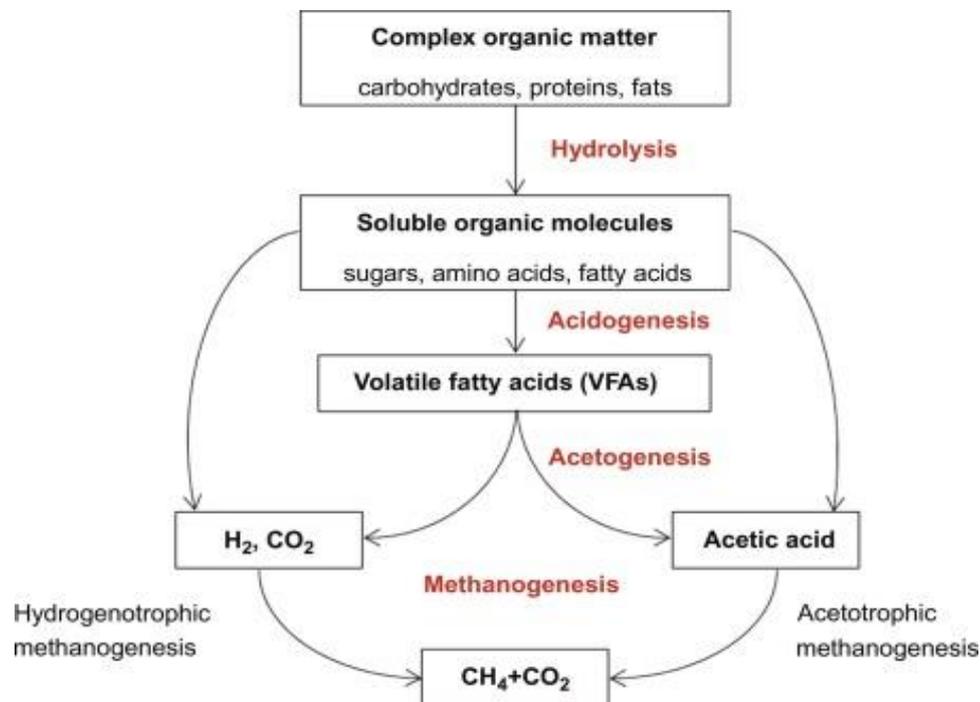


Figura 4 - Fasi del processo di digestione anaerobica (Lin et al., 2019).

2.1.1 Idrolisi

Attraverso questo primo step, previa disgregazione della sostanza complessa trattata, i polimeri organici risultanti (carboidrati, proteine e lipidi) subiscono una depolimerizzazione, guidata da enzimi extracellulari, con la produzione di monomeri organici solubili (zuccheri, amminoacidi e acidi grassi), più disponibili e facilmente degradabili dall'attività microbica (Campelo, 2010). Numerosi modelli ed esperimenti hanno mostrato che l'idrolisi, essendo la reazione più lenta tra le quattro, è spesso la fase limitante nel contesto della digestione anaerobica; difatti, in un qualsiasi processo formato da diverse reazioni in successione, la trasformazione più lenta determina la resa complessiva del processo stesso e prende il nome di fase limitante (Vavilin et al., 2008).

2.1.2 Acidogenesi

Conosciuta anche come fermentazione, questa fase è contraddistinta dalla trasformazione, ad opera dei microorganismi anaerobi, dei monomeri ottenuti nella fase di idrolisi in acidi grassi volatili (VFAs), come l'acido butirrico, isobutirrico, propionico, valerico, isovalerico ed esanoico, in idrogeno, in anidride carbonica e in acido acetico (Rahman et al., 2018). L'idrogeno, in particolare, può essere prodotto in consistenti quantità, per cui spesso si sceglie di prelevarlo ed effettuare recupero energetico (Campelo, 2010). L'acidogenesi ha, inoltre, la caratteristica di essere una reazione alquanto rapida, con un tempo di duplicazione dei batteri acidogeni che si attesta a valori di un'ora o meno, e persistente ad un basso valore di pH (5-6); tuttavia tale peculiarità può comportare un accumulo critico di acido, con un drastico abbassamento dei valori di pH, se gli acidi celermente originatisi non vengono degradati in maniera tempestiva nella fase successiva (Campelo, 2010).

2.1.3 Acetogenesi

Questo stadio della conversione prevede la conversione degli acidi grassi volatili e degli altri composti organici presenti in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno, attraverso l'attività dei batteri acetogenici (Rahman et al., 2018). Questi microorganismi hanno una crescita lenta, con un tempo di duplicazione dell'ordine dei giorni, e, in aggiunta, la reazione stessa può essere termodinamicamente limitata dalla presenza dell'idrogeno, che, se non correttamente esaurito dai microorganismi nelle altre fasi, comporta un accumulo non auspicato principalmente di acido propionico e butirrico (Campelo, 2010).

2.1.4 Metanogenesi

In alcuni casi considerata la fase limitante del processo di digestione, la metanogenesi comprende l'azione di due famiglie di batteri metanogeni: i microorganismi metanogeni acetoclastici e i metanogeni idrogenotrofici (Rahman et al., 2018). L'analisi pubblicata da Wid et al. (2018) mostra che dall'attività di questi due gruppi si ricava una percentuale di metano rispettivamente del 70-75% per i primi, che degradano l'acido acetico, e del 25-30% per i secondi, che invece utilizzano l'idrogeno e l'anidride carbonica (Formula 1, 2).

Metanogeni acetoclastici:



Metanogeni idrogenotrofici:



Inoltre, i batteri acetoclastici sono caratterizzati da una crescita lenta, con un tempo di duplicazione del valore dei giorni, e, insieme agli idrogenotrofici, sono specificatamente sensibili a fluttuazioni di pH, temperatura, alla mancanza di nutrienti e alla presenza di possibili composti a loro nocivi (Campelo, 2010).

2.2 Parametri di processo

Per via della sua natura complessa, il processo di digestione anaerobica richiede un'attenta analisi dei fattori concomitanti che vi interagiscono, affinché il risultato ottenuto sia confacente alle condizioni ottimali di sviluppo delle reazioni. A questo scopo, è fondamentale tenere sotto controllo una serie di parametri che assicurano la miglior riuscita di queste delicate trasformazioni.

2.2.1 pH

Una stima della stabilità del processo di digestione anaerobica è fornita dal valore del pH, che descrive l'alcalinità o l'acidità di un substrato (Zamri et al., 2021). Tale parametro influenza fortemente la proliferazione dei microrganismi metanogeni e, di conseguenza, la generazione di metano; in particolare, il pH ottimale per lo sviluppo della digestione anaerobica si attesta intorno a 7, compreso tra i valori raccomandati in letteratura di 6.5 e 8.5, mentre per valori inferiori a 6.5 o superiori a 8.5 la metanogenesi è inibita (Kumar and Samadder, 2020).

Tuttavia, non solo i batteri metanogeni, ma anche i microrganismi idrolitici e acidogeni variano la loro efficienza in base al pH, con valori necessariamente racchiusi tra 4 e 8.5, ed è per questa ragione che sovente si preferisce praticare una digestione anaerobica a due stadi, separando le fasi di idrolisi e acidogenesi da quelle di acetogenesi e metanogenesi (Panigrahi and Dubey, 2019).

Ulteriori possibili prove di un processo di digestione avvenuto nelle non corrette condizioni di pH possono ritrovarsi in un effettivo incremento della concentrazione di CO₂ nel biogas ottenuto, in un rapporto tra acido propionico e acido acetico maggiore di 1.4 e in una concentrazione di acido acetico superiore a 0.8 g/L (Mirmohamadsadeghi et al., 2019).

2.2.2 Temperatura

Un altro parametro molto influente sul rendimento complessivo della digestione anaerobica è la temperatura, la quale va ad agire sulla degradabilità della FORSU e a condizionare soprattutto la fase di metanogenesi in base al regime operativo scelto tra le condizioni di psicrofilia, mesofilia e termofilia (Kumar and Samadder, 2020). Si opta molto raramente per la prima (10-30 °C), a causa dell'alto grado di ritenzione e della limitata produzione di biogas, mentre sono comunemente adoperate le configurazioni mesofile (30-40 °C) e termofile (50-60 °C) (Zamri et al., 2021).

La termofilia è caratterizzata da un'alta efficienza di processo, con una velocità di degradazione della sostanza organica circa il 50% più elevata della mesofilia, da una minor solubilità dell'ossigeno e da una più bassa inibizione di processo dovuta ad accumulo di ammoniaca o a OLR; contrariamente, la mesofilia, pur non disponendo della maggior produttività di processo, è frequentemente impiegata poiché risulta più stabile alle fluttuazioni delle condizioni ambientali al contorno e presenta un tasso superiore di solubilizzazione della sostanza organica (Mirmohamadsadeghi et al., 2019).

2.2.3 Tempo di ritenzione

Il tempo di ritenzione è uno dei parametri più rilevanti da considerare per quanto riguarda la resa finale di metano ed è, per definizione, il tempo che i batteri impiegano a degradare la sostanza organica e trasformarla in biogas (Mirmohamadsadeghi et al., 2019).

Oltre ad essere dipendente da fattori quali la temperatura di processo, OLR e la composizione del substrato, esistono due principali categorie di tempi di ritenzione: il tempo di ritenzione idraulica (Hydraulic Retention Time – HRT), ovvero il tempo teorico medio di cui una particella d'acqua necessita per attraversare il reattore, e il tempo di ritenzione solida (Solid Retention Time – SRT), che consiste nel tempo medio di permanenza dei microorganismi all'interno del reattore (Panigrahi and Dubey, 2019). Come riportato in Mao et al. (2015), l'HRT si esprime tramite la Formula (3), in funzione del volume del reattore, V , e della portata in ingresso, Q .

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (3)$$

Un alto valore di HRT (non meno di 15 giorni) contribuisce a raggiungere alte rese di biogas, attraverso la grande riduzione della massa di solidi volatili presenti, ed è richiesto quando si vuole trattare FORSU con un'alta composizione di carboidrati, lipidi, proteine e composti grassi (Zamri et al., 2021). Più specificatamente, per trattare rifiuti in regime mesofilo è opportuno un HRT medio di 15-30 giorni; infatti un valore inferiore di tale parametro, generalmente, si traduce in un accumulo indesiderato di VFA, mentre da HRT troppo elevati si evince che sussiste un utilizzo non ottimale dei componenti del digestore (Mao et al., 2015).

Per quanto concerne il tempo SRT, invece, si fa riferimento alla Formula (4), riportata da Mazzeo (2018), in cui entrano in gioco, oltre a V , anche la concentrazione dei solidi volatili totali nel digestore, X , e la portata di solidi volatili in uscita, W .

$$SRT = \frac{V \cdot X}{W} \quad (4)$$

I valori tipici per questo parametro sono dell'ordine di due settimane e, similmente all'HRT, un basso valore di SRT si esplica in un accumulo di VFA e in un accrescimento dell'alcalinità, mentre un alto valore corrisponde ad un inadeguato impiego delle componenti del reattore (Panigrahi and Dubey, 2019).

2.2.4 Carico organico

Si definisce carico organico (Organic Loading Rate – OLR) la quantità di solidi volatili giornalmente immessa, per unità di volume, all'interno di un reattore e rappresenta un parametro critico per la valutazione della stabilità, della produttività e del costo che la digestione anaerobica può raggiungere (Mirmohamadsadeghi et al., 2019). In Formula (5), si delinea la sua espressione, in funzione della

portata volumetrica di substrato, Q , della concentrazione di substrato nella portata entrante, S , e del volume del digestore, V (Mazzeo, 2018).

$$OLR = \frac{Q \cdot S}{V} \quad (5)$$

Tipicamente, nell'ambito della digestione organica i valori di OLR spaziano da 1.2 a 12 kgsv/m³/d, dipendentemente dalla composizione del substrato, dal regime di temperatura adottato e dall'HRT scelto (Zamri et al., 2021). Tuttavia, OLR troppo bassi possono comportare la malnutrizione dei batteri fermentativi, con conseguente diminuzione della resa di biogas, mentre valori eccessivamente alti possono manifestare un accumulo di VFA nel reattore e portare ad un'inibizione, ed eventualmente anche ad un totale arresto, dell'attività dei microorganismi (Zhang et al., 2019).

2.2.5 Rapporto C/N

Dei parametri molto importanti nell'economia della digestione anaerobica sono l'approvvigionamento di carbonio organico totale e l'azoto totale, ma, in particolare il loro rapporto, C/N, che consente di ottenere, se ben stimato, un processo stabile e, di conseguenza, un ambiente favorevole all'attività microbica (Rocamora et al., 2020). Generalmente, l'intervallo ottimale per un efficiente processo di digestione risulta essere 15-30:1 e si è notato che tale parametro dipende dalla temperatura, dalle tipologie di substrato e inoculo adottate e dalle condizioni operative (Srisowmeya et al., 2020).

In presenza di una scarsa quantità di azoto, quindi con un C/N superiore ai valori ideali, i microorganismi potrebbero crescere più lentamente, a causa proprio dell'insufficiente apporto di nutrienti, con un incremento del tempo necessario a degradare il substrato e una conseguente riduzione della resa di metano; parallelamente, un basso rapporto C/N, corrispondente ad una presenza di azoto più elevata del necessario, collima inevitabilmente con un accumulo di ammoniaca che inibisce l'attività batterica (Pramanik et al., 2019).

2.2.6 Miscelazione

Il grado di miscelazione del reattore è un valore fondamentale per la progettazione di un processo di digestione anaerobica, da tenere in considerazione in quanto influenza il contatto tra substrato e inoculo, l'uniformità di temperatura e degli altri parametri fisici, chimici e biologici nel volume di lavoro, oltre a prevenire la generazione di schiuma superficiale, l'originarsi di stratificazione e la deposizione di digestato sul fondo del digestore (Appels et al., 2008).

La miscelazione può essere garantita attraverso tre diverse tipologie di sistemi, indicati come miscelatori meccanici, che sono i più adoperati, idraulici e pneumatici; tutti caratterizzano la stabilità di processo e la resa di biogas della digestione, non solo a seconda della materia organica in ingresso, ma anche attraverso la durata e l'intensità di applicazione (Alavi-Borazjani et al., 2020).

Difatti, sebbene si sia mostrato che applicando una miscelazione sussiste un incremento, a scala di laboratorio, della resa di metano di circa il 20%, d'altra parte un'eccessiva agitazione procura un effetto contrario, con una rottura dei flocculi di batteri per l'eccessivo stato tensionale e un'acidificazione del sistema, procurata dall'accumulo di VFA (Rocamora et al., 2020).

2.3 Parametri operativi

Parallelamente ai parametri di processo, i parametri operativi stabiliscono le condizioni al contorno del processo di digestione anaerobica. Essi riguardano le caratteristiche e le modalità con cui la matrice organica viene resa disponibile per la digestione e sono molto importanti per una corretta gestione operativa del processo stesso.

2.3.1 Origine dell'inoculo

L'influenza dell'inoculo è molto importante, in quanto definisce l'attività iniziale della comunità batterica e stabilisce il giusto equilibrio di microrganismi, al fine di avviare la digestione del substrato nel miglior modo possibile (De la Rubia et al., 2018). In particolare, l'origine dell'inoculo condiziona la resa di metano, la tempistica di processo e la sua stabilità; inoltre, per ciascuna tipologia di substrato, l'utilizzo di un inoculo, piuttosto che un altro, modifica la produzione di CH₄ ottenibile (Ge et al., 2016). Numerose sostanze possono essere utilizzate come inoculo nella digestione anaerobica di un substrato organico, tra cui il digestato proveniente da altri processi di digestione anaerobica, il fango ricavato dal trattamento di acque reflue, gli effluenti derivanti dal trattamento di reflui agro-zootecnici o il percolato di discarica (Pellera and Gidarakos, 2016).

2.3.2 Rapporto S/I

Il valore del rapporto substrato/inoculo (S/I) è altrettanto importante per il corretto bilanciamento della popolazione di microrganismi presente nel sistema anaerobico (Li et al., 2018). La digestione anaerobica a scala industriale impiega generalmente bassi valori di S:I (= 0.3-0.5), per incrementare le cinetiche di reazione ed evitare il rischio di fallimento del processo, mentre, a scala di laboratorio, si implementano S:I di 2-6, per proporre nuove configurazioni ottimali (Motte et al., 2013). È necessario considerare, infatti, che aumentando la quantità di inoculo fornito si raggiunge una popolazione batterica maggiore, soprattutto metanogena, e in alcuni casi un rapporto C/N bilanciato, ma al contempo tale inoculo aggiunto occupa ulteriore spazio, riducendo l'efficienza di utilizzazione del reattore (Li et al., 2018).

2.3.3 Inserimento del substrato

Solitamente, il processo di digestione anaerobica può avvenire in reattori batch, in semi-continuo o in continuo, ciascuno contraddistinto da diversi regimi di carico della matrice organica. Nelle configurazioni con reattori batch, il substrato viene inserito nel digestore all'inizio del processo, per poi essere rimosso alla fine (Mirmohamadsadeghi et al., 2019). Nei reattori che lavorano in semi-continuo,

invece, il substrato organico viene alimentato periodicamente all'interno del digestore, con un tempo e una portata calcolati in funzione dei valori di HRT, SRT e OLR. Infine, i reattori che operano in continuo sono caratterizzati da un'immissione e un'estrazione di materiale continue nel tempo.

Rispetto ai reattori che lavorano in continuo, i digestori batch sono di semplice gestione e controllo, oltre ad avere minori costi d'investimento e operativi; al contrario, i reattori in continuo sono caratterizzati da una resa giornaliera di biogas superiore, sebbene necessitino di un sistema di agitazione della biomassa (Ge et al., 2016). Degli studi, difatti, hanno dimostrato che la digestione di scarti alimentari operata in continuo ha registrato una resa potenziale di metano di 2.78 L CH₄/L/d contro 1.51 L CH₄/L/d del batch (Pramanik et al., 2019).

2.4 Fattori inibitori

Il processo di digestione anaerobica, essendo composto da una serie di reazioni fisico-chimiche susseguenti molto delicate, può presentare diverse criticità e limitazioni dettate anche dai parametri di processo. In particolare, le variazioni di quest'ultimi possono comportare la formazione indesiderata di composti tossici o di sostanze in quantità tali da diventare inibitorie per il processo.

Tra questi fattori limitanti si annovera l'azoto ammoniacale inorganico, che può presentarsi sotto forma di ammoniaca libera o ione ammonio NH₄⁺, capace di cambiare il pH intracellulare, aumentare l'energia di mantenimento richiesta e frenare le reazioni di diversi enzimi (Chen et al., 2008). Inoltre, si registra che livelli di NH₃ libera pari a 215-468 mg_{NH3}/L possono provocare fino al 50% di decremento della produzione di biometano in condizioni mesofile e termofile (Zhen et al., 2015). L'influenza dell'azoto ammoniacale sembra essere più consistente nei confronti dei batteri metanogeni acetoclastici e la differenza nelle concentrazioni è da attribuirsi: al substrato e all'inoculo, alle condizioni di temperatura, di pH e ai tempi di acclimatazione (Chen et al., 2008).

Un altro importante fattore inibente è costituito dalla concentrazione di VFA (Volatile Fatty Acids). Come già esposto precedentemente, essi sono prodotti intermedi della digestione; tuttavia, quando la formazione di VFA è superiore al loro consumo da parte dei batteri, si genera un accumulo che implica un crollo del pH del sistema e la conseguente inibizione della metanogenesi (Kumar and Samadder, 2020). Sapendo che i VFA, soprattutto acido butirrico e propionico, vengono trasformati in acido acetico prima di essere convertiti in metano, si può utilizzare il rapporto acido propionico/acido acetico come indicatore di bilancio del processo; se tale rapporto risulta superiore a 1.4, si ha instabilità (Xie et al., 2016). Altri metodi, più avanzati, per il controllo delle prestazioni del reattore e assicurarsi della stabilità di processo sono il monitoraggio attraverso gas cromatografia e i metodi di tritazione e ri-tritazione (Kumar and Samadder, 2020).

Similmente, un'altra tipologia di prodotti possibilmente nocivi al processo di digestione sono i LCFA (Long Chain Fatty Acids). Questi sono prodotti dall'idrolisi dei lipidi e, se presenti in quantità eccessive, possono essere adsorbiti nella membrana cellulare dei microrganismi, modificandone il sistema di trasporto cellulare (Mirmohamadsadeghi et al., 2019). In aggiunta, altri effetti inibitori che tale accumulo comporta riguardano la lisi cellulare, la limitazione dell'attività enzimatica e l'inibizione del trasferimento di massa della popolazione batterica acetoclastica, piuttosto che di quella acidogenica (Xie et al., 2016).

È importante, infine, considerare anche l'effetto possibilmente tossico dei metalli leggeri e pesanti. I metalli (ad esempio: sodio, potassio, calcio, magnesio, cromo, rame, zinco), difatti, sono tra i macronutrienti necessari allo sviluppo dei microrganismi, ma ad elevate concentrazioni diventano degli inibitori di processo, che portano ad una rottura della struttura e, conseguentemente, della funzionalità degli enzimi (Chen et al., 2008). Riguardo gli scarti alimentari, i metalli pesanti non costituiscono solitamente un problema, mentre si ha una predominanza di metalli leggeri, su tutti Na e K, di cui va monitorata la concentrazione (Mirmohamadsadeghi et al., 2019).

2.5 Proprietà e usi del biogas

Il più importante prodotto della digestione anaerobica è il biogas, il quale gioca un ruolo fondamentale nella promozione di alternative rinnovabili con cui sostituire i combustibili convenzionali, al fine di migliorare le odierne condizioni ambientali (Mao et al., 2015). Per quanto riguarda le caratteristiche principali, il biogas è composto essenzialmente da metano (35-75%) e anidride carbonica (25-60%), oltre a composti secondari in percentuali molto minori (vapore acqueo, azoto, ossigeno, ammoniaca, monossido di carbonio e acido solfidrico), e presenta un potere calorifico inferiore che spazia tra i 15 e i 30 MJ/Nm³ (Braganca et al., 2020).

Il biogas può essere utilizzato direttamente nella sua forma grezza, previo raffreddamento, drenaggio ed essiccamento, o può essere migliorato, depurandolo il più possibile da CO₂, H₂S e dagli altri composti in percentuali minori (Holm-Nielsen et al., 2009). Per incrementare il campo di applicazione del biogas, si attuano diverse tipologie di trattamenti (fisico, chimico o biologico) che purificano o lo convertono in forme utilizzabili (Kapoor et al., 2020). In Figura (5) sono rappresentati i maggiori impieghi.

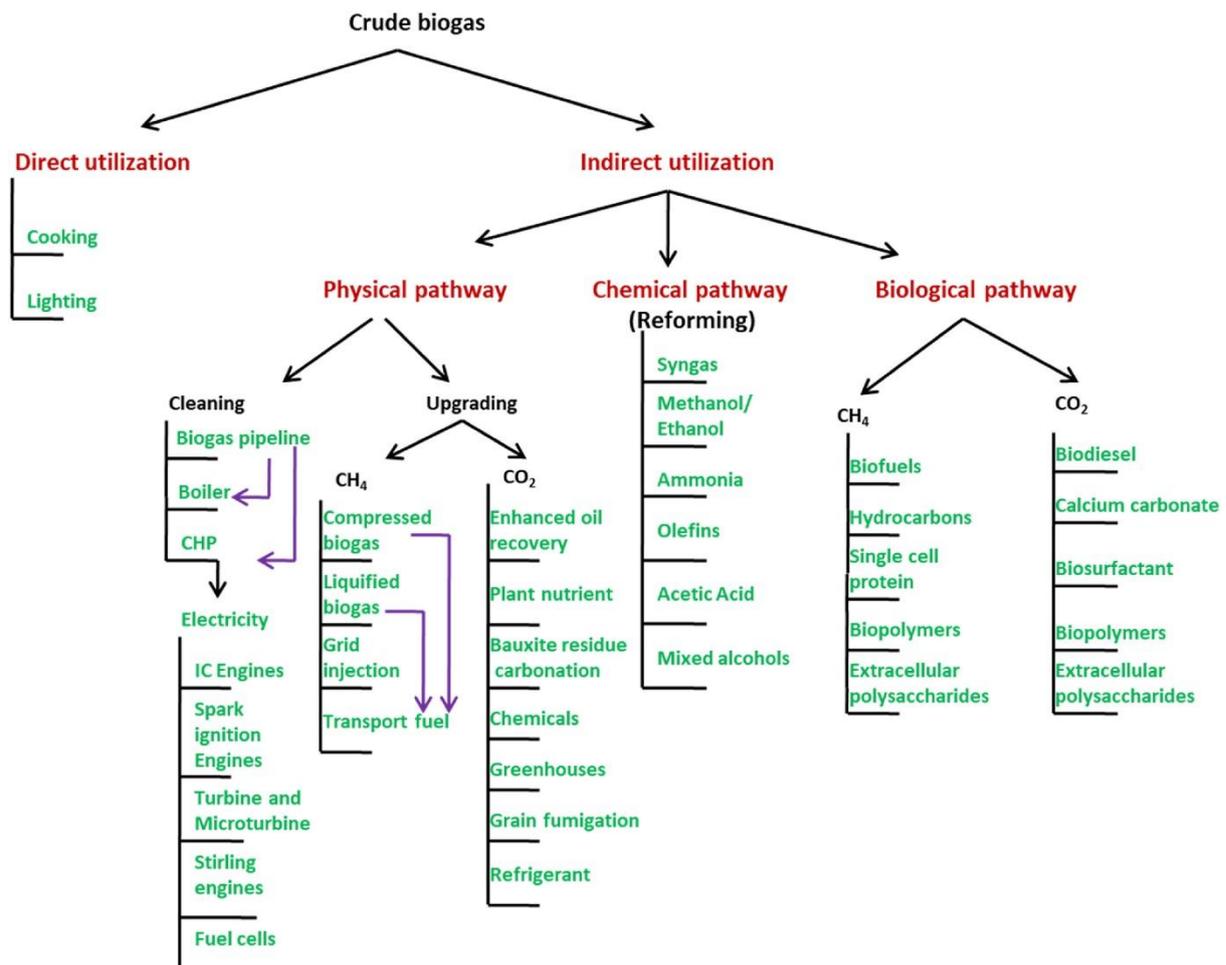


Figura 5 - Possibili applicazioni odierne del biogas (Kapoor et al., 2020).

2.6 Pretrattamenti

I pretrattamenti sono dei processi di vario genere che vengono svolti sulla matrice organica, prima di sottoporla a digestione anaerobica. Sostanzialmente, essi hanno lo scopo di semplificare la struttura complessa della sostanza organica e migliorarne la biodegradabilità (Fdez-Guelfo et al., 2011). L'analisi di Panigrahi and Dubey (2019) stabilisce che un pretrattamento efficace dovrebbe:

- Preservare la sostanza organica nella biomassa;
- Sviluppare il progresso di sostanze benefiche alla fase di idrolisi;
- Evitare la formazione di composti tossici o inibitori;
- Essere sostenibile dal punto di vista ambientale;
- Essere economicamente realizzabile.

Le tipologie di pretrattamento principalmente impiegate sono: fisico, chimico, biologico e ibridi. Di seguito vengono analizzate più nel dettaglio tali categorie.

2.6.1 Pretrattamenti fisici

I pretrattamenti fisici hanno lo scopo di migliorare la degradabilità della sostanza agendo sulle proprietà fisiche del substrato, senza alterarne la composizione iniziale, a scapito di un'alta richiesta energetica (Parthiba Karthikeyan et al., 2018). Ne esistono numerose tipologie, tutte contraddistinte da diverse azioni sulla matrice organica, tra cui si annoverano il pretrattamento meccanico, a ultrasuoni, di cavitazione e termico.

Il pretrattamento meccanico generalmente agisce sul substrato con un incremento della superficie specifica, della densità apparente e della porosità, comportando una migliore interazione tra substrato e batteri (Atelge et al., 2020). I più semplici sono la comminazione e l'omogeneizzazione ad alta pressione (600 bar); il primo consiste in una riduzione delle particelle che può condurre ad un aumento della produzione di biogas del 10-60%, mentre il secondo prevede una completa disintegrazione dei filamenti, con un conseguente miglioramento della produzione di biogas del 30% applicandolo a fanghi derivanti dal trattamento di acque reflue (Ariunbaatar et al., 2014).

Altre due tipologie di trattamenti sono la lisi centrifuga e le piastre di collisione. La lisi centrifuga può incrementare la produzione di biogas del 15-26%, mentre nel secondo pretrattamento il substrato viene pressurizzato a 30-50 bar e gettato contro una piastra di collisione dopo essere passato attraverso un ugello, con un valore di HRT che scende da 14 a 6 giorni (Carrère et al., 2010).

Il pretrattamento tramite ultrasuoni è uno dei processi più performanti e consiste nella formazione di bolle micrometriche, grazie all'alta pressione applicata, che causano violenti collassi localizzati e un elevato rilascio di energia in piccole aree (Rasapoor et al., 2016). Si distinguono due differenti categorie in base alle frequenze di ultrasuoni impiegate (20-100kHz e 200kHz-1MHz), con incrementi di COD solubile (sCOD) fino al 159% (Joshi and Gogate, 2019). Il processo di cavitazione si esplica nella stessa maniera e con lo stesso effetto, tuttavia la richiesta energetica di processo risulta minore che per l'applicazione di ultrasuoni (Zielinski et al., 2019). Con il pretrattamento per cavitazione si sono ottenuti miglioramenti nelle produzioni di biogas fino al 30% (Habashi et al., 2016).

Oltre ad essere i più semplici e veloci pretrattamenti eseguibili, il pretrattamento termico presenta come vantaggi la sterilizzazione della sostanza organica e la disattivazione di batteri non voluti (ad esempio i microorganismi che generano acido lattico) che potrebbero compromettere la rese di metano finali (Parthiba Karthikeyan et al., 2018). L'effetto principale è la disintegrazione delle membrane cellulari, portando ad una solubilizzazione dei composti organici (Ariunbaatar et al., 2014). Le temperature medie applicate variano tra 60 e 270° C, con un intervallo ottimale corrispondente a 160-180° C, a cui però sono legati più elevati costi e consumi di energia (Chen et al. 2020). Inoltre, l'impiego di temperature di pretrattamento troppo elevate può provocare la formazione di composti recalcitranti, motivo per cui spesso sono utilizzati anche trattamenti a $T < 100^{\circ} \text{C}$, sebbene necessitino di una durata maggiore (Carrère et al., 2016).

2.6.2 Pretrattamenti chimici

I pretrattamenti chimici sono utilizzati non solo per semplificare la struttura complessa della sostanza organica, ma anche per ridurre l'HRT di processo, e si avvalgono di diversi acidi, sostanze alcaline e ossidative per migliorare la biodegradabilità del substrato (Atelge et al., 2020).

Il pretrattamento chimico in condizioni alcaline produce un miglioramento della biodegradabilità effettiva tramite un'azione di rigonfiamento delle fibre, neutralizzando vari composti acidi ed evitando la caduta di pH che si riscontra nella fase di acidogenesi della digestione (Pellera et al., 2016).

Composti quali ammoniaca, carbonato di sodio e idrossido di calcio migliorano la resa di biogas di varie biomasse lignocellulosiche, ma il più performante risulta essere l'idrossido di sodio (NaOH), che in alcune applicazioni per il pretrattamento di residui di mais ha registrato un incremento del 48.5% della produzione di metano (Xu et al., 2020). Tuttavia, si è scoperto che l'utilizzo di NaOH può comportare eccessivi costi di pretrattamento e una concentrazione troppo elevata di Na^+ , capace di inibire il processo di digestione (Panigrahi and Dubey, 2019).

In alternativa, è largamente utilizzato il pretrattamento acido, contraddistinto da bassi costi ed elevate efficienze nell'idrolizzare l'emicellulosa in zuccheri monomerici senza dissolvere la lignina; ciononostante tale pretrattamento è corrosivo e può generare composti tossici in alte concentrazioni (Bolado-Rodriguez et al., 2016). Le sostanze generalmente utilizzate sono H_2SO_4 , H_2O_2 , HCl e HNO_3 e vari studi hanno mostrato le rese migliorate di biogas ottenuto in seguito al pretrattamento, con valori fino al 99.8% per residui di riso (Kainthola et al., 2019).

Altrettanto valido è il pretrattamento ossidativo del substrato (metodo Fenton, perossimonosolfato, dimetildiossirano), il quale accelera il tasso di reazione utilizzando ossigeno e aria ad alta temperatura; tuttavia, i più frequentemente impiegati sono l'ozonazione e la perossidazione, capaci di generare un ossidante estremamente potente (OH^\cdot) (Panigrahi and Dubey, 2019). Tali processi favoriscono la rottura delle celle e la solubilizzazione di materiali difficilmente degradabili, producendo degli incrementi nelle rese di biogas anche del 16% (Elalami et al., 2019). L'ozonazione, in particolare, non causa il rilascio di sostanze tossiche e riduce la produzione di prodotti secondari di degradazione che potrebbero compromettere la fase di idrolisi o di fermentazione (Ai et al., 2019). La dose ottimale di ozono per la solubilizzazione del substrato varia da 0.05 a 0.5 g O_3 / g ST, in base alle proprietà della matrice organica e delle condizioni di pretrattamento, e il processo richiede molta energia per la produzione dell'ozono (Zhen et al., 2017).

2.6.3 Pretrattamenti biologici

Mentre i pretrattamenti meccanici, termici e chimici sono caratterizzati da elevati costi operazioni e abbondanti richieste di energia, soprattutto per il trattamento di sostanze lignocellulosiche, il pretrattamento biologico risulta essere una soluzione ambientalmente sostenibile ed economicamente

percorribile (Kainthola et al., 2019). Sebbene sia molto lento, tale pretrattamento è applicabile a numerosi substrati, con l'obiettivo di migliorarne la degradabilità, aumentando la superficie specifica della matrice organica e rompendo i legami covalenti e le forze non covalenti che esistono tra emicellulosa e lignina (Panigrahi and Dubey, 2019).

Una tipologia di pretrattamento biologico prevede l'utilizzo di funghi del tipo "white rot", "brown rot" o "soft rot" per la degradazione di lignina ed emicellulosa, i quali hanno il vantaggio di non essere particolarmente energivori, di provocare un minor danno ambientale e di non generare sottoprodotti inibitori per la seguente fase di idrolisi (Sindhu et al., 2016).

Durante il pretrattamento, un parametro da monitorare costantemente è il contenuto di umidità, fattore chiave per la crescita fungina in quanto influenza il trasferimento di nutrienti, ma che inibisce la crescita stessa se presente in quantità tali da ridurre l'ossigeno disponibile (Lalak et al., 2016). Il pretrattamento con funghi ha mostrato risultati importanti in diversi esperimenti, con un incremento del potenziale specifico di metano fino al 50% o più, considerando substrati con una degradabilità di partenza molto bassa (Carrere et al., 2016).

Allo stesso scopo, è possibile applicare degli enzimi nella fase di idrolisi, i quali sono molto versatili, simulano i processi che avvengono naturalmente e richiedono una limitata quantità di energia, a scapito però dei lunghi tempi di ritenzione e dell'elevato costo degli additivi enzimatici stessi (Weide et al., 2020). Gli enzimi utilizzati frequentemente favoriscono la lisi cellulare, migliorano la filtrabilità e amplificano la produzione di metano e sono: lipasi, cellulasi, α -amilasi, proteasi, endo-xilanasi e destranasi (Atelge et al., 2020). L'impiego di enzimi necessita il controllo di parametri quali pH, agitazione, temperatura e dosaggio, che in condizioni ottimali mostrano un miglioramento della produzione di biogas sino al 76% in più (Liew et al., 2020).

2.6.4 Pretrattamenti ibridi

Ciascun pretrattamento esaminato conduce ad un incremento delle rese di biogas e metano, ma anche a diverse criticità e limitazioni peculiari per ognuno di essi; allo scopo di ottenere il massimo vantaggio e ottimizzare le debolezze dei pretrattamenti, una delle migliori opzioni consiste nell'applicarne alcuni in maniera susseguente o contemporanea (Atelge et al., 2020). Inoltre, i pretrattamenti hanno particolari affinità con le diverse tipologie di substrato e risulta complicato indicare un migliore pretrattamento riguardante, ad esempio, la FORSU (Panigrahi and Dubey, 2019).

Una delle combinazioni usualmente adottate unisce gli effetti dei processi termici e chimici. Il pretrattamento termo-chimico permette di abbinare gli effetti del pretrattamento alcalino con i benefici del trattamento a basse temperature (70° C), con una produzione di biogas migliorata del 78% e un incrementato valore del contenuto di metano (60%) (Ariunbaatar et al., 2014). Sotto opportune condizioni, perciò, tale pretrattamento può portare ad un effettivo aumento della solubilizzazione della matrice organica, ma anche al sorgere di problematiche, legate alla possibilità di creare composti

inibitori, alla difficile solubilizzazione di molecole recalcitranti o all'uso di sostanze chimiche (Cesaro and Belgiorno, 2014).

2.7 Cinetica di degradazione

In questo studio, per la valutazione della cinetica di processo, si è assunto un modello di cinetica del primo ordine, calcolato usando l'Eq. (6) (Angelidaki et al., 2009).

$$B(t) = B_{exp}(1 - e^{-k_d t}) \quad (6)$$

In cui:

- $B(t)$: produzione cumulativa di metano ad un tempo t ;
- B_{exp} : resa potenziale di metano al quinto giorno;
- k_d : tasso di disintegrazione del primo ordine ($1/d$);
- t : tempo.

Per ciascun pretrattamento eseguito in laboratorio, si è ricavato il valore della costante k_d , caratteristico di un dato substrato, il quale corrisponde alla pendenza della curva ottenuta e descrive la velocità di reazione con cui si è raggiunto un certo potenziale di metano (Angelidaki et al., 2009).

Infine, per stimare la produzione cumulata M di biogas attesa al tempo t , si è adoperato il modello cinetico di Gompertz modificato, Equazione (7), sulla base dei valori sperimentali di tempo di latenza (lag-phase), massima produzione di biogas ottenuta e resa potenziale massima di biogas (Bala et al., 2019).

$$M = M_m \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m e}{M_m}(\lambda - t) + 1\right]\right\} \quad (7)$$

Dove:

- M_m : massimo valore di biogas prodotto;
- R_m : massimo tasso di produzione di biogas;
- λ : lag-phase;
- t : tempo.

3 Materiali e metodi

3.1 Impianto di digestione anaerobica

Le prove di digestione anaerobica sono state eseguite in condizioni “wet” (Solidi Totali: ST<10%), in particolare su Frazione Organica Rifiuti Solidi Urbani (FORSU) proveniente dalla raccolta differenziata dell’azienda San Carlo Srl. San Carlo Srl. è un’impresa specializzata nello smaltimento e recupero di rifiuti organici (compresi i fanghi agroalimentari) con la conseguente produzione di energia elettrica e di Compost utilizzato nelle campagne come ammendante misto. Le caratteristiche della FORSU sono riportate in Tabella (1).

Tabella 1 - Caratterizzazione della FORSU utilizzata nelle prove di digestione anaerobica.

<i>Parametro</i>	<i>Misura</i>
pH	6.5
Solidi Totali (ST) (%)	9.92
Solidi Volatili (SV/ST)	76.95
COD (mg/kgO ₂)	113100
Azoto totale (%SS)	2.30
Carbonio totale (%SS)	44.63

Due inoculi sono stati considerati per svolgere le prove di digestione anaerobica. Il primo inoculo deriva dal digestato del trattamento in condizioni mesofile di acque reflue civili (Wastewater Activated Sludge WAS) ed è fornito da Smat (Società Metropolitana Acque Torino) (Figura 6), un’azienda che gestisce il Servizio Idrico Integrato per 293 comuni della Provincia di Torino. Il secondo Inoculo proviene dal digestato del trattamento in condizioni mesofile di deiezioni animali (Cow-Agriculture Sludge - CAS) (Figura 7). L’inoculo CAS è stato fornito dall’azienda Speranza Società Cooperativa Agricola A R L, situata a Candiolo (Torino) impegnata nella produzione di biogas. Le caratteristiche dei due inoculi sono riportate in Tabella (2).

Tabella 2 - Caratterizzazione degli inoculi WAS e CAS.

<i>Parametro</i>	<i>WAS</i>	<i>CAS</i>
pH	6.0	6.5
Solidi Totali (ST) (%)	2.75	5.1
Solidi Volatili (SV/ST)	78.88	79.19
COD (mgO ₂ /L)	7200	7341

Gli inoculi sono stati anaerobicamente acclimatati per 0, 5, 10 giorni in accordo con Zhang et al. (2019). Tre rapporti Substrato:Inoculo (S:I), analizzati rispetto ai solidi volatili, sono stati testati, 1:2, 1:1 e 2:1. I primi due S:I sono più convenzionali e sono in accordo con Dantas et al. (2020), il terzo è studiato nella presente tesi al fine di incrementare il volume di FORSU trattata a parità di volume di reattore.



Figura 6 - Inoculo WAS utilizzato per le prove di digestione anaerobica in laboratorio.

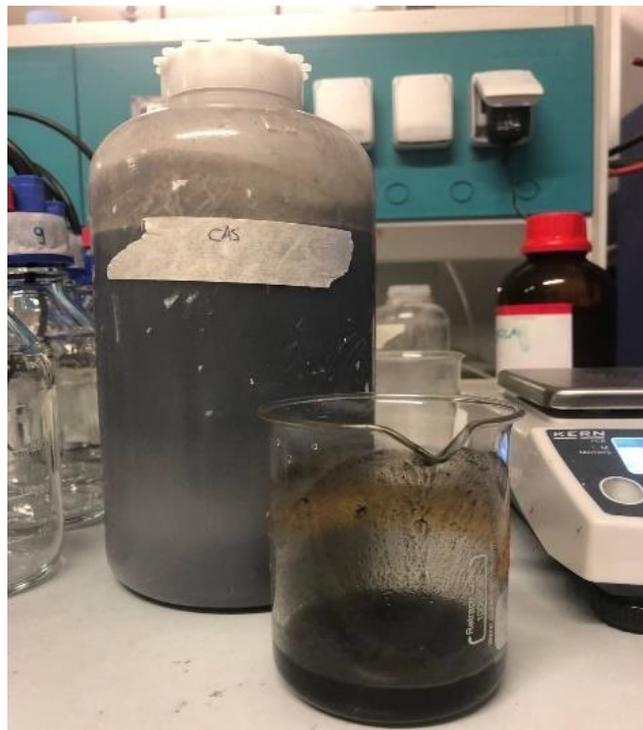


Figura 7 - Inoculo CAS utilizzato per le prove di digestione anaerobica in laboratorio.

La digestione anaerobica è stata eseguita sulla FORSU pretrattata fisicamente (meccanicamente, termicamente, per cavitazione e ultrasuoni). I pretrattamenti sono illustrati nel paragrafo 3.3. La digestione è stata condotta in condizioni wet con un tenore di secco di alimentazione pari al 6% ST. Il processo di digestione anaerobica è stato condotto in regime di mesofilia (35° C), ottenuto in una vasca termostata di volume pari a 55 L; tale scelta è da ricondursi ai risultati di ricerche scientifiche nelle quali sono mostrati i vantaggi operazionali e di resa di biogas ottenuti in queste condizioni di temperatura (De la Rubia et al., 2018).

La digestione anaerobica è avvenuta in modalità batch in reattori di vetro Pyrex dal volume di 250 mL (volume di lavoro: 200 mL) e la misurazione del biogas prodotto è stata realizzata attraverso il metodo di spiazzamento ad acqua.

Tale procedura consiste nel collegare al digestore, tramite un tubo in Teflon di diametro 4 mm, un altro reattore (V = 500 mL) con funzione di gasometro, riempita con acqua demineralizzata. Allo stesso modo, il gasometro è messo in comunicazione con un contenitore dello stesso volume, con la funzione di serbatoio di raccolta. In questo modo il biogas prodotto nel digestore, passando per il tubo, esercita una pressione sull'acqua contenuta nel gasometro, la quale viene spiazzata nel recipiente di raccolta (Figura 8). L'acqua spiazzata rappresenta il biogas formato, in condizioni normali di pressione e temperatura.

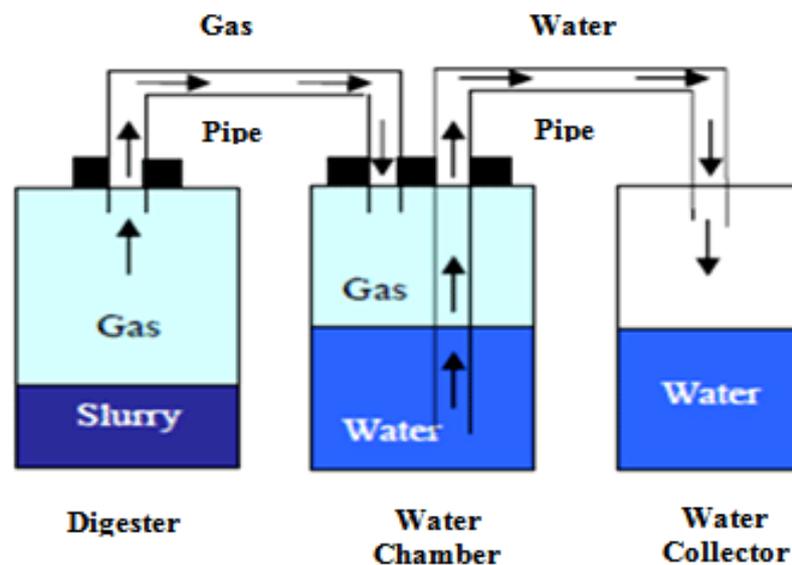


Figura 8 - Rappresentazione del metodo dello spiazzamento ad acqua (Al Mamun and Torii, 2015).

Tutti i digestori sono stati miscelati manualmente quattro volte al giorno per evitare fenomeni di stratificazione e sedimentazione del materiale e ogni prova è stata interrotta non appena la produzione giornaliera di biogas era inferiore al 1% rispetto alla produzione del giorno precedente. In Figura (9) si mostra l'attrezzatura di laboratorio descritta precedentemente.



Figura 9 - Sistema con digestore, gasometro e recipiente di raccolta d'acqua utilizzato in laboratorio.

3.2 Parametri analizzati e metodiche

Il pH è stato misurato con la sonda pH340 WTW-pH-meter. Tutti i campioni di FORSU tal quale e pretrattata sono stati misurati con la suddetta sonda in un volume di campione pari a 5 mL perfettamente omogenizzato.

Il COD (domanda chimica di ossigeno) e l'Azoto totale sono stati misurati mediante i rispettivi kits: LCI 400 Domanda Chimica di Ossigeno (COD) (Figura 10) con range tra 0–1000 mg/L e Laton Test (Figura 11) in cuvetta per azoto totale 20 - 100 mg/L TNb. Per portare in temperatura i kit è stato usato il termoreattore ECO16 della Velp e l'analisi è stata realizzata con lo spettrofotometro DR 500 Lange Hach

La valutazione della performance dei pretrattamenti è stata eseguita mediante la costante di disintegrazione (Disintegration Rate: DR). La DR è calcolata come riportato nell'Equazione (8) e (9), ovvero come rapporto tra la differenza di COD solubile dopo e prima del pretrattamento e differenza del COD totale e solubile in accordo con il modello di Li et al. (2012).

$$COD\ solubilisation\ [\%] = \frac{COD_{S_{pre-treat}}}{COD} \cdot 100 \quad (8)$$

$$DR\ [\%] = \frac{COD_{S_{pre-treat}} - COD_S}{COD - COD_S} \cdot 100 \quad (9)$$

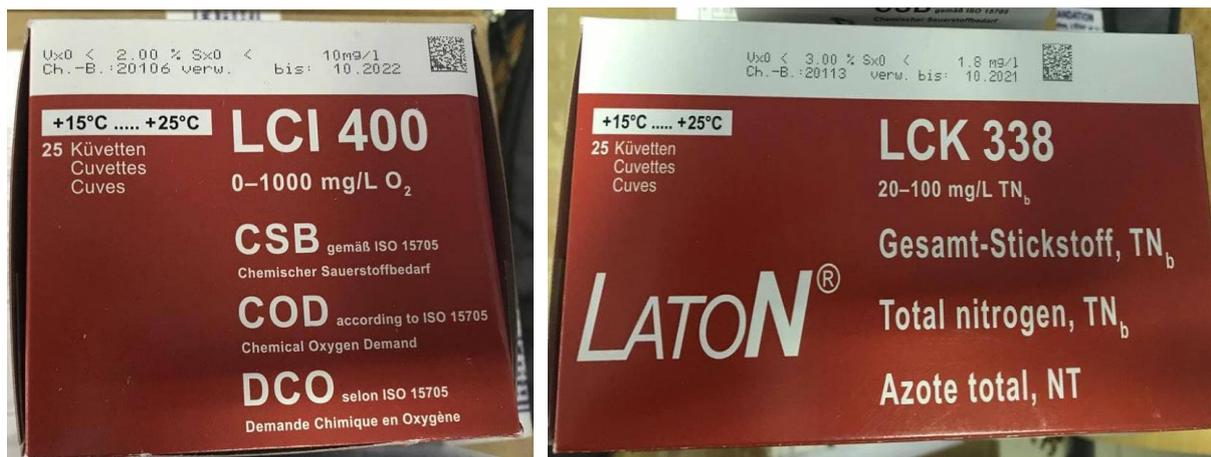


Figura 10 e 11 - Kits per la misurazione di COD (sinistra) e azoto totale (destra).

Concluse le prove di digestione anaerobica, il biogas formatosi è stato sottoposto ad un esame della composizione qualitativa, attraverso un analizzatore di biogas GA5000 (Figura 12), che ha permesso di quantificare le percentuali di metano, anidride carbonica e degli altri componenti presenti in misura molto minore, definiti “balance”.



Figura 12 - Gas Analyser GA5000 per valutare la composizione del biogas.

3.3 Pretrattamenti esaminati

In fase sperimentale, si è effettuato il confronto tra quattro tipologie di pretrattamento fisico applicate alla FORSU: meccanico per comminuzione, ultrasuoni, cavitazione e termico. Ciascun pretrattamento sarà accompagnato da un Design Of Experiment (DOE), che combina i parametri della digestione anaerobica (tempo di acclimatazione dell'inoculo, rapporto S:I e origine dell'inoculo) con i parametri dei pretrattamenti fisici (tempo, temperatura di pretrattamento). I DOE sono stati eseguiti dall'Università del Piemonte Orientale dalla Prof.ssa Elisa Robotti.

3.3.1 Pretrattamento meccanico

Il pretrattamento è stato effettuato e simulato mediante un frullatore da cucina MOULINEX LM2A01, con l'obiettivo di ridurre la granulometria e il grado di cristallizzazione dei materiali lignocellulosi, aumentare la superficie specifica del substrato e incrementare il rilascio di sostanza organica disciolta (Figura 13) (Cesaro and Belgiorno, 2014).



Figura 13 - FORSU pretrattata meccanicamente utilizzata nelle prove di digestione anaerobica.

La FORSU è stata pretrattata per tre diverse tempistiche (15, 30 e 45 min), con un'energia impiegata dal sistema di 0.036 kWh/L. In Tabella (3) e (4) sono riportati il DOE e le 54 totali configurazioni sperimentate con le due origini di inoculo, sottoposte a digestione anaerobica per 20 giorni, al variare dei parametri di S/I, tempo di acclimatazione dell'inoculo e tempo di trattamento.

Tabella 3 - Design Of Experiment del pretrattamento meccanico della FORSU.

WAS & CAS			
<i>Parametri</i>	-1	0	1
S:I	1:2	1:1	2:1
Tempo di incubazione dell'inoculo (d)	0	5	10
Tempo di trattamento (min)	15	30	45

Tabella 4 - Configurazioni per la digestione anaerobica della FORSU pretrattata meccanicamente, inocolata con WAS e CAS.

Trattamento meccanico				
<i>Tempo di trattamento</i>	<i>Tempo di incubazione</i>	<i>S/I</i>	<i>WAS</i>	<i>CAS</i>
-1	-1	-1	M_T0_15_WAS1	M_T0_15_CAS1
0	-1	-1	M_T0_30_WAS1	M_T0_30_CAS1
1	-1	-1	M_T0_45_WAS1	M_T0_45_CAS1
-1	-1	0	M_T0_15_WAS2	M_T0_15_CAS2
0	-1	0	M_T0_30_WAS2	M_T0_30_CAS2
1	-1	0	M_T0_45_WAS2	M_T0_45_CAS2
-1	-1	1	M_T0_15_WAS3	M_T0_15_CAS3
0	-1	1	M_T0_30_WAS3	M_T0_30_CAS3
1	-1	1	M_T0_45_WAS3	M_T0_45_CAS3
-1	0	-1	M_T5_15_WAS1	M_T5_15_CAS1
0	0	-1	M_T5_30_WAS1	M_T5_30_CAS1
1	0	-1	M_T5_45_WAS1	M_T5_45_CAS1
-1	0	0	M_T5_15_WAS2	M_T5_15_CAS2
0	0	0	M_T5_30_WAS2	M_T5_30_CAS2
1	0	0	M_T5_45_WAS2	M_T5_45_CAS2
-1	0	1	M_T5_15_WAS3	M_T5_15_CAS3
0	0	1	M_T5_30_WAS3	M_T5_30_CAS3
1	0	1	M_T5_45_WAS3	M_T5_45_CAS3
-1	1	-1	M_T10_15_WAS1	M_T10_15_CAS1
0	1	-1	M_T10_30_WAS1	M_T10_30_CAS1
1	1	-1	M_T10_45_WAS1	M_T10_45_CAS1
-1	1	0	M_T10_15_WAS2	M_T10_15_CAS2
0	1	0	M_T10_30_WAS2	M_T10_30_CAS2
1	1	0	M_T10_45_WAS2	M_T10_45_CAS2
-1	1	1	M_T10_15_WAS3	M_T10_15_CAS3
0	1	1	M_T10_30_WAS3	M_T10_30_CAS3
1	1	1	M_T10_45_WAS3	M_T10_45_CAS3

3.3.2 Pretrattamento di cavitazione

Il pretrattamento di cavitazione è stato eseguito per mezzo di presso il dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco (DSTF) con l'obiettivo di ridurre la complessità di molecole refrattarie e convertirle in molecole biodegradabili di dimensione minore, rompere le strutture emicellulosiche e incrementare la solubilità del substrato (Figura 14 e 15) (Bhat and Gogate, 2021).

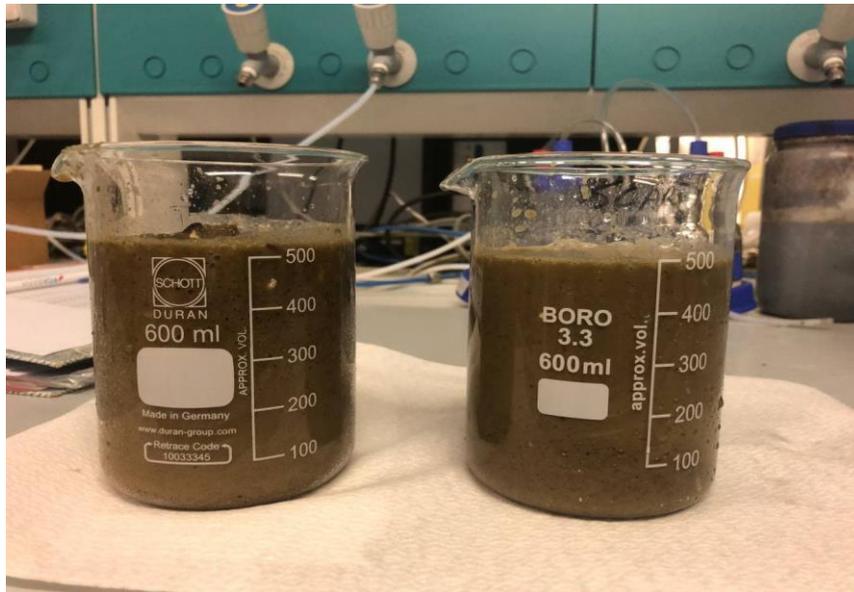


Figura 14 - Confronto visivo tra FORSU tal quale (sinistra) e FORSU sottoposta a cavitazione (destra).



Figura 15 - Confronto visivo dall'alto tra FORSU tal quale (sinistra) e FORSU sottoposta a cavitazione (destra).

La FORSU è stata pretrattata per 10 min, a una temperatura di 50° C, ottenendo un composto visibilmente più liquido e ridotto di pezzatura, con un'energia applicata pari a 0.037 kWh/L. In Tabella (5) e (6) sono riportati il DOE e le 18 configurazioni totali con le due origini di inoculo, sottoposte a

digestione anaerobica per 22 giorni, al variare dei parametri di S/I e tempo di acclimatazione dell'inoculo.

Tabella 5 - Design Of Experiment del pretrattamento di cavitazione della FORSU.

WAS & CAS			
<i>Parametri</i>	-1	0	1
S/I	1:2	1:1	2:1
Tempo di incubazione dell'inoculo (d)	0	5	10

Tabella 6 - Configurazioni per la digestione anaerobica della FORSU pretrattata per cavitazione, inocolata con WAS e CAS.

Trattamento di cavitazione			
<i>Tempo di incubazione</i>	<i>S/I</i>	<i>WAS</i>	<i>CAS</i>
-1	-1	T0_1:2_WAS_C	T0_1:2_CAS_C
-1	0	T0_1:1_WAS_C	T0_1:1_CAS_C
-1	1	T0_2:1_WAS_C	T0_2:1_CAS_C
0	-1	T5_1:2_WAS_C	T5_1:2_CAS_C
0	0	T5_1:1_WAS_C	T5_1:1_CAS_C
0	1	T5_2:1_WAS_C	T5_2:1_CAS_C
1	-1	T10_1:2_WAS_C	T10_1:2_CAS_C
1	0	T10_1:1_WAS_C	T10_1:1_CAS_C
1	1	T10_2:1_WAS_C	T10_2:1_CAS_C

3.3.3 Pretrattamento a ultrasuoni

Il pretrattamento a ultrasuoni della FORSU è stato svolto presso il dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco (DSTF), al fine di disidratare e ridurre la granulometria del substrato, incrementare la stabilità della digestione e migliorare la solubilizzazione dei solidi volatili (Figura 16 e 17) (Elalami et al., 2019).



Figura 16 e 17 - FORSU sottoposta ad ultrasuoni utilizzata nelle prove di digestione anaerobica (sinistra) e vista dall'alto (destra).

Il pretrattamento è avvenuto per 30 minuti, impiegando un'energia di 0.020 kWh/L e ottenendo un composto essiccato e leggermente ridotto di pezzatura. In Tabella (7) e (8) sono riportati il DOE e le 18 configurazioni totali con le due origini di inoculo, sottoposte a digestione anaerobica per 23 giorni, al variare dei parametri di S/I e tempo di acclimatazione dell'inoculo.

Tabella 7 - Design Of Experiment del pretrattamento a ultrasuoni della FORSU.

WAS & CAS			
<i>Parametri</i>	-1	0	1
S/I	1:2	1:1	2:1
Tempo di incubazione dell'inoculo (d)	0	5	10

Tabella 8 - Configurazioni per la digestione anaerobica della FORSU pretrattata a ultrasuoni, inocolata con WAS e CAS.

Trattamento di cavitazione			
<i>Tempo di incubazione</i>	<i>S/I</i>	<i>WAS</i>	<i>CAS</i>
-1	-1	T0_1:2_WAS_U	T0_1:2_CAS_U
-1	0	T0_1:1_WAS_U	T0_1:1_CAS_U
-1	1	T0_2:1_WAS_U	T0_2:1_CAS_U
0	-1	T5_1:2_WAS_U	T5_1:2_CAS_U
0	0	T5_1:1_WAS_U	T5_1:1_CAS_U
0	1	T5_2:1_WAS_U	T5_2:1_CAS_U
1	-1	T10_1:2_WAS_U	T10_1:2_CAS_U
1	0	T10_1:1_WAS_U	T10_1:1_CAS_U
1	1	T10_2:1_WAS_U	T10_2:1_CAS_U

3.3.4 Pretrattamento termico

Il pretrattamento termico, svolto mediante il bagnetto termostato Julabo Corio C, di volume 55 L, comporta nella FORSU un incremento della solubilità delle molecole e una riduzione del tempo di idrolisi, fase limitante della digestione anaerobica (Figura 18 e 19) (Cesaro and Belgiorno, 2014).

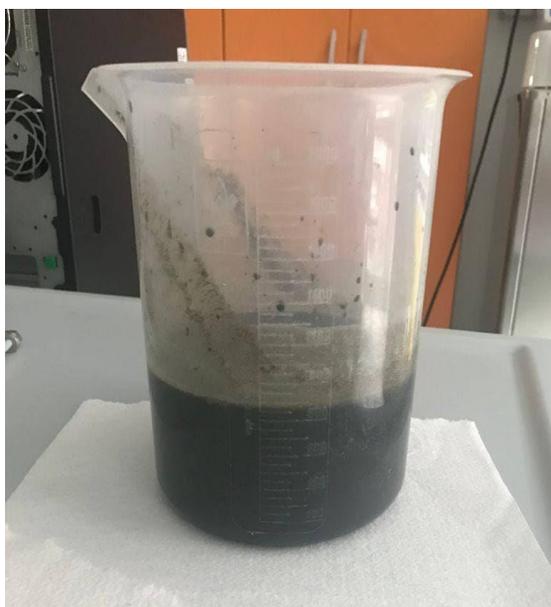


Figura 18 e 19 - FORSU pretrattata termicamente utilizzata nelle prove di digestione anaerobica (sinistra) e vista dall'alto (destra).

Il pretrattamento è stato eseguito per tre tempistiche differenti (15, 30 e 45 min) e tre diverse temperature (60, 90 e 120° C), impiegando un'energia di 0.059 kWh/L.

In Tabella (9) e (10) sono riportati il DOE e le 36 prove totali con le due origini di inoculo, sottoposte a digestione anaerobica per 20 giorni, al variare dei parametri di S/I, tempo di acclimatazione dell'inoculo, tempo e temperatura di pretrattamento. Le configurazioni mostrate sono state selezionate tra le 108 combinazioni di parametri possibili (54 con inoculo WAS e 54 con CAS) utilizzando un modello statistico a stella a doppio centro.

Tabella 9 - Design Of Experiment del pretrattamento termico della FORSU.

WAS & CAS			
<i>Parametri</i>	-1	0	1
S/I	1:2	1:1	2:1
Tempo di incubazione dell'inoculo (d)	0	5	10
Tempo di trattamento (min)	15	30	45
Temperatura di trattamento (°C)	60	90	120

Tabella 10 - Configurazioni per la digestione anaerobica della FORSU pretrattata termicamente, inocolata con WAS e CAS.

Trattamento termico					
<i>Temperatura di trattamento</i>	<i>Tempo di trattamento</i>	<i>Tempo di incubazione</i>	<i>S/I</i>	<i>WAS</i>	<i>CAS</i>
-1	1	-1	-1	T0_60_45_WAS1	T0_60_45_CAS1
-1	1	-1	1	T0_60_45_WAS3	T0_60_45_CAS3
0	0	-1	0	T0_90_30_WAS2	T0_90_30_CAS2
1	1	-1	-1	T0_120_45_WAS1	T0_120_45_CAS1
1	1	-1	1	T0_120_45_WAS3	T0_120_45_CAS3
-1	0	0	0	T5_60_30_WAS2	T5_60_30_CAS2
0	0	0	-1	T5_90_30_WAS1	T5_90_30_CAS1
0	0	0	1	T5_90_30_WAS3	T5_90_30_CAS3
0	0	0	0	T5_90_30_WAS2	T5_90_30_CAS2
0	0	0	0	T5_90_30_WAS2	T5_90_30_CAS2
0	1	0	0	T5_90_45_WAS2	T5_90_45_CAS2
-1	1	1	-1	T10_60_45_WAS1	T10_60_45_CAS1
-1	1	1	1	T10_60_45_WAS3	T10_60_45_CAS3
0	0	1	0	T10_90_30_WAS2	T10_90_30_CAS2
1	-1	1	-1	T10_120_15_WAS1	T10_120_15_CAS1
1	-1	1	1	T10_120_15_WAS3	T10_120_15_CAS3
1	1	1	-1	T10_120_45_WAS1	T10_120_45_CAS1
1	1	1	1	T10_120_45_WAS3	T10_120_45_CAS3

3.4 Valutazione energetica

La valutazione energetica è stata condotta rifacendosi allo studio di Mehr et al. (2017), il quale assume le seguenti condizioni al contorno: aria atmosferica composta per il 79% in volume da azoto e per il 21% da ossigeno, applicabilità della legge dei gas ideali, condizioni stazionarie, equilibrio termodinamico e omissione di possibili perdite di gas attraverso i tubi.

Successivamente, si considera il carico termico totale del sistema (Q_{dig}), misurato in kWh e ricavato come mostrato in Eq. (10). Tale carico termico risulta essere legato: alla potenza termica necessaria a riscaldare il substrato dalla temperatura di laboratorio (20° C) alla temperatura a cui fare avvenire la digestione anaerobica (35° C) (Q_{sl}), al calore perso dalle pareti del reattore (Q_{loss}) e al calore perso nel passaggio attraverso i tubi (Q_{pipes}).

$$Q_{dig} = Q_{sl} + Q_{loss} + Q_{pipes} \quad (10)$$

Il carico termico Q_{sl} (Eq. 11) è definito dal prodotto tra la portata massica di substrato (\dot{m}_{sl}), calore specifico (c_p) e la differenza tra la temperatura del reattore e quella esterna ($T_{dig} - T_{sl,in}$).

$$Q_{sl} = \dot{m}_{sl} \cdot c_p \cdot (T_{dig} - T_{sl,in}) \quad (11)$$

Il calore dissipato Q_{loss} (Eq. 12), invece, si calcola considerando: i coefficienti di trasferimento di calore pareti-pavimento (U_{ug}) e pareti-aria esterna (U_{ext}), le superfici del pavimento-parte dei muri (A_{ug}) e tetto-parte dei muri (A_{ext}) e le temperature di pavimento (T_{gr}) e pareti perimetrali (T_{ext}).

$$Q_{loss} = U_{ug} \cdot A_{ug} \cdot (T_{dig} - T_{gr}) + U_{ext} \cdot A_{ext} \cdot (T_{dig} - T_{ext}) \quad (12)$$

Mentre, il calore ceduto Q_{pipes} si ottiene dall'Equazione (13), ipotizzando il valore del parametro $\%_p$, solitamente del 5%.

$$Q_{pipes} = \%_p \cdot (Q_{sl} + Q_{loss}) \quad (13)$$

Infine, la valutazione energetica è fornita dal valore dell'Energy Sustainable Index (ESI), derivante dal rapporto (Eq. 14) tra l'energia prodotta dalle prove di digestione anaerobica (Q_{pr}), assumendo un potere calorifico inferiore del metano di 9.94 kWh/m³, e Q_{dig} .

$$ESI = \frac{Q_{pr}}{Q_{dig}} \quad (14)$$

L'ESI si configura come un utile indicatore discriminante tra diversi processi applicati e, in particolare, un $ESI < 1$ denota una sostenibilità energetica non raggiunta per la tecnologia considerata nel suo presente stato di condizioni lavorative (Gomez-Camacho and Ruggeri, 2019).

4 Risultati

Le configurazioni di digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) pretrattata sono il risultato di un Design Of Experiment (DOE) condotto secondo il modello a stella a doppio centro. I parametri considerati nel DOE sono: temperatura e tempo di trattamento, rapporto substrato/inculo (S:I) e tempo di incubazione dell'inoculo.

I risultati ottenuti prevedono il calcolo di: produzione specifica di biogas teorica e sperimentale, composizione del biogas, definizione del tempo di latenza (lag phase), costante di disintegrazione (DR) del primo ordine mediante il modello di Angelidaki e l'indice di sostenibilità energetica (ESI).

In conclusione, si descrivono i risultati di maggiore interesse in termini di efficienza di processo.

4.1 Costanti di disintegrazione

La costante di disintegrazione (Disintegration Rate, DR) è stata calcolata per quantificare la percentuale di COD resa disponibile dall'azione dei pretrattamenti fisici sulla FORSU, rispetto alla quota presente nella FORSU tal quale (Figura 20). Per il pretrattamento meccanico (in verde) la DR è stata valutata per i tempi di trattamento di 15, 30 e 45 minuti, mentre per il pretrattamento termico (in blu) considerando la combinazione degli stessi tempi con le temperature di processo pari a 60°, 90° e 120° C. Per il pretrattamento di cavitazione e ultrasuoni, invece, si sono valutate le configurazioni ottimizzate al dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco (DSTF) e riportate in materiali e metodi.

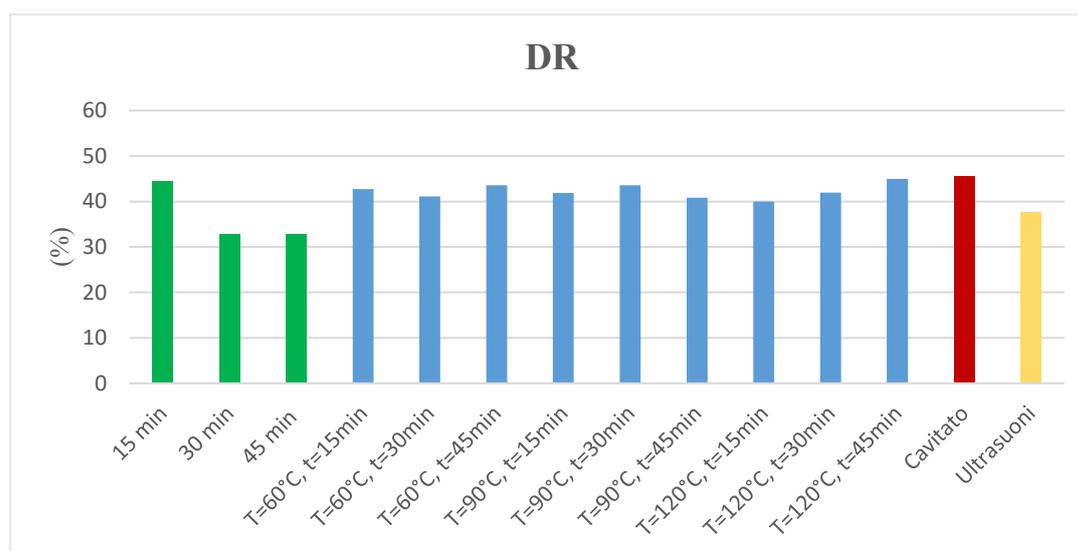


Figura 20 - Valori della costante di disintegrazione per i differenti pretrattamenti fisici studiati.

Si può osservare che, tra i pretrattamenti analizzati, il pretrattamento a ultrasuoni raggiunge la DR minore (37.59%). I risultati del pretrattamento meccanico evidenziano che i migliori benefici sulla DR

si ottengono per un tempo di trattamento di 15 minuti (44.43%), per poi decadere a poco più del 30% passando a 30 o 45 minuti.

Il pretrattamento termico mostra, invece, differenze di costante di disintegrazione non significative variando la combinazione di tempo e temperatura di trattamento. La percentuale minore (40.01%) si ha per 15 minuti di trattamento a 120° C, mentre la maggiore (44.97%) per 45 minuti di trattamento alla stessa temperatura. Tuttavia, il pretrattamento di cavitazione della FORSU si configura come il più performante tra tutti, raggiungendo il 45.51%.

In Tabella (11), si riporta la costante DR riguardante il contenuto di azoto e di carbonio, sotto forma di carbonio organico totale (TOC), nella matrice organica. Partendo, infatti, da una FORSU tal quale, con una concentrazione iniziale di 0.03 mg/L di N e di 99990 mg/L di TOC, si perviene a percentuali diverse applicando i vari pretrattamenti.

Per l'azoto totale, le DR più elevate hanno valori analoghi (70%) e derivano dalla configurazione con un tempo di trattamento pari a 15 min per il pretrattamento meccanico e dalle prove a 60° C con tempi di trattamento di 15 e 30 min per il termico. Queste tre medesime combinazioni risultano essere le più prestazionali anche considerando il carbonio totale, con valori di DR intorno al 50% che emergono rispetto a tutti gli altri.

Tali esiti hanno, inoltre, permesso di determinare il rapporto C/N, per controllare se effettivamente i pretrattamenti applicati consentano di raggiungere il range ottimale di C/N. L'intervallo di valori raccomandato è di 15-30/1 (Srisowmeya et al., 2020) ed è rispettato in tutte le configurazioni.

In particolare, i valori di C/N variano in un range tra 19.87 e 23.33, in cui il primo risultato è correlato al pretrattamento termico della FORSU per 15 min a 60° C, mentre il secondo al pretrattamento a ultrasuoni.

Tabella 11 - Costanti di disintegrazione per COD, azoto totale e carbonio dei vari pretrattamenti fisici della FORSU studiati.

Pretrattamenti	Configurazioni	COD (mg/L)	DR COD (%)	N _{tot}	DR N _{tot} (%)	TOC (mg/L)	DR TOC (%)	C/N
Trattamento meccanico	15 min	3610.0	44.43	0.10	30.00	199977.0	50.00	20.00
	30 min	2990.0	32.91	0.09	20.45	199957.0	49.99	22.72
	45 min	2986.0	32.82	0.09	18.60	199780.0	49.95	23.23
Trattamento termico	T=60°C, t=15min	3500.0	42.69	0.10	30.00	198721.0	49.68	19.87
	T=60°C, t=30min	3404.0	41.07	0.10	30.00	209841.0	52.35	20.98
	T=60°C, t=45min	3554.0	43.56	0.09	22.22	199678.0	49.92	22.19
	T=90°C, t=15min	3450.0	41.86	0.09	21.35	199833.0	49.96	22.45
	T=90°C, t=30min	3555.0	43.57	0.09	22.22	200055.0	50.02	22.23
	T=90°C, t=45min	3390.0	40.83	0.08	13.58	179359.0	44.25	22.14
	T=120°C, t=15min	3344.0	40.01	0.09	21.44	199769.0	49.95	22.42
	T=120°C, t=30min	3456.0	41.96	0.08	13.58	179999.0	44.45	22.22
	T=120°C, t=45min	3645.0	44.97	0.08	14.74	189967.0	47.36	23.14
Cavitato	Cavitato	3500.0	45.51	0.08	12.50	169964.0	41.17	21.25
Ultrasuoni	Ultrasuoni	3200.0	37.59	0.08	12.50	186665.0	46.43	23.33

4.2 Pretrattamento meccanico

Le prove di digestione anaerobica eseguite sulla FORSU pretrattata meccanicamente sono 54: 27 configurazioni eseguite con inculo WAS e 27 con inculo CAS.

In Figura (21) e (22) sono rappresentate le produzioni specifiche di biogas, in NL/kgsv, ottenute impiegando come inculo rispettivamente WAS e CAS.

I risultati evidenziano una produzione di biogas molto affine tra le due diverse configurazioni di inculo utilizzate, sia per quanto concerne i valori raggiunti, ma anche dal punto di vista delle fluttuazioni in base alla variazione dei parametri, quali il tempo di trattamento, il rapporto substrato/inculo e il tempo di incubazione dello stesso.

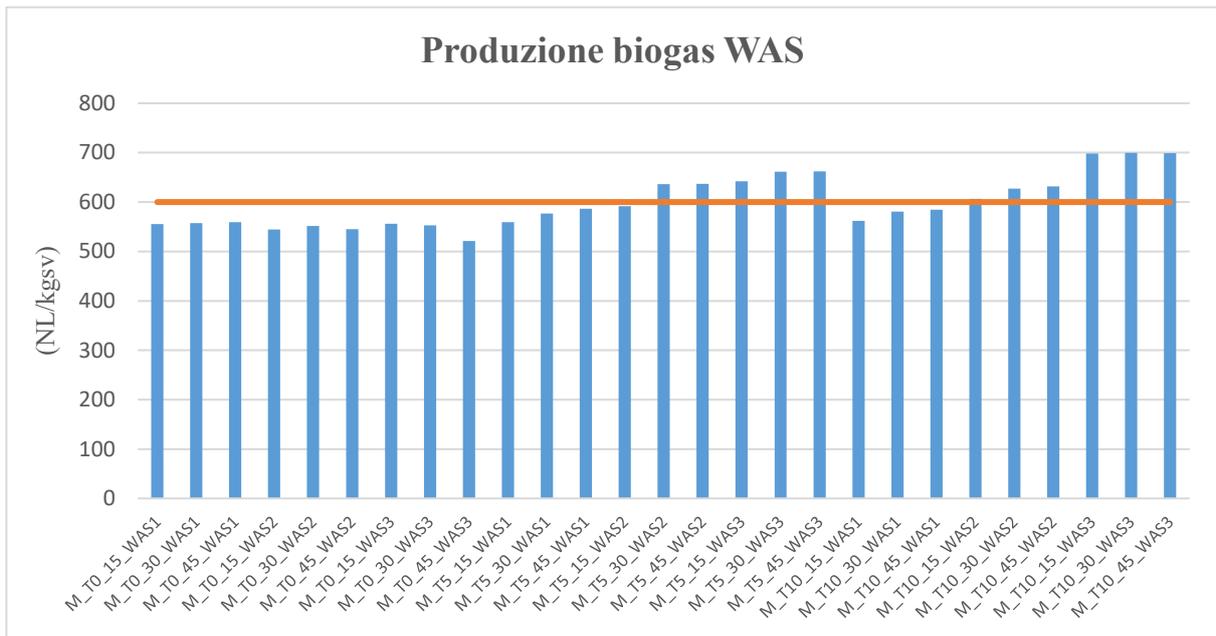


Figura 21 - Produzione di biogas delle prove con inoculo WAS e substrato sottoposto a pretrattamento meccanico.

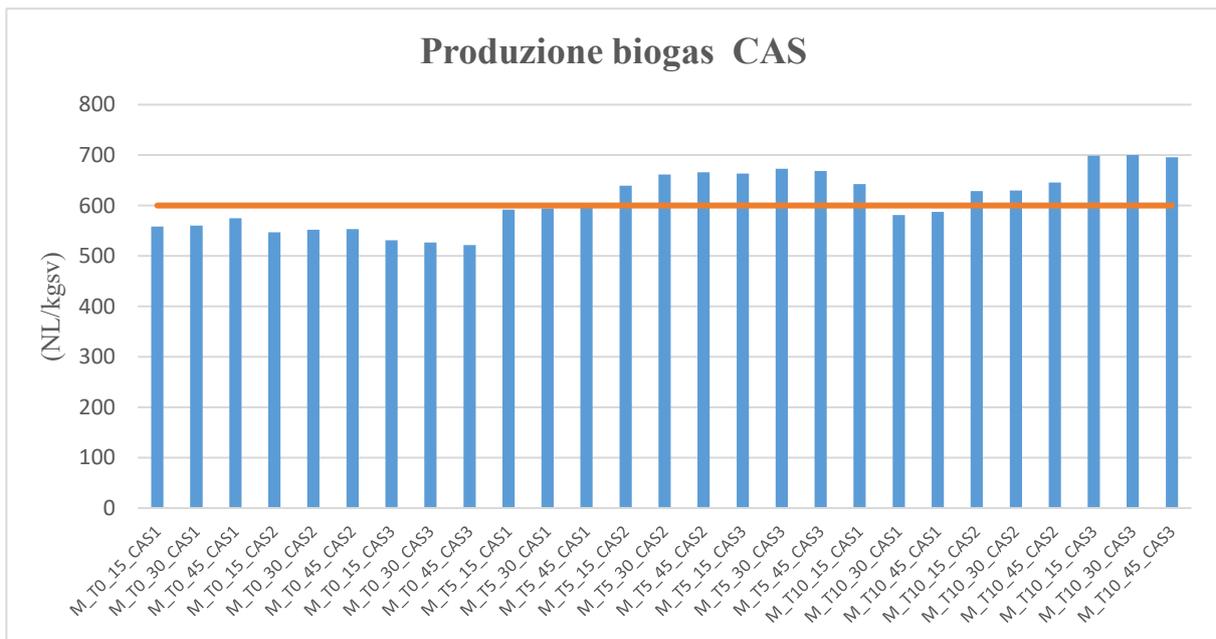


Figura 22 - Produzione di biogas delle prove con inoculo CAS e substrato sottoposto a pretrattamento meccanico.

Gli andamenti mostrano che per un inoculo non acclimatato non sussiste un trend di crescita analogo. Infatti, le produzioni oscillano non linearmente all'aumentare del tempo di pretrattamento e diminuiscono all'incrementare del rapporto S:I. Nel dettaglio, si osserva che il rapporto S:I pari a 1:2 (WAS1), risulta essere il più performante, con incrementi non influenti incrementando da 15 a 45 minuti di trattamento, poiché si passa da 555.32 a 559.64 NL/kgsv (Figura 21).

Al contrario, osservando le configurazioni con tempi di incubazione dell'inoculo di 5 (T5) e 10 giorni (T10), si può constatare che le produzioni specifiche di biogas aumentano incrementando il rapporto S:I, da 1:2 a 2:1. Inoltre, incrementando i tempi di pretrattamento da 15 a 30 min non si osservano differenze significative di produzioni di biogas. Si raggiungono quantità di biogas sempre più elevate aumentando il tempo di acclimatazione dell'inoculo da 5 a 10 giorni (Figura 23, 24 e 25).

Gli stessi andamenti e produzioni specifiche di biogas analoghe si riscontrano nei risultati ottenuti utilizzando l'inoculo CAS (Figura 26, 27 e 28). Difatti, analizzando le due diverse origini dell'inoculo, il livello più basso raggiunto coincide (521.48 NL/kgsv) e la migliore produzione specifica è praticamente equivalente (699.83 NL/kgsv con inoculo WAS e 699.84 NL/kgsv con CAS).

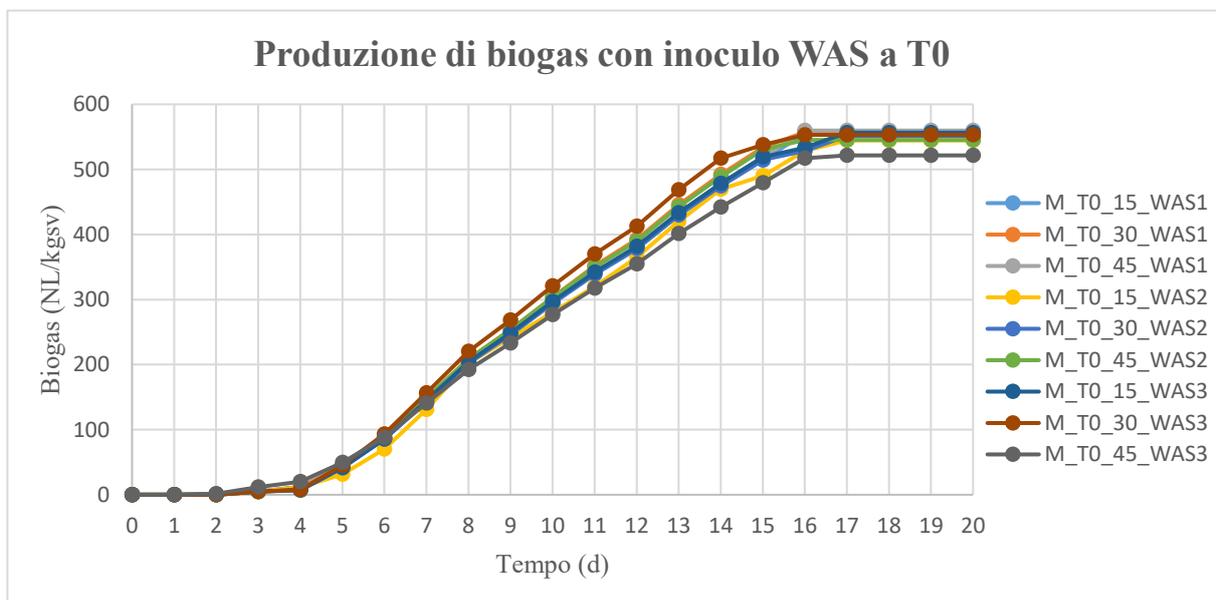


Figura 23 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS non acclimatato.

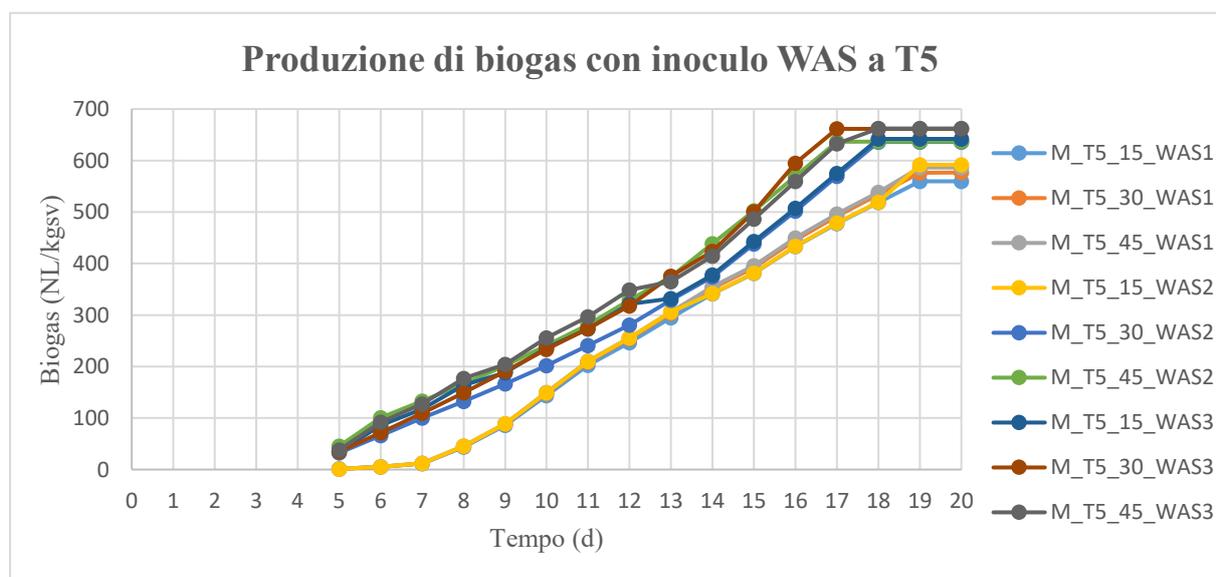


Figura 24 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni.

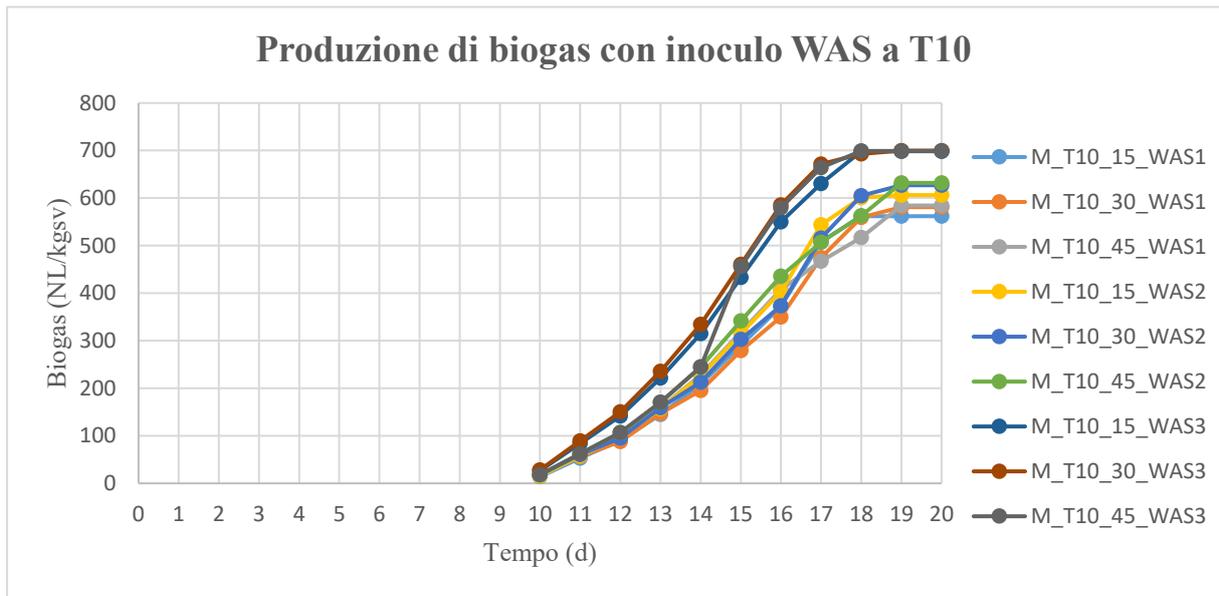


Figura 25 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni.

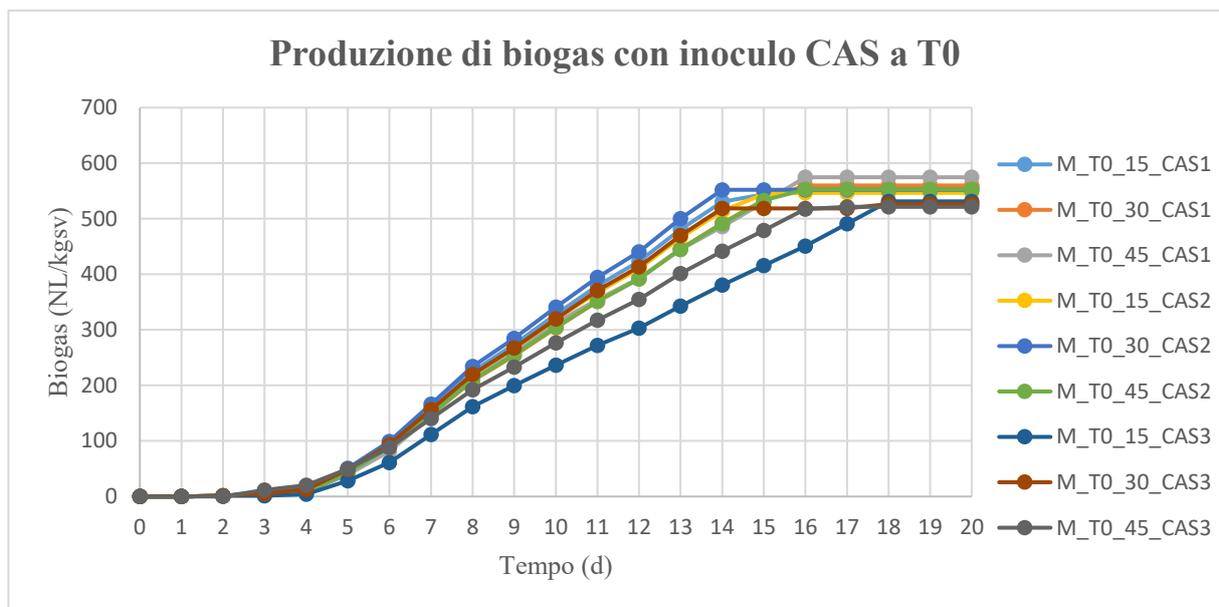


Figura 26 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS non acclimatato.

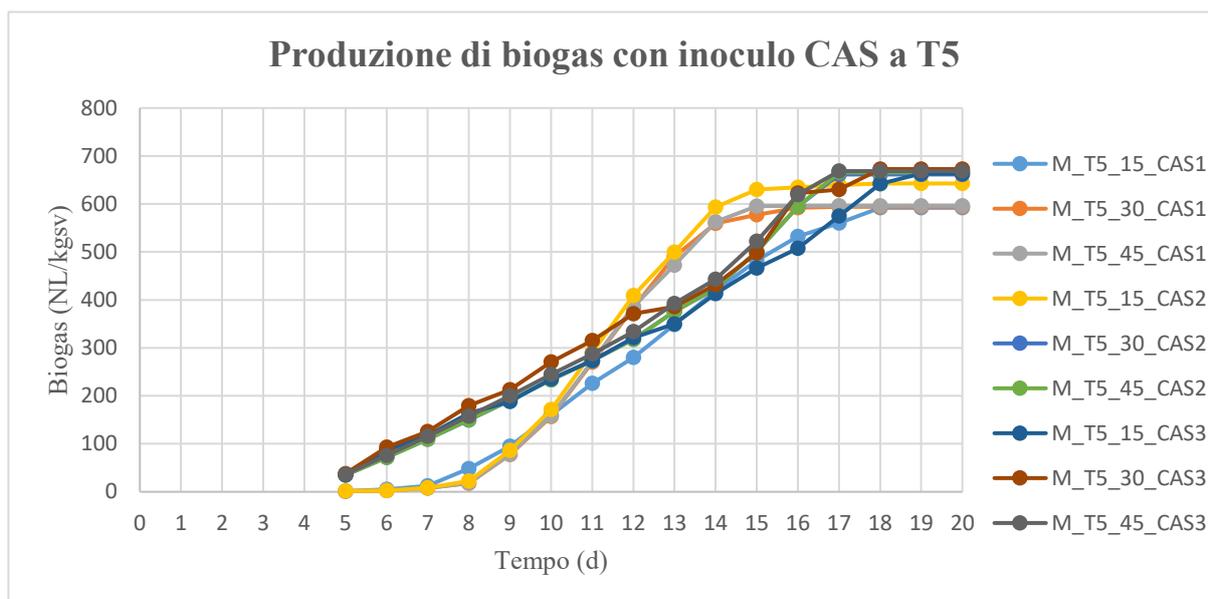


Figura 27 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni.

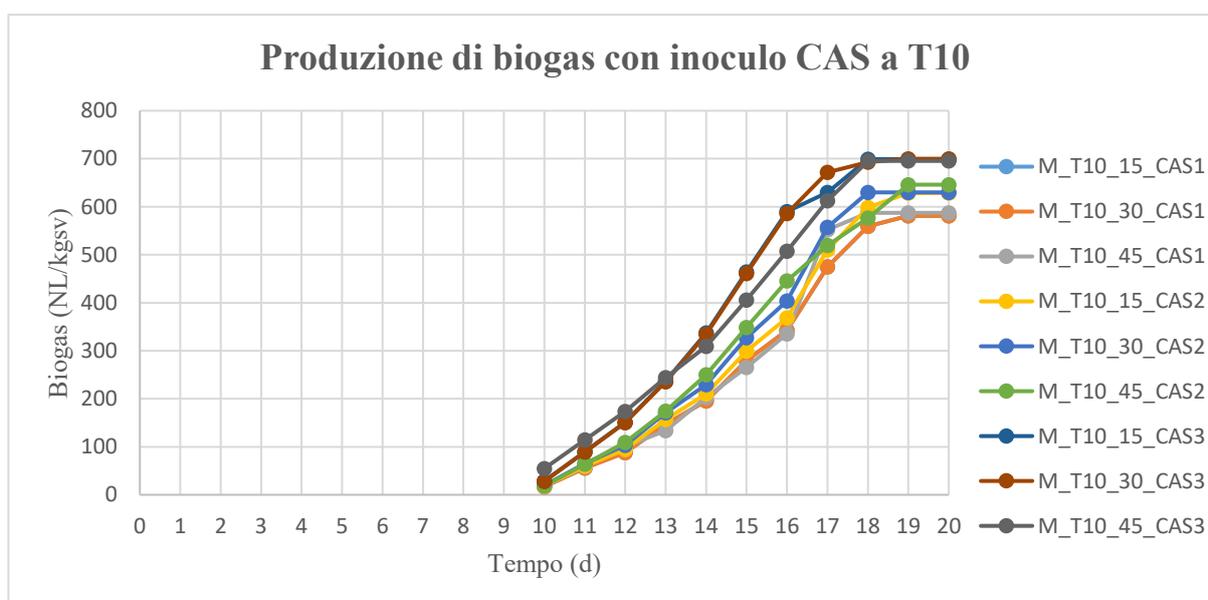


Figura 28 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni.

Uno studio condotto da Novarino e Zanetti (2012) ha dimostrato che un processo di digestione anaerobica alimentato con FORSU pretrattata meccanicamente e diluita con WAS, in condizioni di mesofilia e con una percentuale di TS del 10%, si è spinto sino al raggiungimento di una produzione specifica di biogas pari a 700 L/kgsv. In accordo con questo risultato da letteratura, si è scelto di approfondire l'analisi delle migliori configurazioni in termini di resa di biogas, selezionando quelle che riportano un valore superiore a 600 NL/kgsv, come rappresentato in Figura (21) e (22). A tal fine, si sono riportati in Tabella (12) e (13) i risultati delle configurazioni più performanti utilizzando gli inoculi WAS e CAS, che risultano essere rispettivamente 11 e 14.

Tabella 12 - Configurazioni con inoculo WAS e produzioni superiori o prossime a 600 NL/kgsv.

Configurazioni	Biogas (NL/kgsv)	Lag phase (d)	Tempo di processo (d)	kd(1/d)	ESI (-)
M_T5_30_WAS2	636.01	0	14	0.039	1.37
M_T5_45_WAS2	636.78	0	13	0.049	1.03
M_T5_15_WAS3	641.96	0	14	0.048	1.93
M_T5_30_WAS3	661.49	0	13	0.039	1.74
M_T5_45_WAS3	662.11	0	14	0.052	1.26
M_T10_15_WAS2	606.36	0	9	0.028	1.45
M_T10_30_WAS2	627.08	0	9	0.025	1.38
M_T10_45_WAS2	632.02	0	9	0.054	1.06
M_T10_15_WAS3	698.51	0	8	0.054	1.71
M_T10_30_WAS3	699.83	0	9	0.028	1.61
M_T10_45_WAS3	699.13	0	8	0.170	1.33

Tabella 13 - Configurazioni con inoculo WAS e produzioni superiori o prossime a 600 NL/kgsv.

Configurazioni	Biogas (NL/kgsv)	Lag phase (d)	Tempo di processo (d)	kd(1/d)	ESI (-)
M_T5_45_CAS1	596.06	0	11	0.055	0.80
M_T5_15_CAS2	639.03	0	13	0.312	1.59
M_T5_30_CAS2	661.49	0	12	0.039	1.53
M_T5_45_CAS2	665.68	0	12	0.039	1.12
M_T5_15_CAS3	663.33	0	14	0.044	1.65
M_T5_30_CAS3	672.69	0	13	0.055	1.58
M_T5_45_CAS3	668.44	0	12	0.041	1.25
M_T10_15_CAS1	642.52	0	7	0.287	1.18
M_T10_15_CAS2	628.51	0	9	0.024	1.47
M_T10_30_CAS2	629.93	0	8	0.028	1.28
M_T10_45_CAS2	645.96	0	9	0.053	1.06
M_T10_15_CAS3	699.17	0	8	0.059	1.64
M_T10_30_CAS3	699.84	0	9	0.028	1.75
M_T10_45_CAS3	695.46	0	8	0.027	1.34

In Tabella (12) e (13) vengono riportati i tempi di digestione anaerobica senza considerare i tempi di incubazione dell'inoculo. Le prove di digestione anaerobica eseguite con inoculo acclimatato a 5 (T5) e 10 giorni (T10) hanno il tempo di latenza (lag phase) nulla. Il tempo di processo diminuisce all'incrementare del tempo di acclimatazione dell'inoculo.

In particolare, le configurazioni di digestione anaerobica eseguite con un tempo di acclimatazione dell'inoculo pari a 5 giorni evidenziano una non più significativa formazione di biogas in un intervallo di compreso tra 11-14 giorni, sia adottando l'inoculo WAS che il CAS, mentre impiegano un tempo di 8- 9 giorni per configurazioni con inoculo acclimatato per 10 giorni.

Si sottolinea, pertanto, il beneficio che l'aumento del tempo di acclimatazione dell'inoculo da 5 a 10 giorni in termini di produzione specifica di biogas (NL/kgsv) e tempo di processo. Tale vantaggio si esplica anche nelle produzioni medie di biogas al giorno, con quantità che, per alcune configurazioni di digestioni anaerobiche con inoculo WAS o CAS acclimatato per 10 giorni, superano i 600 NL/d.

L'applicazione della cinetica del primo ordine di Angelidaki ha permesso di calcolare i valori della costante di disintegrazione k_d . La costante di disintegrazione cresce aumentando il tempo di trattamento da 15 a 45 min per ciascuna combinazione scelta di tempo di incubazione dell'inoculo e di rapporto S:I, raggiungendo valori di 0.17 con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni, rapporto S:I = 2:1 e trattata per 45 min, e di 0.312 con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni, rapporto S:I = 1:2 e tempo di trattamento 45 min. L'unica eccezione è rappresentata dall'inoculo CAS acclimatato per 10 giorni con rapporto S:I = 2:1, in cui, incrementando il tempo di trattamento, si nota un decremento lineare dei valori di k_d . Cinetiche di disintegrazioni del primo ordine minori dimostrano una più elevata velocità di degradazione della sostanza organica.

E' importante sottolineare che le configurazioni di digestione anaerobica che raggiungono le maggiori produzioni specifiche di biogas sono quelle che hanno inoculo acclimatato con rapporto S:I maggiore (1:1 e 2:1).

Per completare lo studio si è eseguita l'analisi energetica attraverso l'Indice di Sostenibilità energetica (ESI), per valutare la sostenibilità del processo di digestione anaerobica. Si può osservare come la quasi totalità delle migliori configurazioni considerate riporti valori superiori all'unità, il che si traduce in una generale convenienza di applicazione del pretrattamento. Il picco raggiunto è di 1.93, utilizzando un pretrattamento della FORSU di 15 min, con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni e rapporto S:I = 2:1. Considerando l'inoculo CAS, invece, il valore massimo è di 1.75, per la prova utilizzando un pretrattamento della FORSU di 30 min, con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I = 2:1.

In Figura (29) e (30), si rappresentano i valori dell'ESI rispettivamente per tutte le configurazioni con inoculo WAS e CAS studiate. Contrariamente a quanto esposto per la produzione di biogas, si osserva che la sostenibilità energetica di processo tende a decadere incrementando il tempo di trattamento da 15 a 45 min. Si può dedurre che le più alte produzioni specifiche di biogas, raggiunte per un tempo di trattamento maggiore, non siano in grado di compensare vantaggiosamente l'energia impiegata per il pretrattamento stesso. Si evidenzia, quindi, che non necessariamente la produzione specifica di biogas maggiore corrisponda a ESI più elevati. A riprova di questa affermazione, le configurazioni con inoculo non acclimatato, rapporto S:I di 1:1 e 2:1 e tempi di trattamenti di 15 e 30 min hanno raggiunto produzioni specifiche di biogas minori, ma sono contraddistinte da un ESI superiore ad 1. Ciò è dovuto all'energia richiesta per trattare l'inoculo (per acclimatarlo a 5 e 10 giorni) e per trattare volumi di FORSU maggiori incrementando il rapporto S:I.

Un'ulteriore considerazione riguarda l'influenza del rapporto S:I., ovvero si può constatare che, a parità di tempo di trattamento (15, 30 o 45 min) e tempo di incubazione dell'inoculo (0, 5 o 10 giorni), la sostenibilità energetica aumenta incrementando il rapporto S:I da 1:2 a 2:1 (da WAS1 a WAS3). Si può dedurre, perciò, che sussiste una diretta proporzionalità tra ESI e rapporto S:I e una proporzionalità inversa tra ESI e tempi di trattamento.

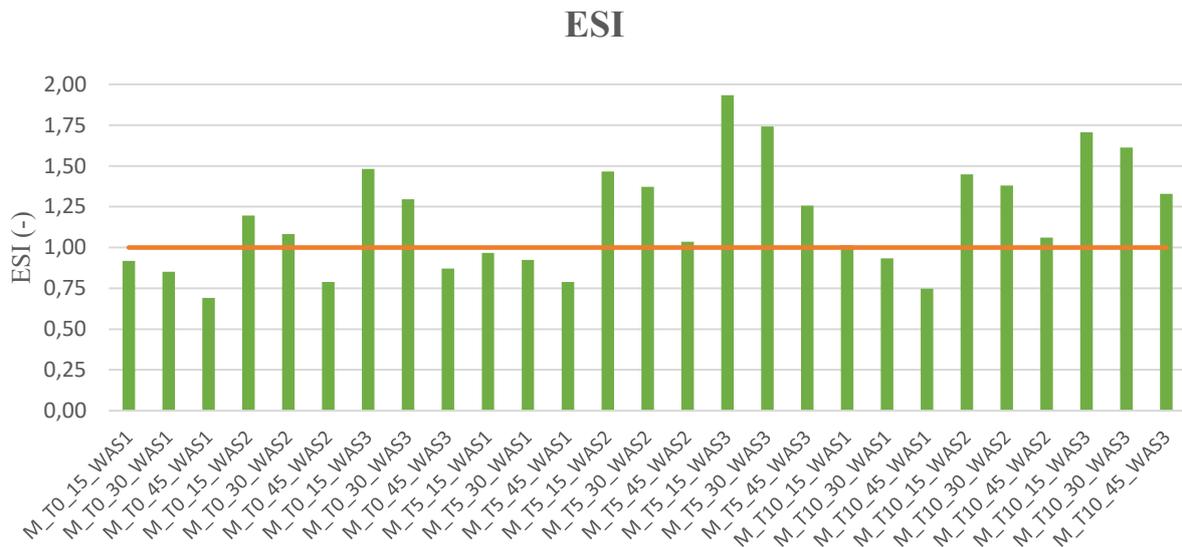


Figura 29 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata meccanicamente e inoculo WAS.

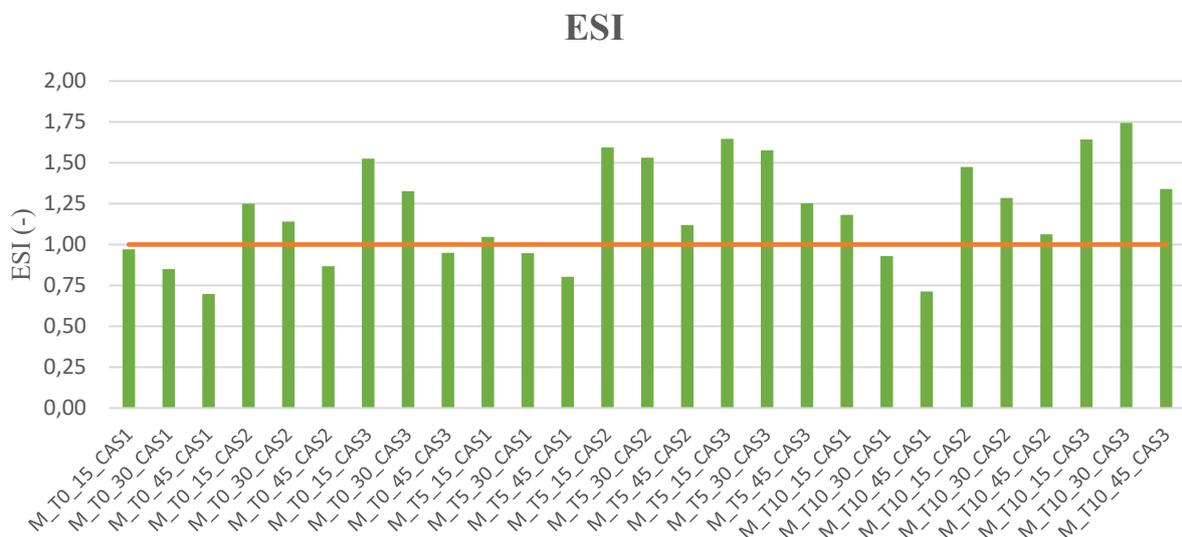


Figura 30 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata meccanicamente e inoculo CAS.

Nell'analisi effettuata attraverso il modello di Gompertz modificato per le configurazioni con FORSU pretrattata meccanicamente, le rese teoriche attese di produzione di biogas sono risultate simili a quelle ottenute sperimentalmente, così come per la lag-phase.

Infine, si procede con un'analisi qualitativa del biogas ottenuto, andando a valutare le componenti e le percentuali presenti nel prodotto finale della digestione anaerobica. In Figura (31) e (32) si mostra, come atteso, che il costituente predominante risulta essere il metano, seguito da biossido di carbonio e da tracce minori di altri composti raggruppati in un'unica quantità (balance).

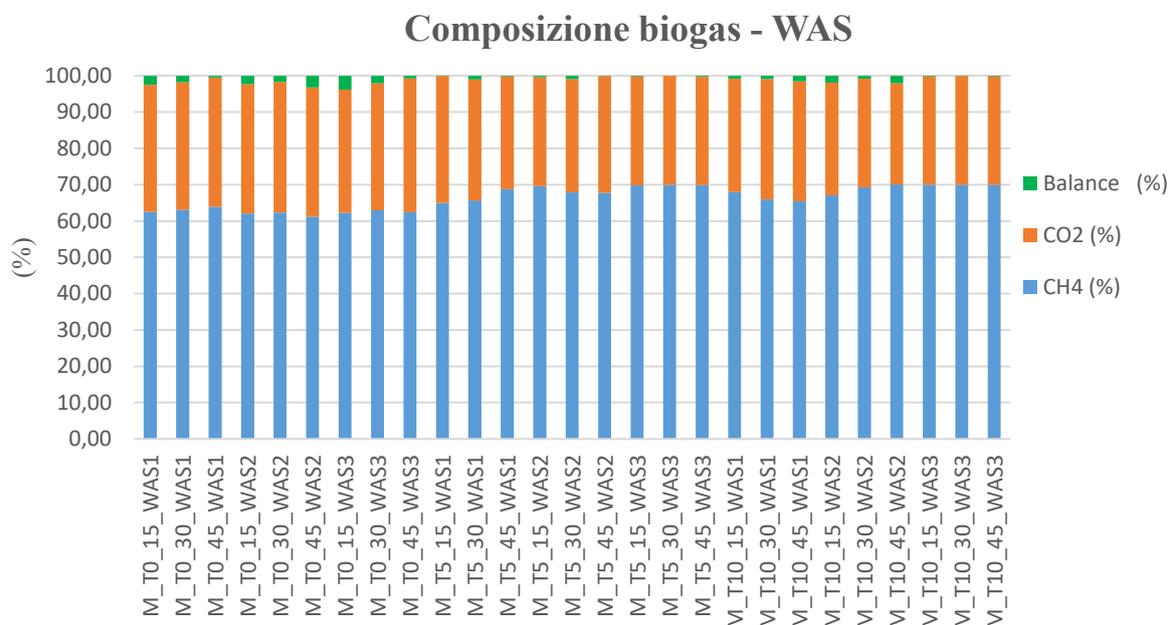


Figura 31 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata meccanicamente con inoculo WAS.

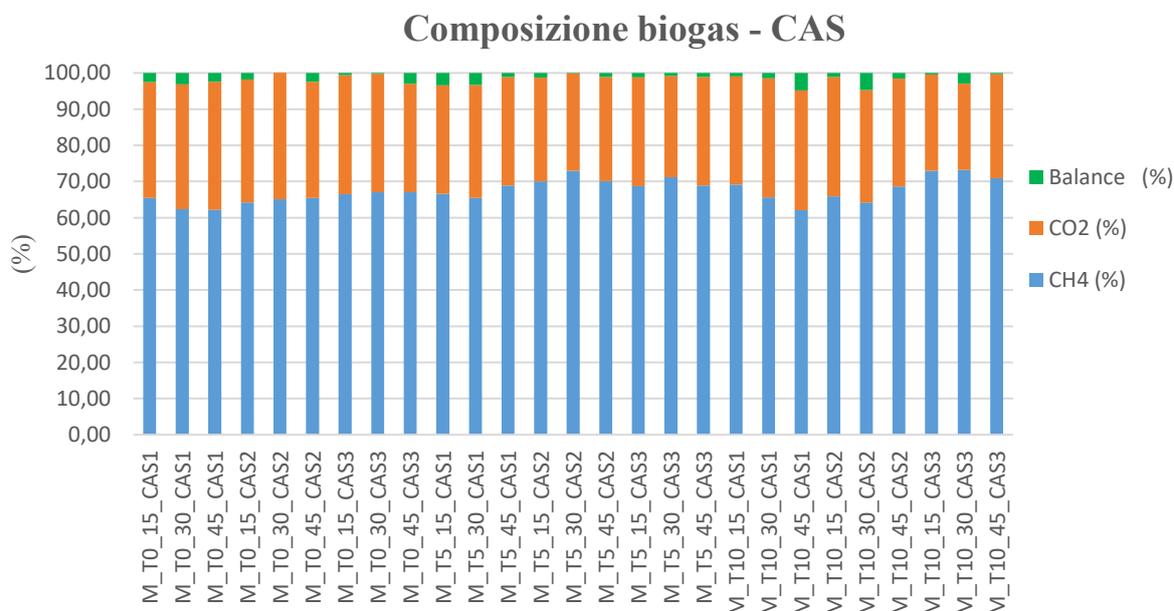


Figura 32 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata meccanicamente con inoculo CAS.

Gli andamenti manifestano chiaramente, sia con la presenza di inoculo WAS che di CAS, una formazione di metano, conforme ai valori medi ritrovati in letteratura del 55-75% (Rahman et al., 2018), se si utilizza un inoculo non acclimatato (0 giorni). Impiegando, invece, un inoculo acclimatato per 5 o 10 giorni, si osservano più elevate quantità di metano generate, talune prossime alla soglia del 75%. Tali risultati assumono importanza paragonandoli allo studio condotto da Mönch-Tegeder et al. (2014), dove pretrattando meccanicamente degli scarti agro-zootecnici si è raggiunta una percentuale di CH₄ del 54%.

In particolare, il CH₄ rilevato assume valori che variano in un intervallo definito da un minimo del 61.20%, assunto dalla configurazione con inoculo non acclimatato, rapporto S:I = 1:1 e tempo di trattamento di 45 min (*M_T0_45_WAS2*), ad un massimo del 70.09%, ottenuto dalla stessa configurazione ma con inoculo acclimatato per 10 giorni (*M_T10_45_WAS2*), per le prove di laboratorio con inoculo WAS. Si passa da 62.10%, prodotto dalla configurazione con inoculo acclimatato per 10 giorni, rapporto S:I = 1:2 e tempo di trattamento di 45 min (*M_T10_45_CAS1*), a 73.22%, connesso al campione con lo stesso tempo di acclimatazione dell'inoculo ma con un rapporto S:I pari a 2:1 e un tempo di trattamento di 30 min (*M_T10_30_CAS3*), per le prove impostate con inoculo CAS. Quest'ultime mostrano dunque un leggero incremento della presenza di metano e quindi di purezza del biogas, rispetto alle prove con inoculo WAS. Riguardo l'influenza del tempo di pretrattamento della FORSU, invece, le produzioni di metano fluttuano non linearmente andando dai 15 ai 45 minuti di pretrattamento per ciascuna coppia di tempo di incubazione dell'inoculo e rapporto S:I analizzati.

4.3 Pretrattamento per cavitazione

Le prove di digestione anaerobica (Figura 33) eseguite sulla FORSU pretrattata mediante cavitazione sono 18: 9 configurazioni eseguite con inoculo WAS e 9 con inoculo CAS.

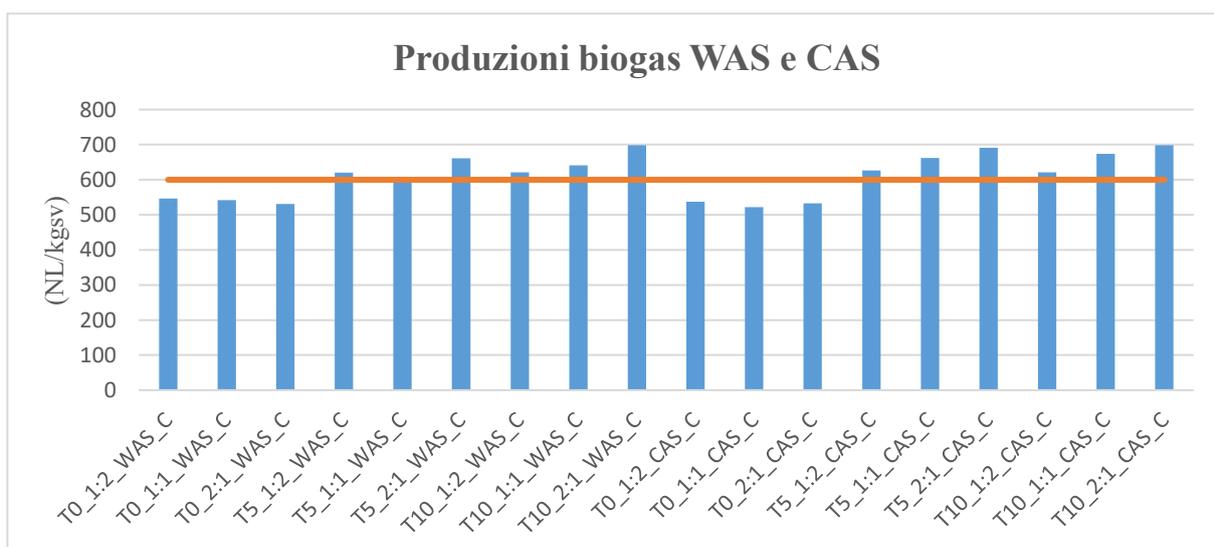


Figura 33 - Produzione di biogas delle prove con inoculi WAS e CAS e substrato sottoposto a cavitazione.

I 18 campioni (9 con inoculo WAS e 9 con CAS) mostrano un trend di crescita del tutto analogo a quello osservato per le prove con FORSU sottoposta a pretrattamento meccanico. Infatti, per le configurazioni caratterizzate da inoculo non acclimatato la produzione specifica di biogas tende a ridursi passando da un rapporto S:I di 1:2 a 2:1. Al contrario, la produzione specifica di biogas aumenta incrementando il parametro S:I per le entrambe le configurazioni con inoculo WAS e CAS aventi tempo di incubazione di 5 e 10 giorni.

Prestando attenzione, invece, alle quantità finali di biogas ottenute, si nota che la FORSU inoculata con WAS consente di raggiungere, per i tempi di incubazione dell'inoculo di 0, 5 e 10 giorni, valori assimilabili a quelli del pretrattamento meccanico. Questi valori corrispondono a quasi 547 NL/kgsv per la migliore prova a T0 e rapporto S:I = 1:2 (Figura 34), a poco più di 661 NL/kgsv per la più performante configurazione con T5 e rapporto S:I di 2:1 (Figura 35) e a circa 698 NL/kgsv per il campione più efficiente con inoculo acclimatato 10 giorni e rapporto S:I = 2:1 (Figura 36).

Si differenziano da questi risultati le produzioni specifiche di biogas dei volumi contenenti FORSU inoculata con CAS. In questo caso, la migliore prova di digestione anaerobica con inoculo non acclimatato (T0) raggiunge una produzione specifica di biogas pari a quasi 537 NL/kgsv (Figura 37), invece la prova di digestione anaerobica con inoculo acclimatato per 5 giorni (T5) raggiunge circa 691 NL/kgsv (Figura 38) e la prova di digestione anaerobica con inoculo acclimatato per 10 giorni (T10) e a valori prossimi a 698 NL/kgsv (Figura 39).

Si sottolinea, perciò, la quasi equivalenza dei valori massimi ottenuti dalle prove di digestione anaerobica con inoculo CAS incubato 5 e 10 giorni.

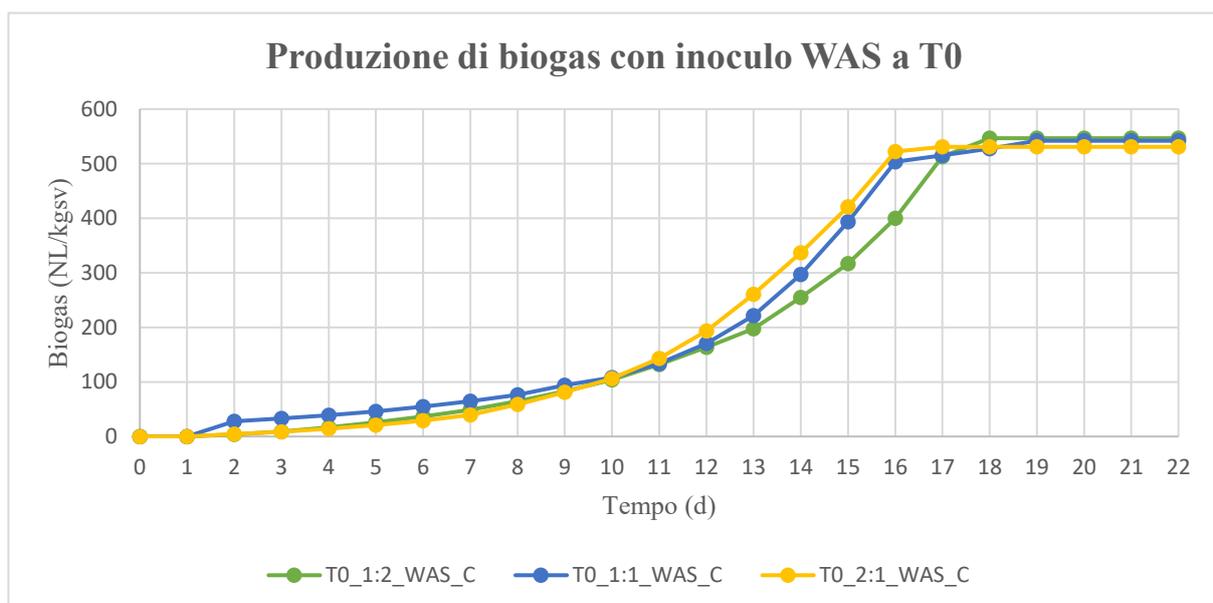


Figura 34 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS non acclimatato.

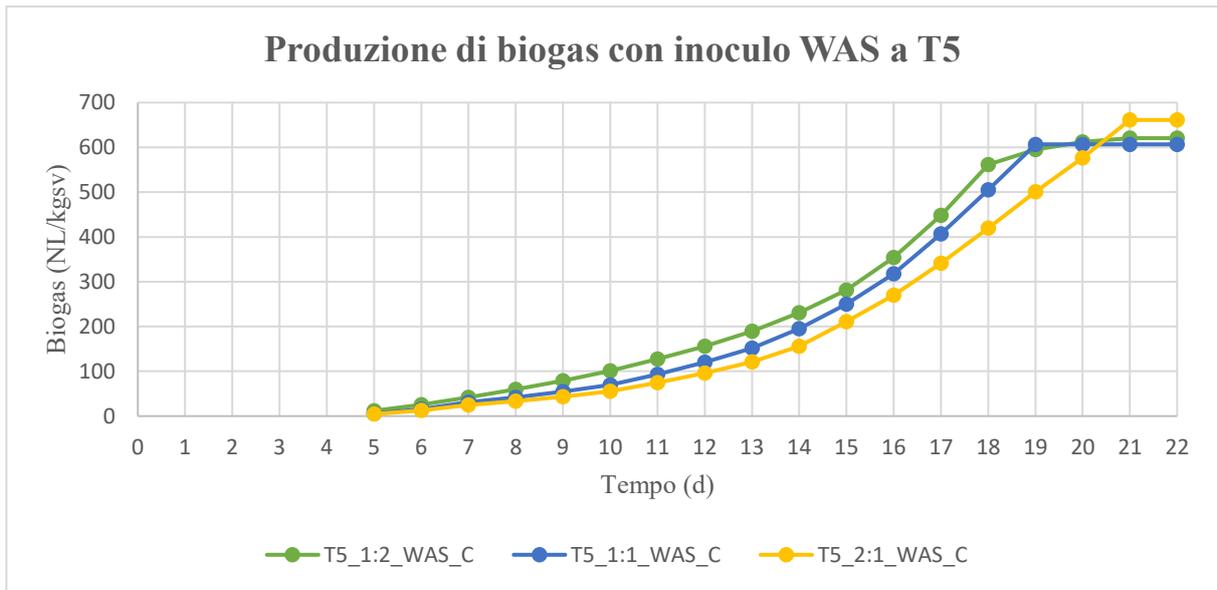


Figura 35 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni.

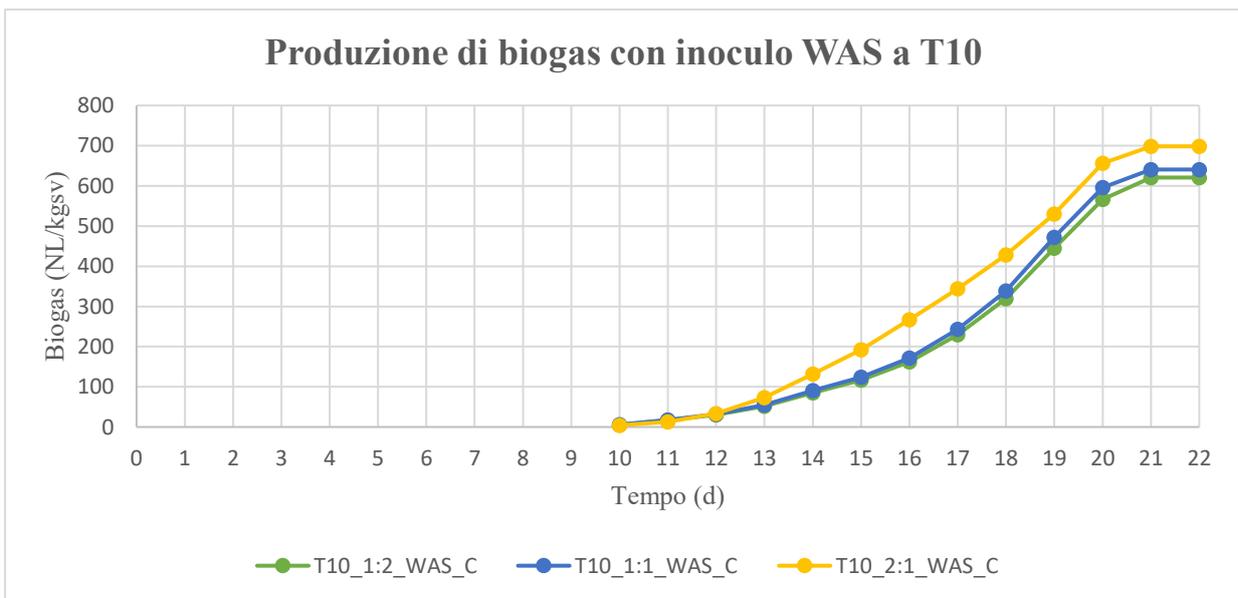


Figura 36 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni.

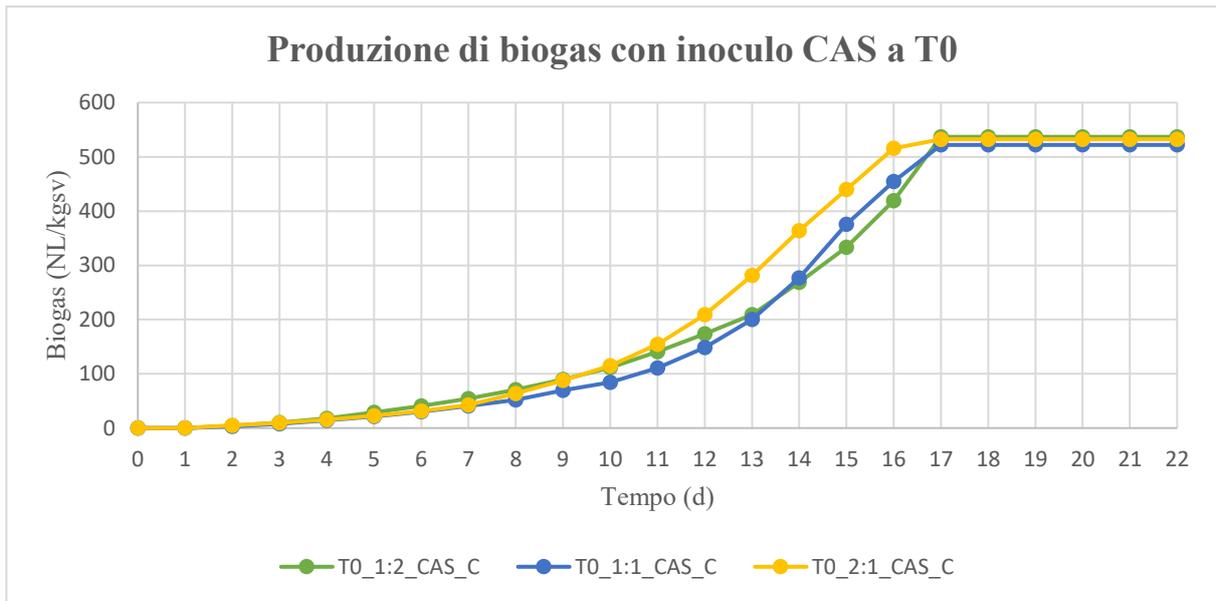


Figura 37 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS non acclimatato.

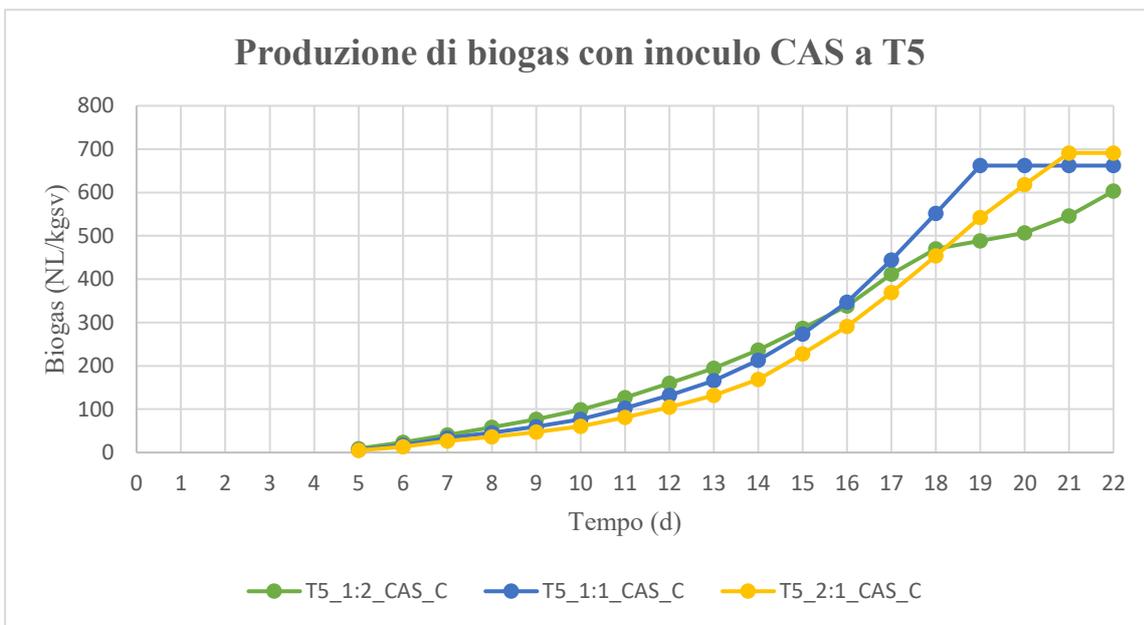


Figura 38 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni.

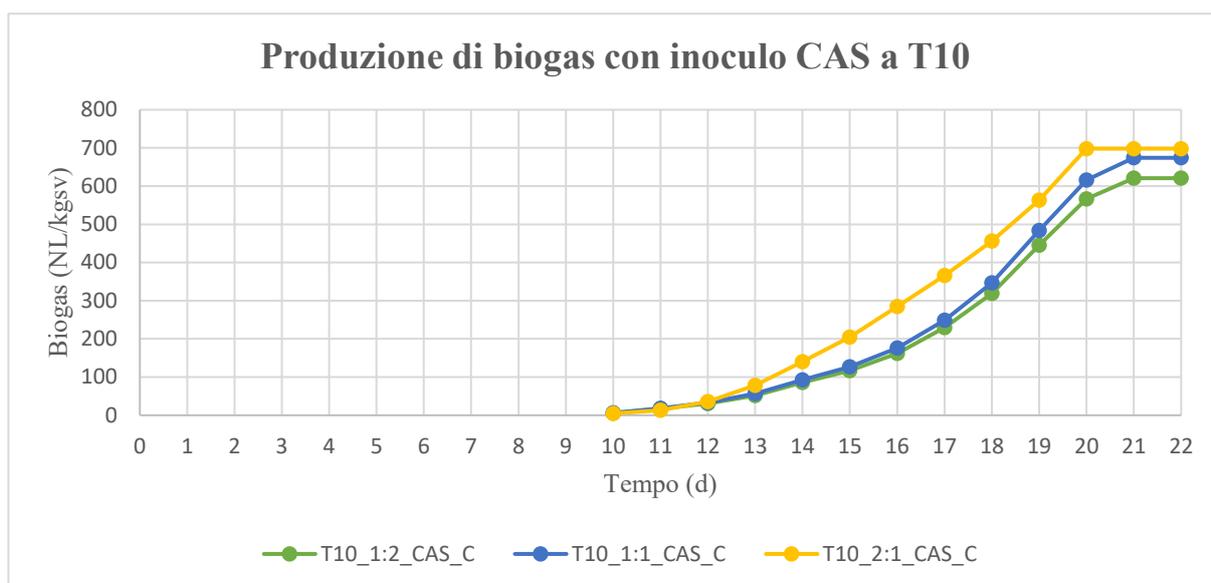


Figura 39 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni.

Studi in letteratura hanno dimostrato che l'applicazione di questo tipo di pretrattamento fisico per il trattamento di acque reflue oleose ha permesso di ottenere valori di produzioni di biogas che variano in un intervallo tra circa 300 e 1300 L/kgsv, (Habashi et al., 2016). Di conseguenza, anche in questo caso si è scelto di andare più nel dettaglio dei parametri esaminati per le configurazioni che hanno raggiunto una produzione specifica di biogas pari o superiore a 600 NL/kgsv (Figura). A tal fine, si riportano in Tabella (14) le 6 prove di digestione anaerobica con inoculo WAS e le 6 prove di digestione anaerobica con inoculo CAS acclimatato per 5 (T5) e 10 giorni (T10).

Tabella 14 - Configurazioni con le due tipologie di inoculi e produzioni superiori a 600 NL/kgsv.

Configurazioni	Biogas (NL/kgsv)	Lag phase (d)	Tempo di processo (d)	kd (1/d)	ESI (-)
T5_1:2_WAS_C	620.56	0	16	0.019	0.82
T5_1:1_WAS_C	606.77	0	15	0.010	0.98
T5_2:1_WAS_C	661.20	0	14	0.009	1.19
T10_1:2_WAS_C	620.75	0	11	0.008	0.82
T10_1:1_WAS_C	640.73	0	11	0.008	1.04
T10_2:1_WAS_C	698.35	0	11	0.022	1.27
T5_1:2_CAS_C	626.68	0	18	0.016	0.86
T5_1:1_CAS_C	661.96	1	16	0.010	1.09
T5_2:1_CAS_C	691.23	1	15	0.007	1.28
T10_1:2_CAS_C	620.75	0	10	0.008	0.83
T10_1:1_CAS_C	674.14	0	10	0.008	1.10
T10_2:1_CAS_C	698.17	0	10	0.024	1.29

Le prove di digestione anaerobica riportate in Tabella (14) evidenziano come la tempistica di processo sia nettamente superiore rispetto ai risultati raccolti applicando il pretrattamento meccanico. Difatti, sebbene il tempo di latenza sia nullo per quasi tutte le prove, i giorni richiesti al completamento delle reazioni sono 10-11 per le configurazioni con inoculo WAS e CAS acclimatato per 10 giorni, sino a giungere ai 14-16 necessari alle configurazioni con inoculo incubato per 5 giorni.

Le prove di digestione anaerobica con inoculi WAS e CAS acclimatati per 10 giorni e rapporto S:I = 2:1 (*T10_2:1_WAS_C* e *T10_2:1_CAS_C*), in particolare, non solo sono contraddistinte dalla più alta e quasi equivalente produzione specifica di biogas in NL/kgsv (circa 698), ma detengono il primato anche per quanto riguarda la produzione giornaliera in NL/d. Tuttavia, le costanti di disintegrazione più basse per le configurazioni con tempo di acclimatazione dell'inoculo di 10 giorni (T10) corrispondono a rapporti substrato/inoculo pari a 1:2 (0.008) e solo per i campioni con inoculo incubato 5 giorni a rapporti S:I di 2:1 (0.007-0.009). Inoltre, nelle prove di digestione anaerobica con inoculo acclimatato per 5 giorni, il valore della costante k_d diminuisce incrementando il rapporto S:I da 1:2 a 2:1, mentre si nota un trend opposto per inoculi WAS e CAS acclimatati per 10 giorni.

Analogamente a quanto riportato per il pretrattamento meccanico, si rileva l'assenza di prove con inoculo incubato 0 giorni dalle configurazioni più efficienti.

Per completare lo studio del pretrattamento di cavitazione si è calcolato l'indice di sostenibilità energetica (ESI) e si evidenzia che, in analogia con il pretrattamento meccanico, le configurazioni di digestione anaerobica con inoculo WAS e CAS mostrano un trend di crescita passando da un rapporto S:I di 1:2 a 2:1, a parità di tempo di acclimatazione dell'inoculo (Figura 40). Tale incremento corrisponde a un minimo di 0.15, per l'inoculo CAS non acclimatato, sino a raggiungere un innalzamento dei valori di ESI di 0.46, al variare di S:I per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni. Considerando, invece, le prove con lo stesso rapporto substrato/inoculo, si rileva un aumento dei valori al crescere del tempo di incubazione dell'inoculo da 0 a 10 giorni.

Contrariamente a quanto rinvenuto per il pretrattamento meccanico, i valori di ESI calcolati mostrano, in generale, una sostenibilità energetica di processo alquanto modesta, sempre inferiore a 1.30. Difatti, le configurazioni che superano la quota unitaria di ESI sono sette, sulle diciotto prove eseguite. Inoltre, i risultati raggiunti da ciascuna configurazione di digestione anaerobica sono molto simili considerando inoculo WAS o CAS e, per il primo, il picco raggiunto riguarda un inoculo WAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I = 2:1 (1.27), mentre, per il secondo, la stessa configurazione riporta un valore di 1.29.

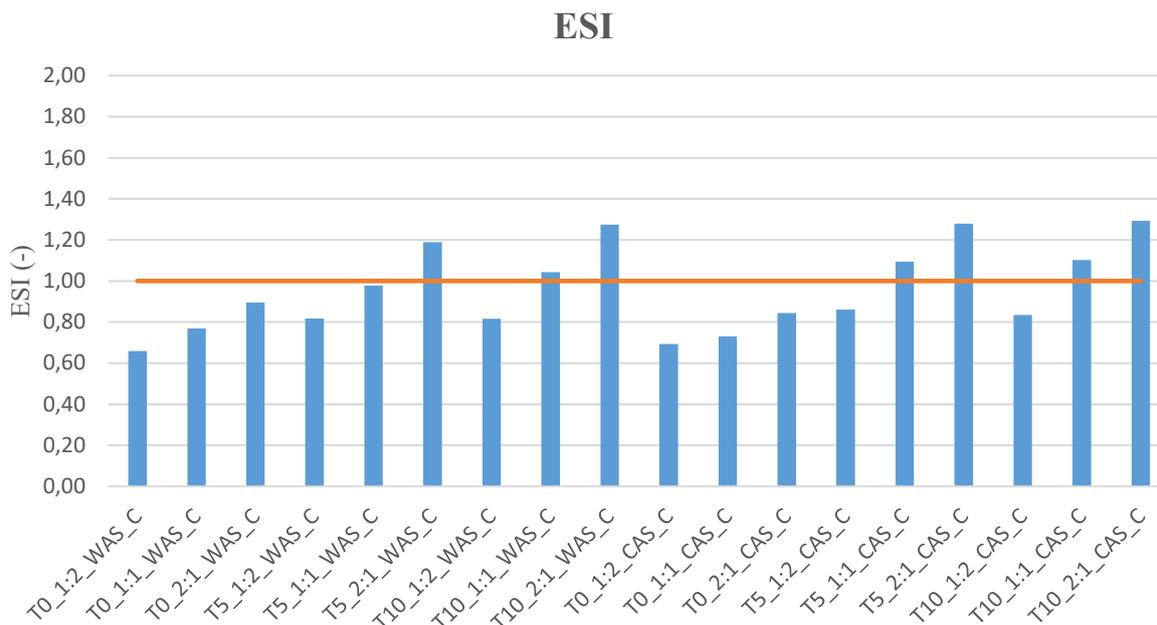


Figura 40 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata per cavitazione e inoculi WAS e CAS.

Il modello modificato di Gompertz per lo studio delle configurazioni con FORSU sottoposta a cavitazione, in termini di produzione specifica di biogas ottenibile e tempo di latenza previsto, ben si allinea e richiama la curva dei valori sperimentali.

In Figura (41) e (42) si mostra, in conclusione, la composizione qualitativa del biogas ottenuto. I trend denotano una non linearità della percentuale di metano presente nel biogas derivato dalle configurazioni con inoculo WAS o CAS non acclimatato, al variare del rapporto di S:I. Invece, si evidenzia una crescita di tale valore passando da rapporti S:I da 1:2 a 2:1 per le prove con tempo di incubazione dell'inoculo di 5 e 10 giorni, con una conseguente riduzione delle quantità di CO₂ e di balance. Comunemente ai risultati ricavati per il pretrattamento meccanico, anche per la cavitazione le percentuali maggiormente proficue per la generazione di metano si raggiungono utilizzando inoculi acclimatati per 5 o 10 giorni.

Analizzando le prove di digestione anaerobica della FORSU con inoculo WAS, la meno performante dal punto di vista di CH₄ prodotto corrisponde a WAS non acclimatato e rapporto S:I = 1:1 (T0_1:1_WAS_C), con il 60.97% di metano, mentre il livello più alto è stato conseguito da WAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I di 2:1 (T10_2:1_WAS_C), ed pari a 71.29%.

Considerando le prove di digestione anaerobiche della FORSU con inoculo CAS, la quantità minima di metano è rappresentata da 60.10%, raggiunta da un inoculo non acclimatato e rapporto S:I = 1:1 (T0_1:1_CAS_C), e quella con la maggior percentuale da 72.34%, ottenuta da CAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I di 2:1 (T10_2:1_CAS_C). Si nota, perciò, che anche cambiando origine dell'inoculo, le configurazioni a minore e maggiore produzione di metano hanno lo stesso S:I e per il medesimo tempo di incubazione dell'inoculo. Inoltre, la qualità di biogas rinvenuta è, seppure

leggermente inferiore, comunque elevata e paragonabile a quella registrata dall'utilizzo del pretrattamento meccanico della FORSU. Si sottolinea che nello studio di Lee and Han (2013), applicando il solo pretrattamento di cavitazione per la successiva digestione anaerobica di fango proveniente dal trattamento di acque reflue si è raggiunto una percentuale di CH₄ massima del 57%.

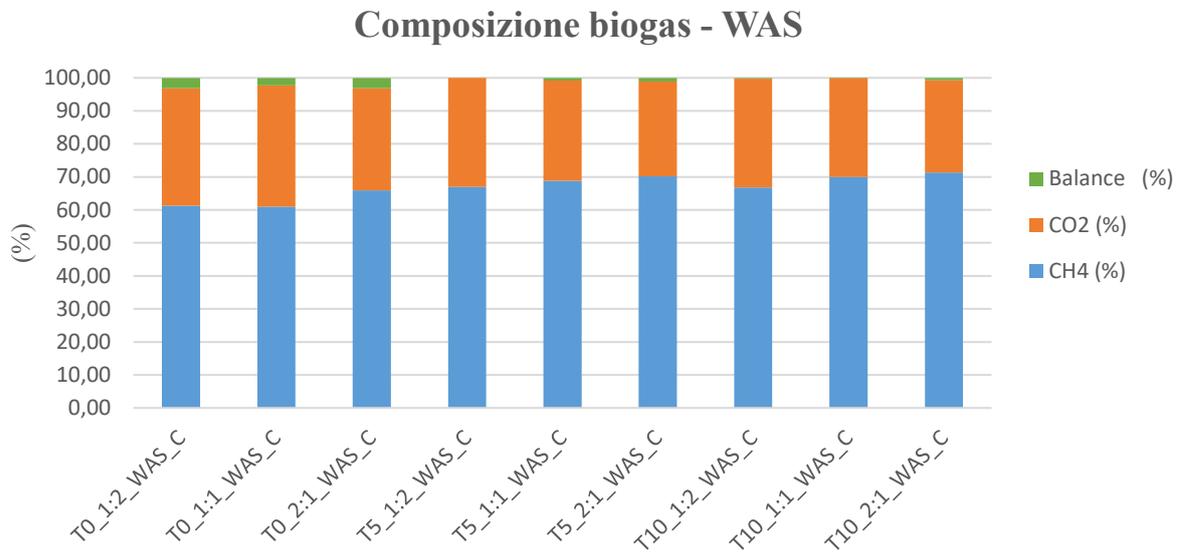


Figura 41 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata per cavitazione con inoculo WAS.

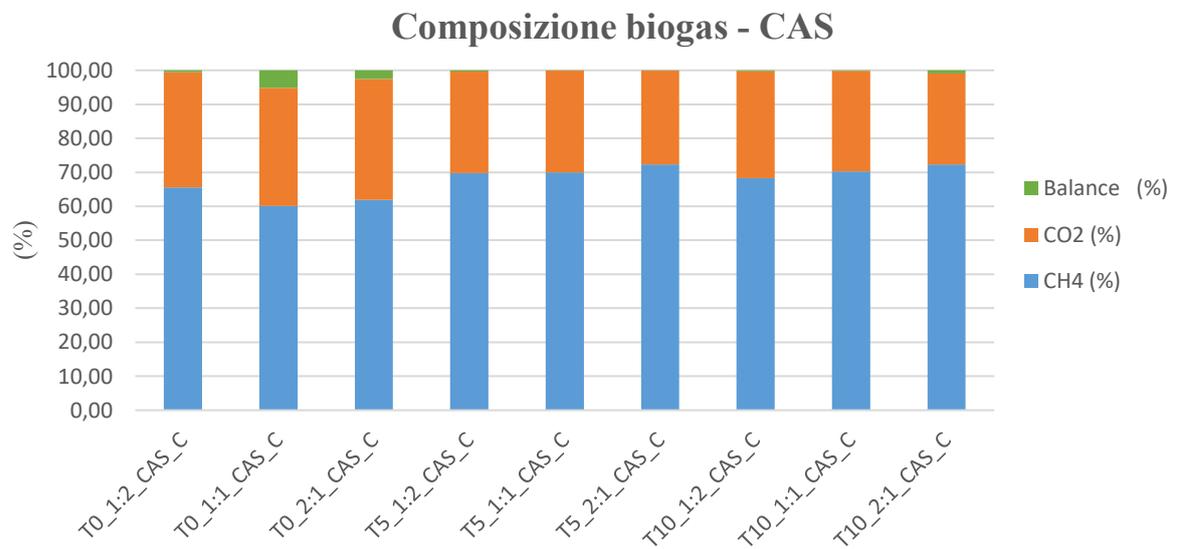


Figura 42 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata per cavitazione con inoculo CAS.

4.4 Pretrattamento a ultrasuoni

Le prove di digestione anaerobica (Figura 43) eseguite sulla FORSU pretrattata mediante ultrasuoni sono 18: 9 configurazioni eseguite con inoculo WAS e 9 con inoculo CAS.

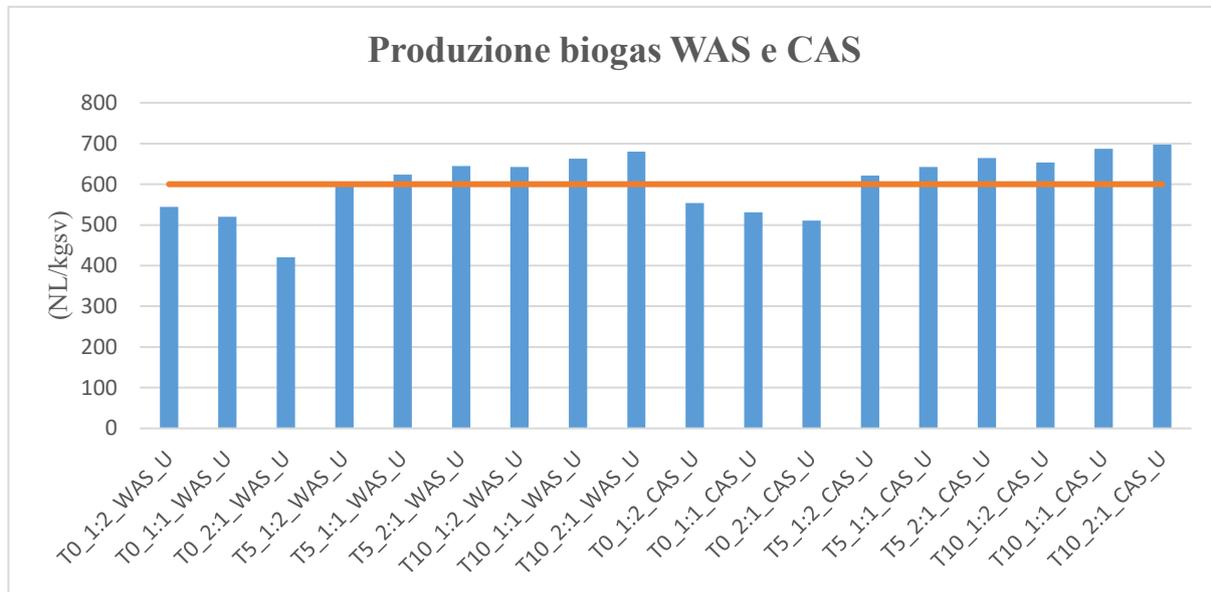


Figura 43 - Produzione di biogas delle prove con inoculi WAS e CAS e substrato sottoposto a ultrasuoni.

I trend mostrano degli andamenti delle produzioni di biogas simili a quelli visti per il pretrattamento meccanico. Per cui variando il rapporto S:I, si evidenzia una riduzione delle produzioni specifiche di biogas passando da 1:2 a 2:1 per le configurazioni con inoculo non acclimatato. Si ha, invece, una tendenza opposta per le configurazioni con inoculo incubato per 5 o 10 giorni, con incrementi della produzione specifica di biogas fino a circa 43 NL/kgsv, aumentando il rapporto S:I da 1:2 a 2:1.

Fissando il rapporto substrato/inoculo studiato e incrementando i tempi di acclimatazione degli inoculi da 0 a 10 giorni, ciò che si osserva è un aumento della produttività di biogas, fino a 260 NL/kgsv in più se si considera la configurazione con inoculo WAS e S:I = 2:1.

Considerare due origini di inoculo ha manifestato delle differenze, ma non significative, nella produzione specifica di biogas. Le configurazioni di digestione anaerobica con inoculo CAS hanno raggiunto delle produzioni specifiche di biogas massime simili a quelle ottenuta dalla digestione anaerobica della FORSU pretrattata per cavitazione, pari a: 553 NL/kgsv per inoculo non acclimatato (Figura 44), circa 664 NL/kgsv per CAS incubato per 5 giorni (Figura 45) e quasi 697 NL/kgsv per inoculo acclimatato per 10 giorni (Figura 46).

Le produzioni specifiche di biogas massime delle prove di digestione anaerobica svolte con l'inoculo WAS riprendono i risultati appena esposti, ma decrementati di circa il 3%: poco meno di 544 NL/kgsv di biogas per inoculo non acclimatato (Figura 47), circa 645 NL/kgsv per inoculo WAS-acclimatato per 5 giorni (Figura 48) e poco più di 680 NL/kgsv per inoculo acclimatato per 10 giorni (Figura 49).

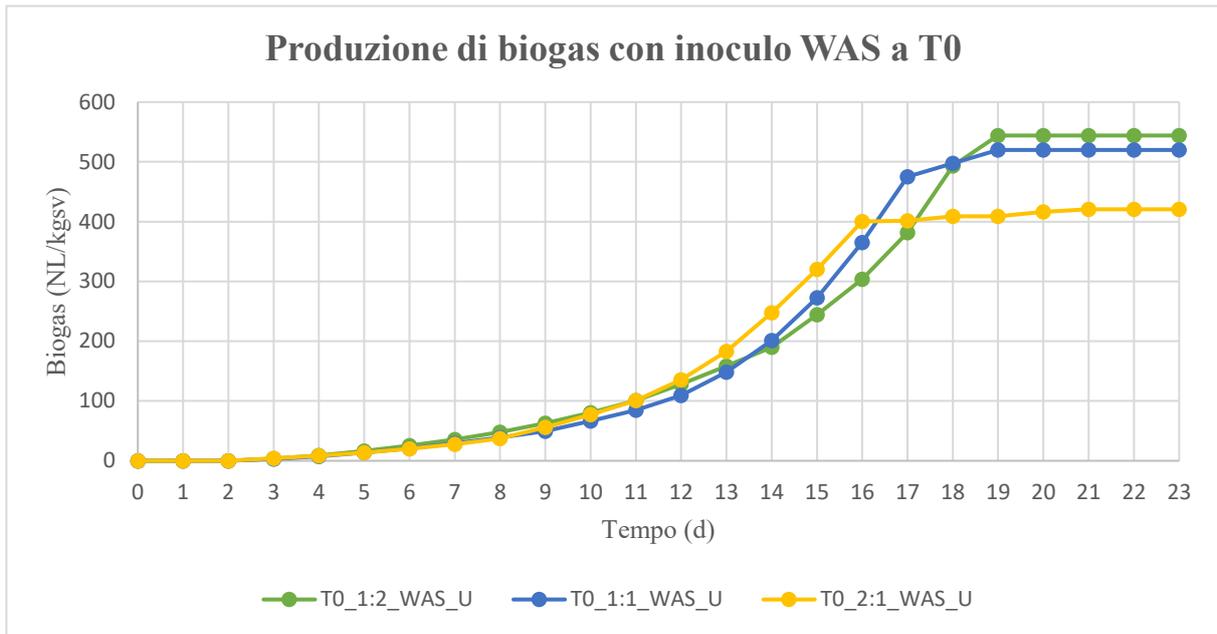


Figura 44 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS non acclimatato.

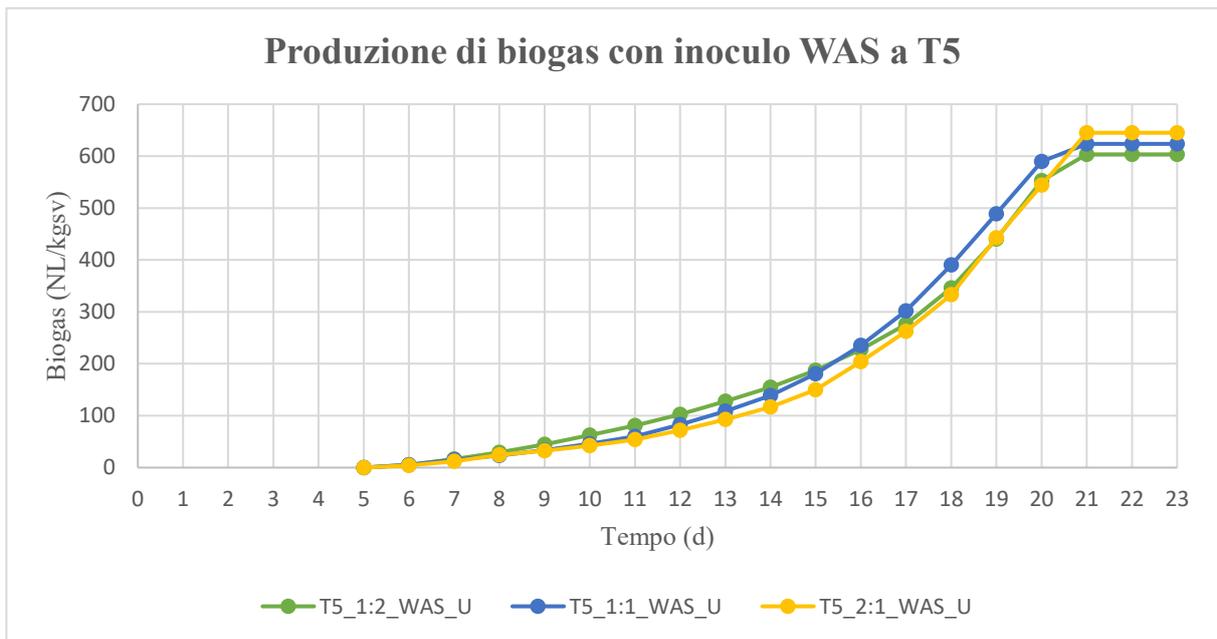


Figura 45 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni.

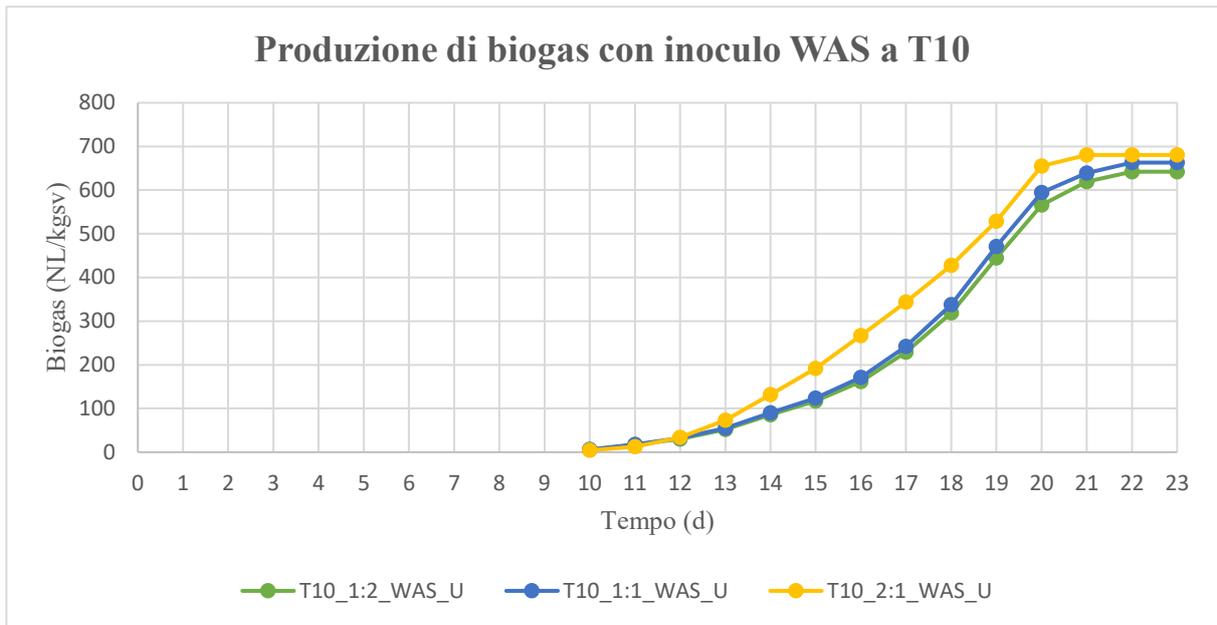


Figura 46 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni.

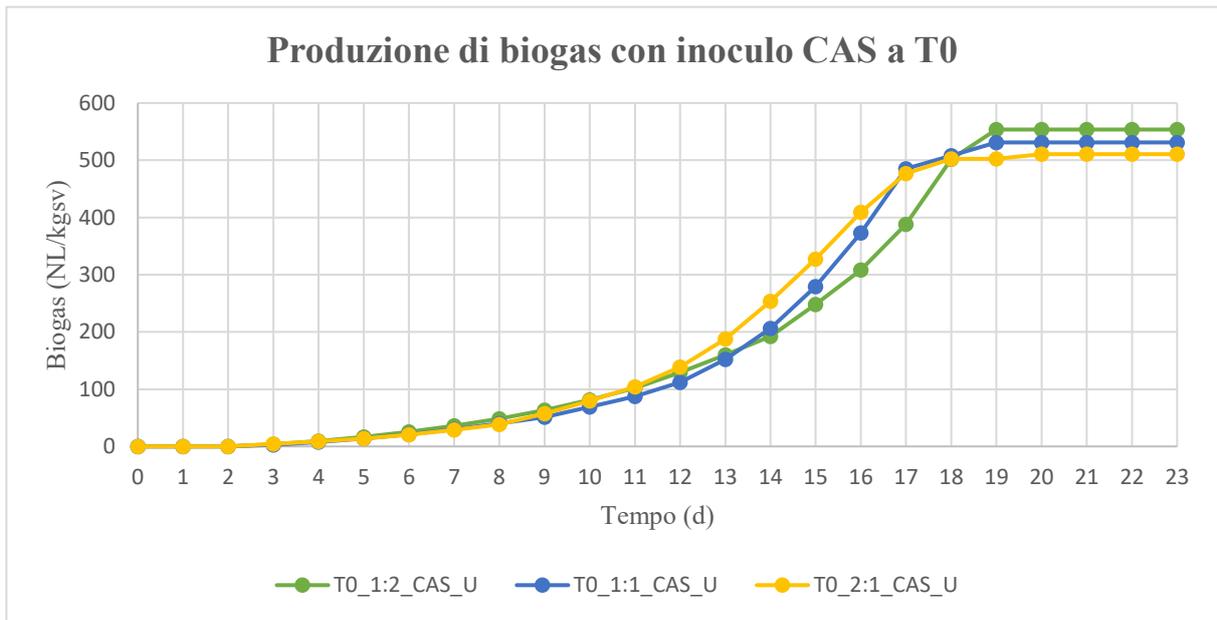


Figura 47 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS non acclimatato.

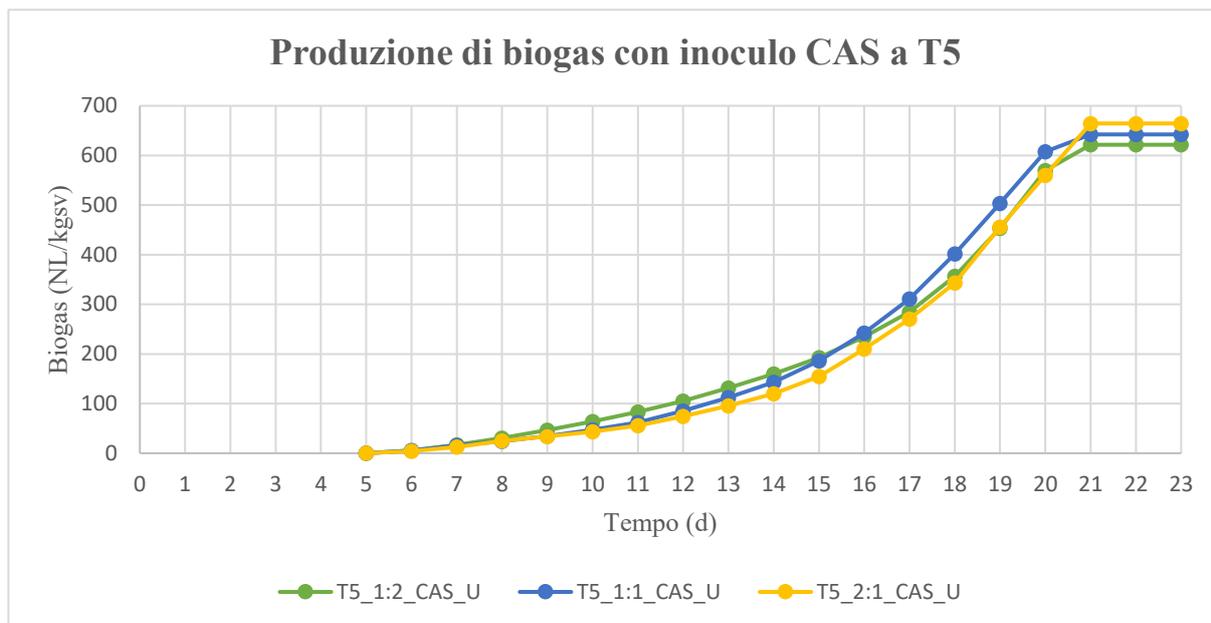


Figura 48 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni.

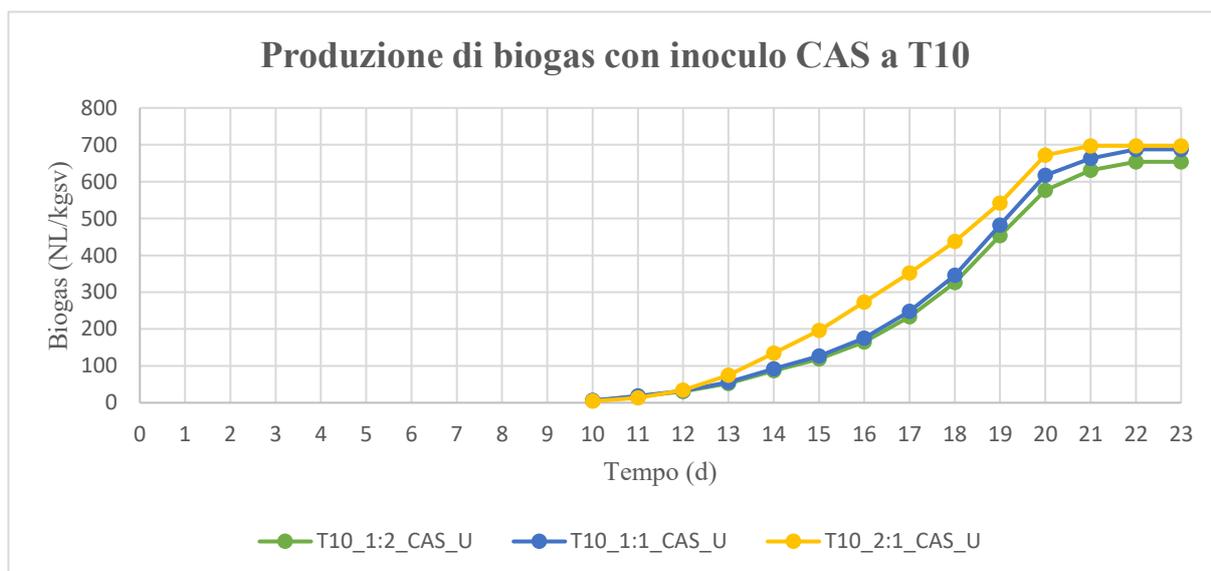


Figura 49 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni.

Lo studio di Atelge et al. (2020) ha mostrato che applicando questa tipologia di pretrattamento per la successiva digestione di WAS sono state ottenute produzioni di biogas dell'ordine di 510-670 L/kgsv. Considerando questi valori e per un confronto in parallelo con gli altri pretrattamenti descritti, si riportano, in Tabella (15), i risultati per le configurazioni con produzione specifica di biogas superiore a 600 NL/kgsv.

Tabella 15 - Configurazioni con le due tipologie di inoculi e produzioni superiori a 600 NL/kgsv.

<i>Configurazioni</i>	<i>Biogas (NL/kgsv)</i>	<i>Lag phase (d)</i>	<i>Tempo di processo (d)</i>	<i>kd (1/d)</i>	<i>ESI (-)</i>
T5_1:2_WAS_U	603.40	1	16	0.015	0.75
T5_1:1_WAS_U	623.61	1	16	0.007	0.93
T5_2:1_WAS_U	645.05	1	17	0.090	1.10
T10_1:2_WAS_U	642.11	0	13	0.080	0.85
T10_1:1_WAS_U	662.91	0	13	0.080	1.03
T10_2:1_WAS_U	680.42	0	12	0.023	1.16
T5_1:2_CAS_U	621.50	1	16	0.015	0.80
T5_1:1_CAS_U	642.32	1	16	0.007	0.97
T5_2:1_CAS_U	664.40	1	17	0.009	1.14
T10_1:2_CAS_U	653.76	0	13	0.008	0.86
T10_1:1_CAS_U	687.45	0	13	0.080	1.07
T10_2:1_CAS_U	697.09	0	12	0.230	1.20

Le 12 prove riportate in Tabella, pur presentando produzioni specifiche di biogas decrementate di circa 20-30 NL/kgsv rispetto agli altri pretrattamenti della FORSU, si configurano come le migliori configurazioni ottenibili. Si osserva che tra queste non figurano prove con inoculo non acclimatato, mentre appaiono tutti i campioni con inoculo incubato per 5 o 10 giorni.

Nonostante inizi a formarsi biogas sin dai primi giorni (tempo di latenza = 0-1 giorno), le migliori configurazioni presentano tempistiche di processo tra le più lunghe analizzate. Difatti si passa dai 12-13 giorni delle prove con inoculo acclimatato per 10 giorni, ai 16-17 delle configurazioni con tempo di incubazione dell'inoculo di 5 giorni. Inoltre, sia per il WAS che per il CAS, i tempi di processo aumentano al crescere del rapporto S:I, considerando le prove con inoculo acclimatato per 5 giorni. Al contrario, per inoculi incubati per 10 giorni, i tempi decrescono incrementando S:I da 1:2 a 2:1.

Le produzioni giornaliere medie non raggiungono in generale valori altamente performanti se confrontati con i valori conseguiti negli altri pretrattamenti, con un picco di 408.24 NL/d per la configurazione con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I = 2:1 (*T10_2:1_CAS_U*).

I valori della costante di disintegrazione del primo ordine *kd* ottenuti oscillano non linearmente al variare dei parametri considerati, quali rapporto substrato/inoculo e tempo di incubazione dell'inoculo, con i valori più bassi ricavati dalle prove con inoculi incubati per 10 giorni (0.008). Inoltre, analogamente al pretrattamento di cavitazione, utilizzando un inoculo acclimatato per 5 giorni, il valore di *kd* diminuisce incrementando S:I da 1:2 a 2:1, mentre si ha un andamento opposto con un inoculo acclimatato per 10 giorni.

Come riportato anche in Figura (50), l'Energy Sustainable Index calcolato denota una limitata sostenibilità energetica di processo. Le configurazioni con ESI superiore a 1 sono rappresentate dalle prove con inoculo WAS e CAS acclimatati per 5 giorni e rapporto S:I = 2:1 e dai campioni con tempo di acclimatazione dell'inoculo di 10 giorni e rapporto S:I pari a 1:1 e 2:1. Si evince dunque che solo sei prove su diciotto superano l'unità e il valore più elevato è pari a 1.20, derivato dalla configurazione con CAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I = 2:1 (T10_2:1_CAS_U). Tale risultato palesa una scarsa convenienza generale del pretrattamento applicato per la digestione di FORSU.

Gli andamenti mostrano, per ciascuno dei tre rapporti S:I studiati (1:2, 1:1, 2:1), un incremento dell'ESI all'aumentare del tempo di incubazione dell'inoculo da 0 a 10 giorni.. Lo stesso trend è osservabile fissando il tempo di acclimatazione dell'inoculo e facendo variare il rapporto substrato/inoculo da 1:2 a 2:1.

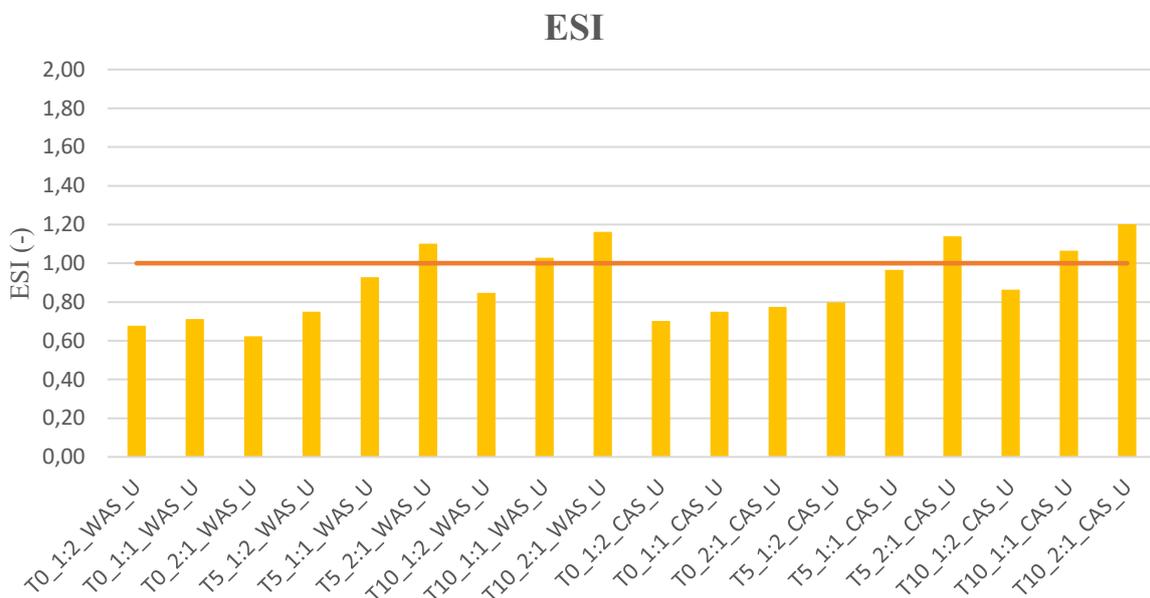


Figura 50 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata tramite ultrasuoni e inoculi WAS e CAS.

L'analisi attraverso il modello di Gompertz modificato delle prove di digestione anaerobica si allinea efficacemente ai risultati ottenuti sperimentalmente, sia per le rese teoriche attese di produzione di biogas che per i tempi di latenza.

Per quanto riguarda l'analisi della quantità di metano ottenuta dalle diverse configurazioni, si riporta in Figura (51) e (52) la composizione del biogas di ciascuna prova di laboratorio eseguita. I risultati evidenziano produzioni di CH₄ quasi equivalenti utilizzando come inoculo WAS e CAS. Tuttavia, contrariamente alla digestione anaerobica eseguita con il CAS, per la digestione anaerobica condotta con il WAS si mostrano degli andamenti lineari al variare dei parametri, quali tempo di acclimatazione dell'inoculo e rapporto S:I. Difatti, per la digestione anaerobica condotta con WAS non acclimatato, al

crescere del rapporto S:I, la percentuale di metano subisce un decremento del 7-8 %; un andamento di crescita si ha, invece, per tempi di incubazione dell'inoculo di 5 o 10 giorni.

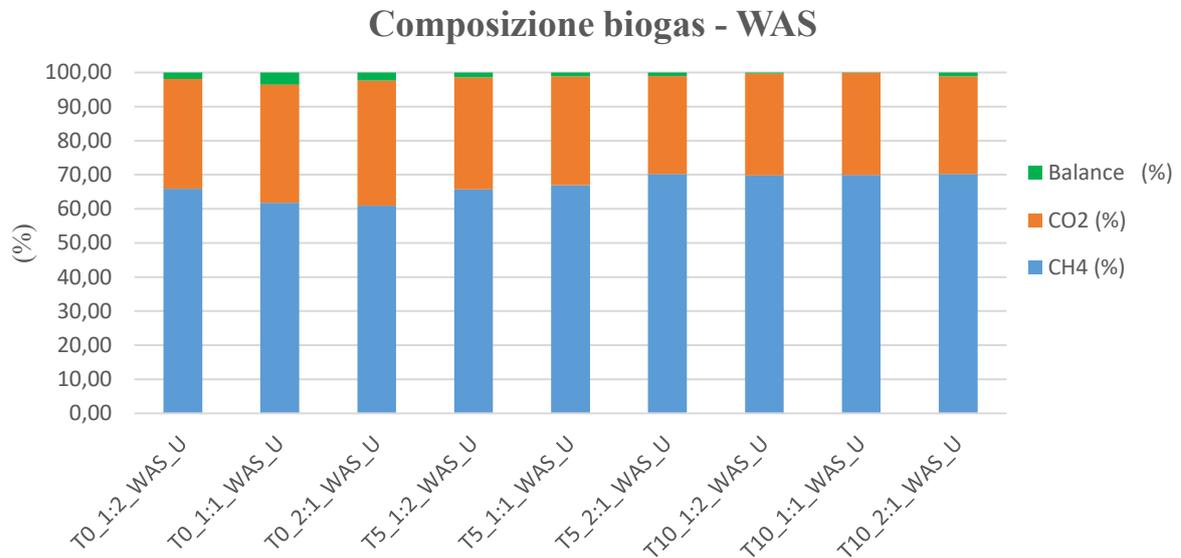


Figura 51 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata a ultrasuoni con inoculo WAS.

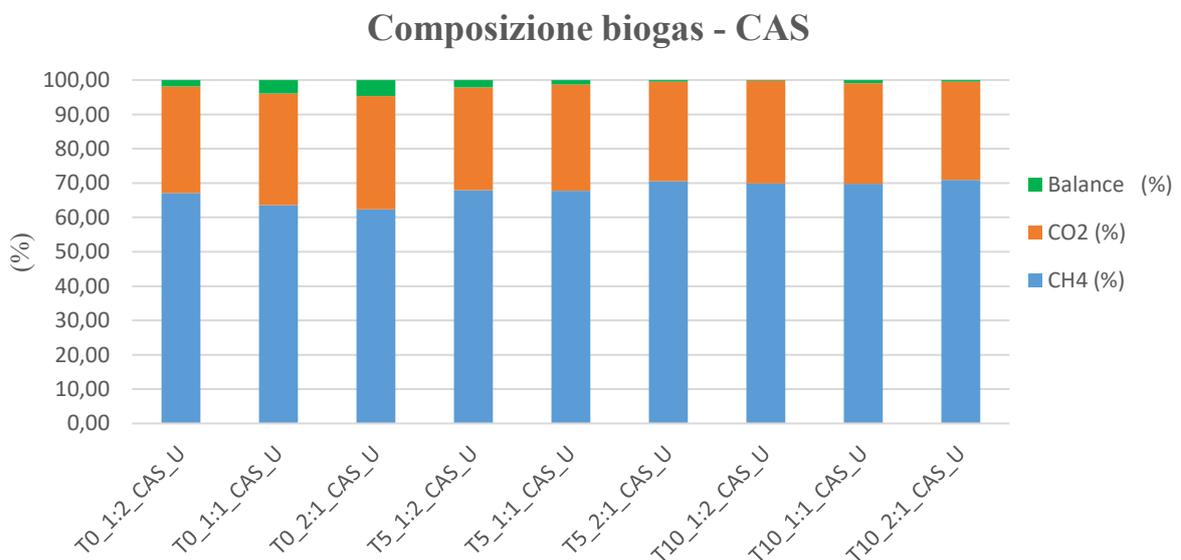


Figura 52 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata a ultrasuoni con inoculo CAS.

I valori minori sono dati, sia per la digestione anaerobica condotta con il WAS che con il CAS, da un inoculo non acclimatato e rapporto S:I = 2:1. Per la prima tipologia di inoculo, la percentuale è 60.90%, mentre per la seconda è pari a 62.34%. Tali risultati sono affini a quelli ottenuti per il pretrattamento meccanico e di cavitazione nelle loro configurazioni con inoculo non acclimatato e rapporto S:I = 1:1.

Considerando, invece, i valori più elevati, essi sono stati ottenuti dalle configurazioni con: inoculo WAS acclimatato per 5 giorni e un rapporto S:I = 2:1 (*T5_2:1_WAS_U*), ottenendo un valore del 70.21%, e inoculo CAS acclimatato per 10 giorni e rapporto S:I pari a 2:1 (*T10_2:1_CAS_U*), registrando un risultato del 70.90%. Si sottolinea come anche sotto questo aspetto dello studio, il pretrattamento a ultrasuoni fornisce risultati di qualità e produttività inferiori agli altri pretrattamenti (meccanico, di cavitazione e termico), ma comunque maggiormente proficui rispetto a studi in letteratura, tra cui Dhar et al. (2012), il quale riporta una percentuale massima di metano del 53% per un biogas ottenuto dalla digestione anaerobica, previo pretrattamento a ultrasuoni, di fanghi derivanti dal trattamento di acque reflue comunali.

4.5 Pretrattamento termico

Le prove di digestione anerobica eseguite sulla FORSU pretrattata termicamente sono 36: 18 configurazioni eseguite con inoculo WAS e 18 con inoculo CAS. Le prove con FORSU pretrattata termicamente sono state studiate considerando il rapporto S:I (1:2, 1:1, 2:1), i tempi di incubazione dell'inoculo (0, 5, 10 giorni), i tempi di trattamento (15, 30, 45 min) e le temperature (60°, 90°, 120° C). In Figura (53) e (54), sono rappresentate le produzioni di biogas ottenute dopo 20 giorni di processo.

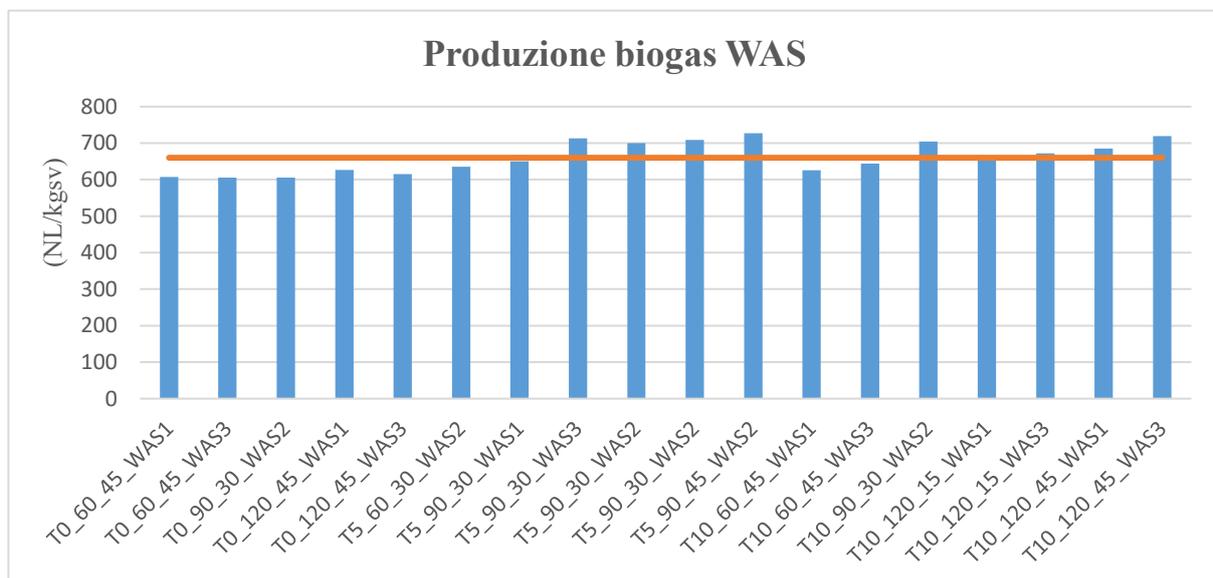


Figura 53 - Produzione di biogas delle prove con inoculo WAS e substrato sottoposto a pretrattamento termico.

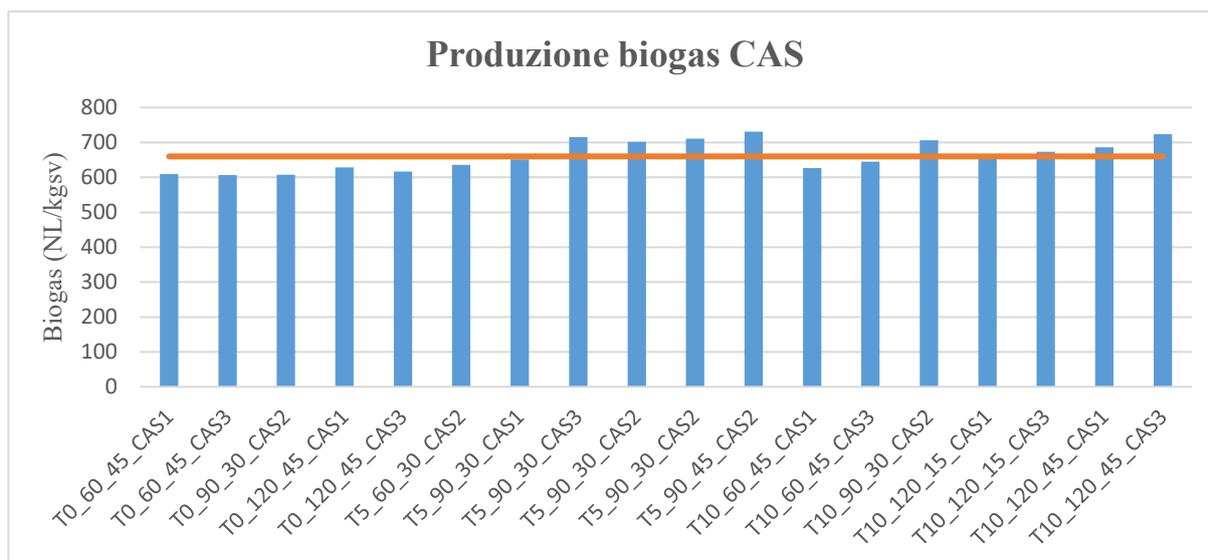


Figura 54 - Produzione di biogas delle prove con inoculo CAS e substrato sottoposto a pretrattamento termico.

È opportuno evidenziare che si osserva una similarità tra i risultati ottenuti utilizzando l'inoculo WAS e CAS. Difatti, le configurazioni contraddistinte dalle produzioni specifiche di biogas più elevate sono state ricavate dalla medesima combinazione dei seguenti parametri, ovvero digestione anaerobica eseguita con inoculo acclimatato 5 giorni, temperatura di trattamento di 90° C, tempo di trattamento pari a 45 min e rapporto S.I = 1:1.

Analogamente, la minor produzione specifica di biogas è stata ricavata dalle prove con inoculo non acclimatato, temperatura pari a 60° C, tempo di 45 min e rapporto substrato/inoculo di 2:1.

Dai campioni con inoculo WAS studiati, si evidenzia un aumento nella produzione specifica di biogas passando da inoculo non acclimatato (0 giorni) a inoculo acclimatato 10 giorni (Figura 55, 56 e 57). A conferma di ciò, si mostra come le configurazioni con rapporto S:I = 1:1, tempo di trattamento 30 min e temperatura di 90° C, incrementando il tempo di incubazione dell'inoculo da 0 (T0_90_30_WAS2) a 5 (T5_90_30_WAS2) e poi a 10 giorni (T10_90_30_WAS2), abbiano riportato rispettivamente valori di 605.84, 699.92 e 704 NL/kgsv.

Inoltre, le prove di digestione anaerobica con gli stessi parametri di pretrattamento (temperatura e tempo di pretrattamento), incrementando il rapporto S:I da 1:2 a 2:1, si denota un incremento dei valori di produzione specifica di biogas ricavati. Lo stesso trend si nota facendo variare il tempo di trattamento da 15 a 45 min o innalzando la temperatura di trattamento da 60 a 120° C.

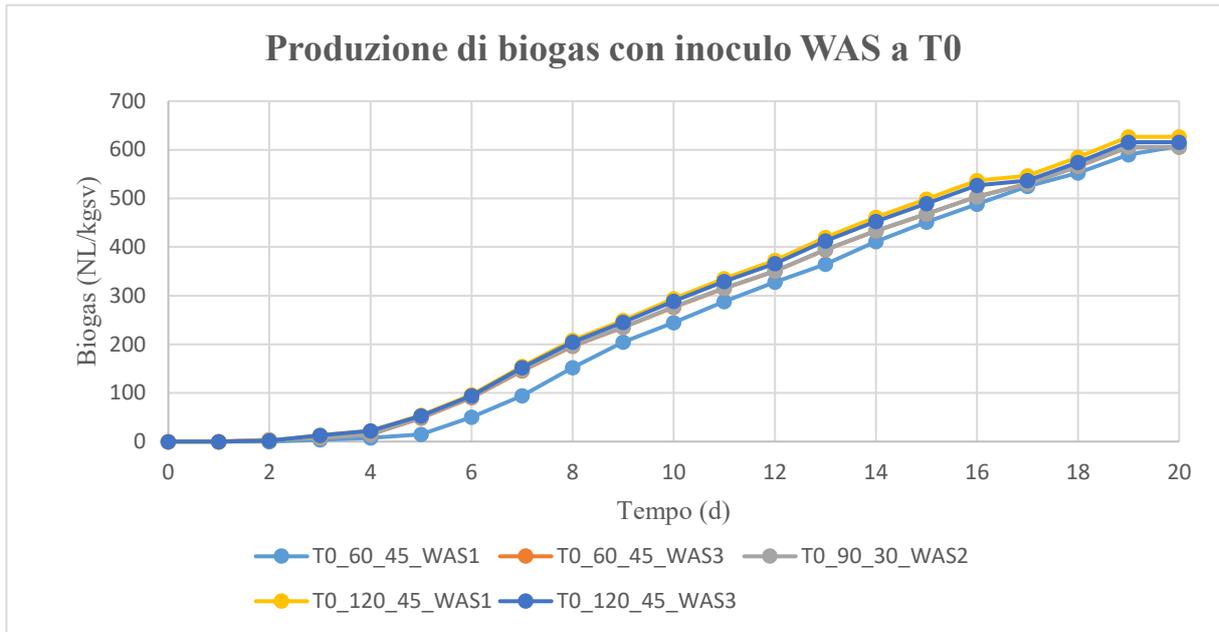


Figura 55 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS non acclimatato.

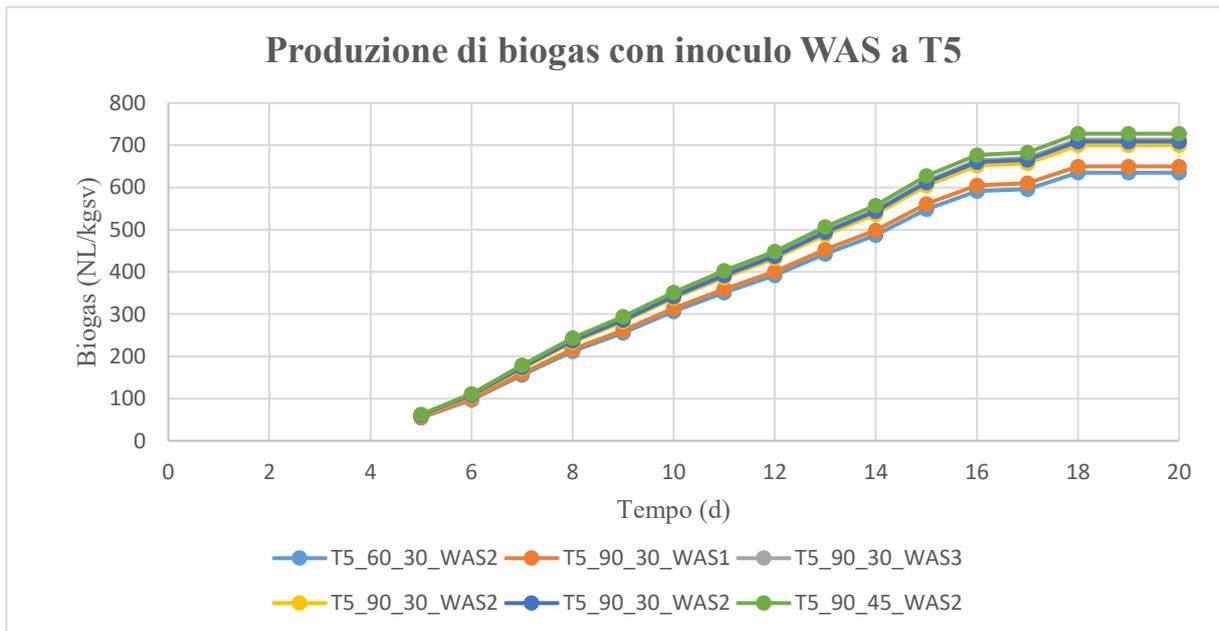


Figura 56 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni.

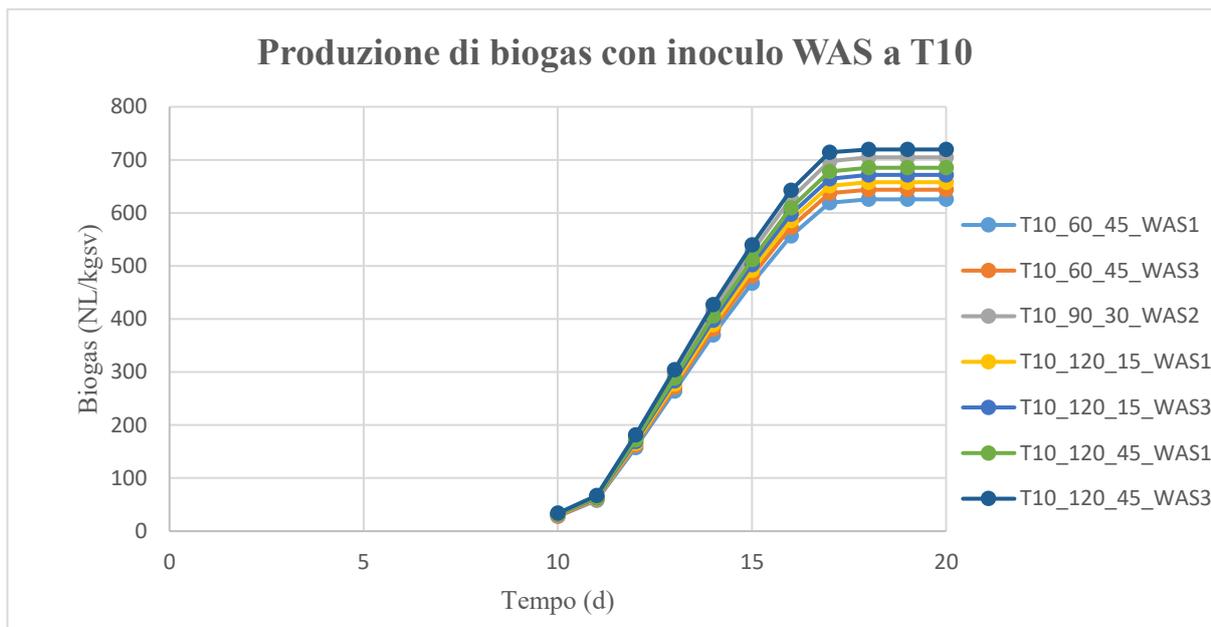


Figura 57 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni.

Le stesse considerazioni possono essere fatte per le digestioni anaerobiche svolte con l'inoculo CAS (Figura 58, 59 e 60), le cui configurazioni raggiungono le stesse produzioni specifiche di biogas, di circa 730 NL/kgsv, se non superiori di poche unità (circa l'1%). L'unica eccezione riguarda le prove con inoculo non acclimatato, perché per esse, infatti, all'aumentare del rapporto S:I da 1:2 a 2:1 si riporta un abbassamento dei valori di biogas ottenuto del 1-2%.

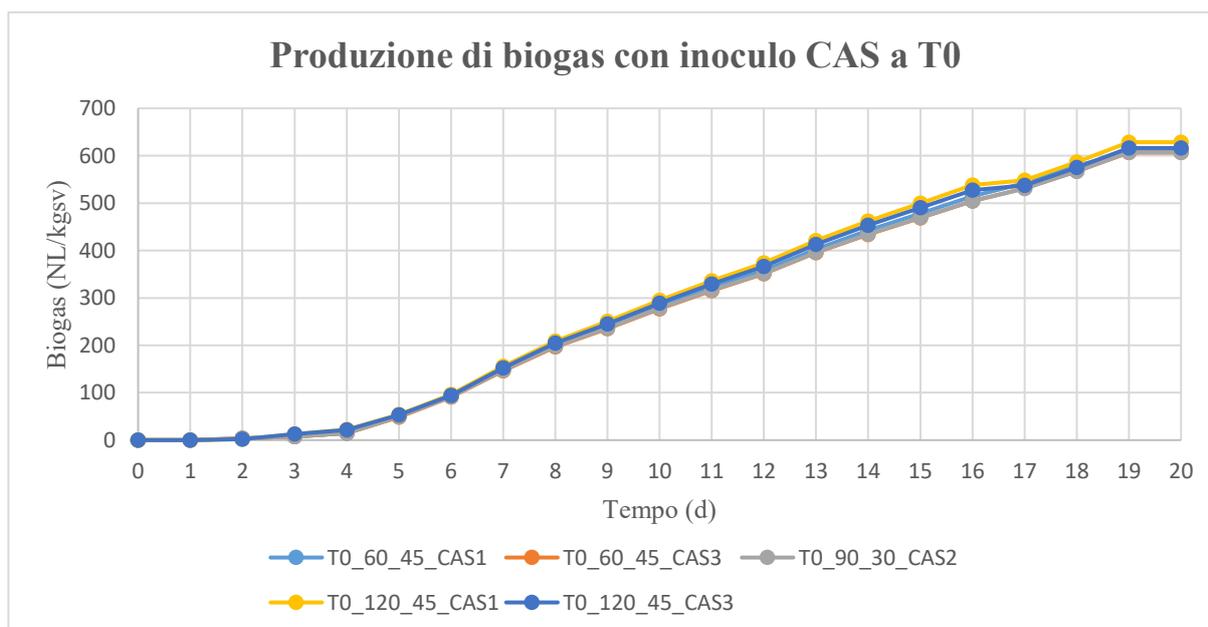


Figura 58 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS non acclimatato.

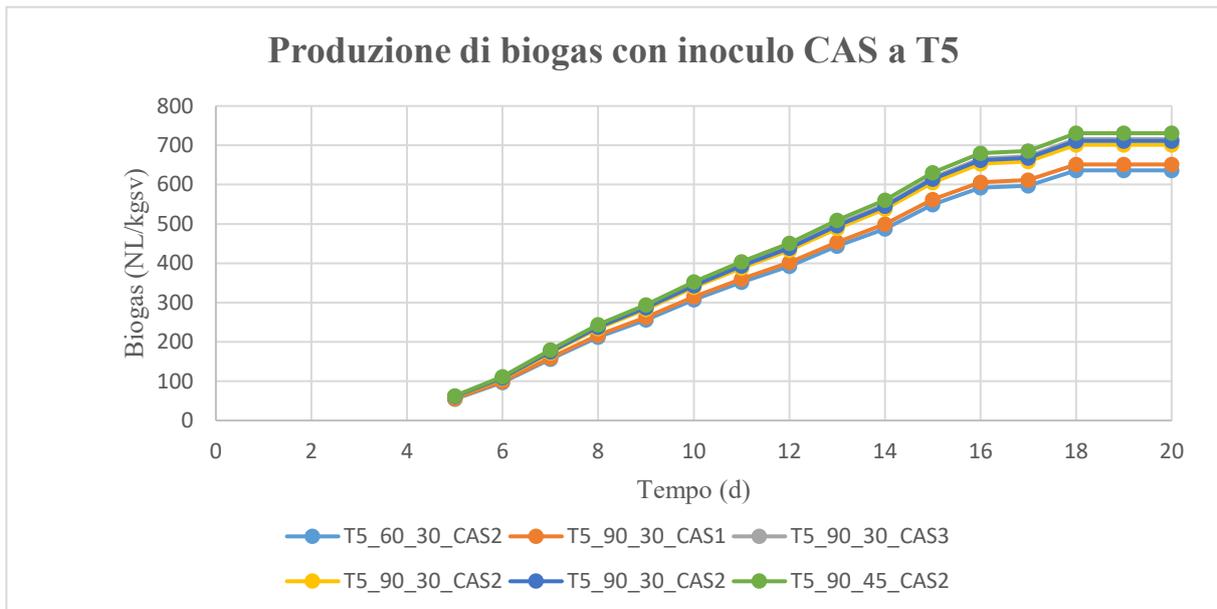


Figura 59 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 5 giorni.

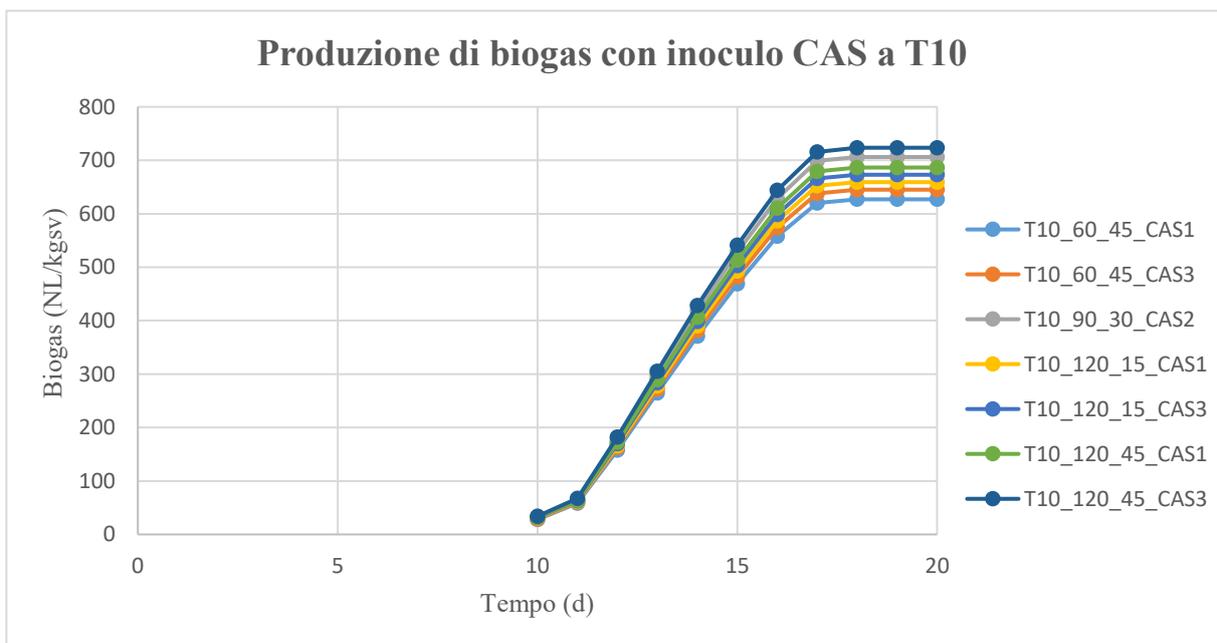


Figura 60 - Rese di biogas nel tempo per le configurazioni con inoculo CAS acclimatato per 10 giorni.

In un confronto trovato in letteratura, di Atelge et al. (2020), tra pretrattamenti fisici, chimici, biologici e combinati del substrato e loro conseguenti risultati, si è stimato che il pretrattamento termico di diverse matrici organiche (biomasse da colture, rifiuti organici e biomasse non convenzionali) permette di ottenere sino a 669 L/kgsv di biogas. Per tale ragione, si è scelto di rappresentare più nel dettaglio le configurazioni con una produzione di biogas superiore a 660 NL/kgsv (Tabella 16 e 17).

Tabella 16 - Configurazioni con inoculo WAS e produzioni superiori a 660 NL/kgsv.

Configurazioni	Biogas (NL/kgsv)	Lag phase (d)	Tempo di processo (d)	kd(1/d)	ESI (-)
T5_90_30_WAS3	713.35	1	13	0.075	1.22
T5_90_30_WAS2	699.92	1	13	0.075	1.07
T5_90_45_WAS2	727.34	1	13	0.075	0.87
T10_90_30_WAS2	704.78	1	9	0.168	1.11
T10_120_15_WAS3	671.65	1	9	0.205	1.68
T10_120_45_WAS1	685.09	1	9	0.186	0.71
T10_120_45_WAS3	719.59	1	9	0.180	0.92

Tabella 17 - Configurazioni con inoculo CAS e produzioni superiori a 660 NL/kgsv.

Configurazioni	Biogas (NL/kgsv)	Lag phase (d)	Tempo di processo (d)	kd(1/d)	ESI (-)
T5_90_30_CAS3	715.64	1	13	0.075	1.20
T5_90_30_CAS2	701.33	1	13	0.075	1.08
T5_90_45_CAS2	730.67	1	13	0.075	1.25
T10_90_30_CAS2	706.19	1	9	0.074	1.10
T10_120_15_CAS3	673.00	1	9	0.054	1.68
T10_120_45_CAS1	686.46	1	9	0.054	0.71
T10_120_45_CAS3	723.53	1	9	0.054	0.93

Analizzando i migliori risultati in termini di produzioni specifiche di biogas, tempi di processo e latenza, si nota come attraverso il pretrattamento termico della FORSU si ottengano elevate produzioni di biogas.

È importante osservare come l'origine dell'inoculo non influenza le tempistiche di processo. Infatti, utilizzando WAS come inoculo, i tempi di latenza e i giorni di processo sono uguali a quelli registrati impiegando l'inoculo CAS. Tali tempi sono più alti considerando un inoculo incubato per 5 giorni (13-14 giorni), mentre diminuiscono per un inoculo acclimatato per 10 giorni (9 giorni).

Un'altra indicazione dell'alta produttività del pretrattamento termico risiede nei valori di biogas medio giornaliero ottenuto. Difatti, si raggiungono picchi di quasi 730 NL/d, superiori a quelli di tutti gli altri pretrattamenti fisici studiati in questa tesi.

Per entrambe le tipologie di inoculo esaminate, i valori della costante di disintegrazione del primo ordine kd si mantengono piuttosto costanti per ciascun tempo di incubazione. In particolare, la digestione anaerobica eseguita con l'inoculo WAS acclimatato per 5 giorni mostra gli stessi valori di kd per tutte le configurazioni (0.075 1/d), inferiori a quelli ottenuti per la digestione anaerobica eseguita con l'inoculo

WAS incubato per 10 giorni. La digestione anaerobica eseguita con l'inoculo CAS, invece, presenta i medesimi valori della digestione anaerobica eseguita con l'inoculo WAS per tempi di acclimatazione di 5 giorni e valori ancora minori per tempi di acclimatazione di 10 giorni (0.054).

Le grandi produttività raggiunte non corrispondono, tuttavia, ad alti risultati dell'Energy Sustainable Index. Difatti, come mostrato anche nelle Figure (61) e (62), solo sei configurazioni su diciotto per inoculo WAS e sette per il CAS superano il valore unitario di ESI. Tale risultato denota una scarsa convenienza del pretrattamento applicato, a causa dell'elevata richiesta energetica del processo.

Il massimo valore di ESI raggiunto è il medesimo per le due origini di inoculo selezionate ed è pari a 1.68, mentre tutte le altre configurazioni non superano in generale 1.25. Si evidenzia che, considerando la digestione anaerobica con inoculo WAS, nessuna prova con tempo di trattamento 45 min risulta essere energeticamente sostenibile, mentre per la digestione anaerobica con inoculo CAS si ritrova una sola configurazione con tale parametro tra i campioni con ESI maggiore o uguale a 1.

Mantenendo fissi i parametri di tempo di acclimatazione dell'inoculo, tempo e temperatura di pretrattamento, i grafici mostrano un aumento dell'ESI al crescere del rapporto S:I. Difatti, considerando a titolo di esempio le configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 5 giorni, tempo di trattamento di 30 min e temperatura di 90° C, si osserva che, variando il rapporto S:I tra 1:2 (*T5_90_30_WAS1*), 1:1 (*T5_90_30_WAS2*) e 2:1 (*T5_90_30_WAS3*), i valori di ESI calcolati sono rispettivamente 0.85, 1.07 e 1.22. Mantenendo invariati gli altri parametri, si manifestano all'aumentare del tempo di acclimatazione dell'inoculo o al crescere della temperatura di pretrattamento delle crescite di ESI dell'ordine di 0.10.

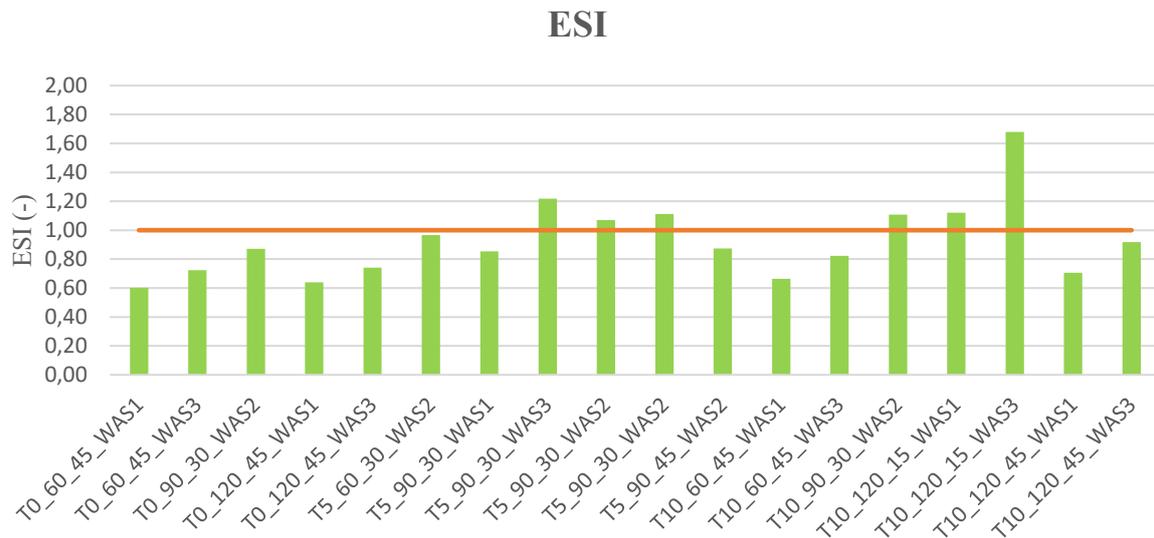


Figura 61 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata termicamente e inoculo WAS.

ESI

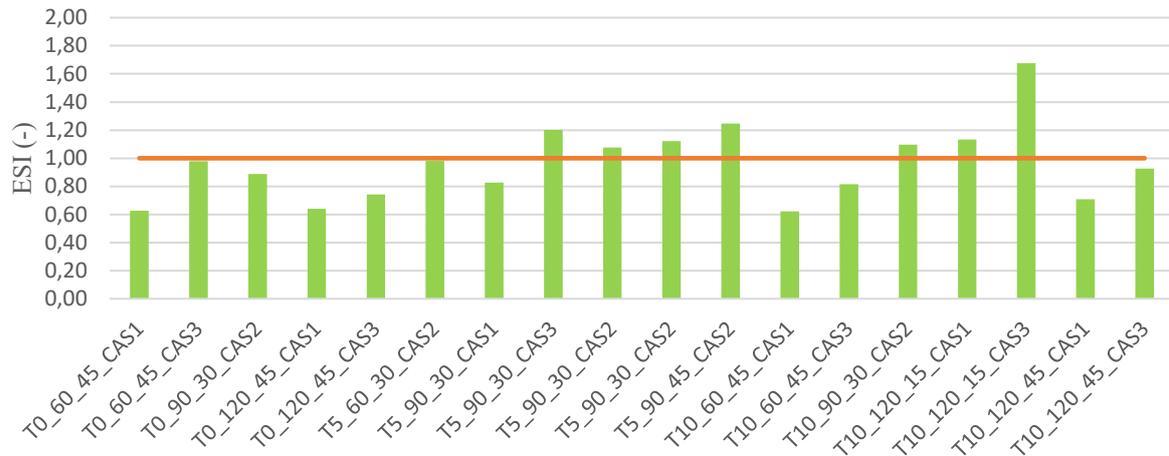


Figura 62 - Energy Sustainable Index (ESI) per le configurazioni con FORSU pretrattata termicamente e inoculo CAS.

I risultati sperimentali mostrano che la produzione specifica di biogas effettiva rilevata supera quella giornalmente attesa attraverso l'applicazione del modello di Gompertz modificato. Tuttavia, si ricorda che per le prove di digestione anaerobica con inoculo WAS, tale produzione non è correlata ad una effettiva sostenibilità energetica di processo. La curva teorica riprende comunque l'andamento dei dati sperimentali e rende il modello adatto allo studio delle curve ottenute.

Infine, si analizza la composizione del biogas ottenuto dalle prove di digestione anaerobica (Figura 63 e 64). Per il pretrattamento termico si osservano delle elevate percentuali di metano raggiunte per tutte le configurazioni in esame. Per confermare tale affermazione, si mostrano i risultati di CH₄ più bassi e più alti misurati. Il valore minore ricavato è, per entrambe le origini di inoculo utilizzate, del 65.40% (prove T0_60_45_WAS3 e T10_60_45_CAS1), mentre, se si considerano le produzioni più prolifiche, si raggiungono picchi del 71.99 %, per inoculo WAS, e del 73.40% utilizzando CAS come inoculo. Questi ultimi valori sono altresì superiori ai risultati ottenuti da Chen et al. (2020), riportante una percentuale massima di CH₄ raggiunta del 69%, applicando un pretrattamento termico ai fanghi derivanti dal trattamento di acque reflue civili.

In generale, sia per le prove di digestione anaerobica con inoculo WAS che per le prove di digestione anaerobica con inoculo CAS, si evidenzia che le configurazioni con inoculo non acclimatato non raggiungono percentuali di metano superiori al 70%. Inoltre, aumentando il tempo di acclimatazione dell'inoculo si nota una crescita della presenza di metano nel biogas prodotto. A riprova di ciò, si considerano le configurazioni con rapporto S:I = 1:1, tempo di trattamento di 30 min a una temperatura di 90° C e inoculo WAS acclimatato per 0 (T0_90_30_WAS2), 5 (T5_90_30_WAS2) e 10 giorni (T10_90_30_WAS2), con i risultati ottenuti per ciascuna di 65.62, 69.88 e 71.76%v/v.

Mantenendo costanti i parametri di processo e variando solamente il rapporto substrato/inoculo tra 1:2, 1:1 e 2:1, non si osserva un trend di crescita lineare. Invece, un aumento della temperatura di pretrattamento da 60 a 120° C porta a percentuali maggiori in volume di metano, con un incremento che rimane tuttavia lieve (fino al 4%). Un incremento più consistente delle percentuali di CH₄ è dato dall'aumento del tempo di pretrattamento. Difatti esaminando le due configurazioni con inoculo WAS acclimatato per 10 giorni, temperatura di trattamento di 120° C, rapporto S:I = 2:1 e tempo di trattamento di 15 e 45 min (*T10_120_15_WAS3* e *T10_120_45_WAS3*), si ricavano valori rispettivamente di 68.77 e 71.87%v/v.

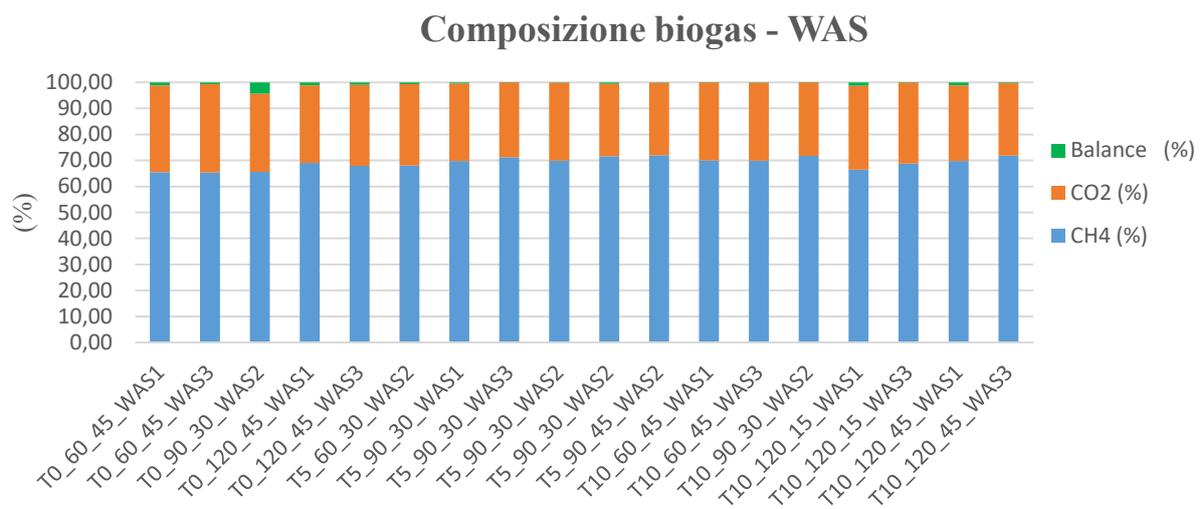


Figura 63 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata termicamente con inoculo WAS.

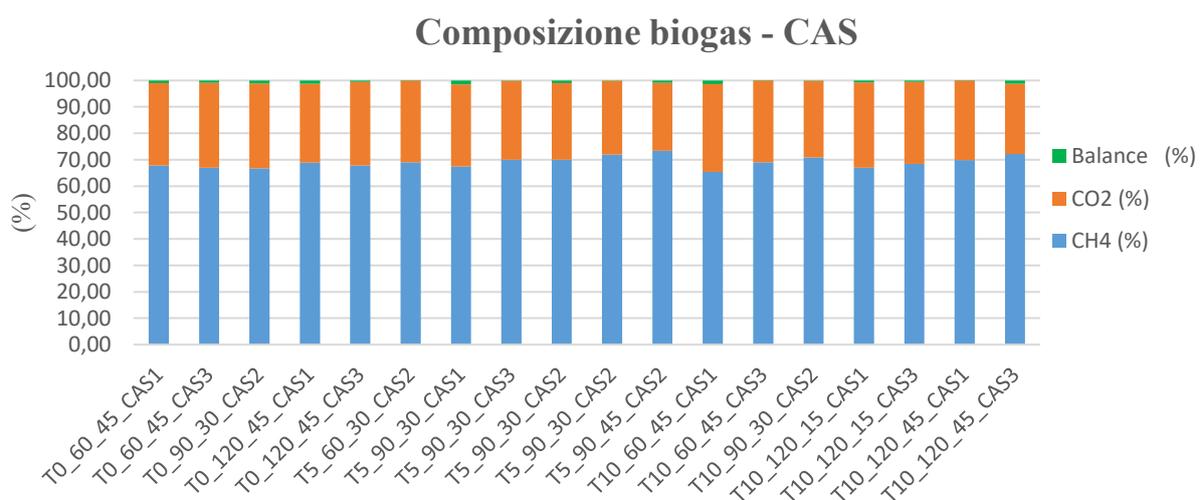


Figura 64 - Composizione qualitativa del biogas prodotto dalla digestione della FORSU pretrattata termicamente con inoculo CAS.

4.6 Valutazione economica

Per completare lo studio, dopo aver valutato la fattibilità tecnica e la sostenibilità ambientale delle prove di digestione anaerobica, si delinea l'analisi economica.

Si esplica una valutazione economica generale, indicante i costi di investimento, i costi operazionali e i guadagni. In Tabella (18) sono rappresentati i principali fattori concomitanti nelle spese e nei ricavi, che definiscono le basi per il calcolo della remuneratività economica di impianto. Tra i costi d'investimento iniziali, si considerano le due voci principali, definite dalla spesa per l'acquisto del digestore e dell'agitatore meccanico per la miscelazione della FORSU.

I costi operazionali comprendono tutte le voci di spesa relative ai consumi di energia e materiale utilizzati durante il ciclo produttivo, dal conferimento del substrato (FORSU) in impianto allo smaltimento del digestato. Infine, i ricavi sono definiti in base alla quantità di biogas prodotta, riferendosi alla tariffa erogata dal GSE (Gestore dei Servizi Energetici) che include gli incentivi previsti per l'immissione in rete di energia elettrica ottenuta da biogas (Masci, 2020), e in base alla vendita del digestato prodotto, catalogabile come compost di qualità.

Tabella 18 - Voci di costo e ricavo per l'analisi economica.

Costi d'investimento		
Digestore	(€)	25035.55
Agitatore/Mixer	(€)	4888.83
Costi operazionali		
Raccolta e conferimento FORSU	(€/t)	0.21
Calore netto richiesto dal digestore	(€/MWh)	100.00
Calore netto richiesto dai motori	(€/MWh)	100.00
Calore netto dissipato	(€/MWh)	100.00
Calore caldaie gasolio per riscaldare i digestori	(€/MWh)	100.00
Gasolio per riscaldare i digestori	(€/L)	1.10
Smaltimento digerito e disidratato meccanicamente a discarica	(€/t)	55.00
Costo energia elettrica	(€/100kWh)	0.18
Scarti di processo	(€/t)	40
Lavoratori	(€/y)	44966.4
NaOH	(€/kg)	0.27
H2O	(€/m3)	0.13
Inoculo	(€/m3)	4.1
Ricavi		
Tariffa energia elettrica da biogas	(€/kWh)	0.28
Compost di qualità	(€/m3)	3.75

Riferendosi allo studio di Demichelis et al. (2018), i costi d'investimento in euro (A) possono essere calcolati, a partire dal capitale iniziale (C_0), assumendo un ammortamento (n) di 5 anni con un tasso d'interesse (i) del 2%, attraverso l'Equazione (15).

$$A = C_0 \cdot \frac{i \cdot (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1} \quad (15)$$

I guadagni ottenuti dall'impianto sono definiti come la differenza tra i ricavi ottenuti dalle vendite di biogas e digestato (come ammendante e/o fertilizzante), da cui saranno decurtate le spese di investimento per i primi 5 anni e operazionali.

In conclusione, è possibile effettuare il calcolo del ROI (Return Of Investment) (Eq. 16), in percentuale, ovvero il ricavo annuale netto in relazione al guadagno annuale netto dopo un ammortamento di 5 anni (Demichelis et al., 2018).

$$ROI = \frac{\text{Ricavo annuale netto}}{\text{Investimento totale iniziale}} \cdot 100 \quad (16)$$

4.7 Discussione

Confrontando, nel presente studio, i risultati ottenuti dai vari pretrattamenti con i dati presenti in letteratura, si osserva che gli esperimenti condotti hanno riportato conclusioni interessanti. I valori di rese di produzione specifiche di biogas prodotto, la composizione dello stesso e il calcolo della sostenibilità energetica hanno rivelato che ciascun pretrattamento fisico studiato possiede delle configurazioni di applicabilità e implementabili anche a scala d'impianto. Tuttavia, è possibile comparare fra loro tali pretrattamenti per meglio evidenziare le potenzialità e le debolezze di ognuno di essi.

I parametri esaminati sono stati: costante di disintegrazione DR, produzione specifica di biogas, tempistica di processo, costante cinetica kd, composizione del biogas ed ESI. Inizialmente, è stata considerata la costante di disintegrazione DR per l'azoto e il carbonio organico totale, al fine di valutare altresì il rapporto C/N. Si è notato che i pretrattamenti meccanico e termico permettono di ottenere le migliori percentuali di N e TOC resi disponibili in seguito al processo applicato al substrato. Tali quantità sono quasi equivalenti per i due pretrattamenti, che esprimono anche un rapporto C/N ottimale (circa 20). L'intervallo consigliato di C/N è rispettato anche dal pretrattamento per cavitazione; si specifica, ciononostante, che tutti i risultati ottenuti sono comunque prossimi alla soglia ideale di 15-30/1 (Srisowmeya et al., 2020).

In particolare, il primo dei risultati analizzati è stata la quantità di biogas prodotta. Sotto questo punto di vista, il pretrattamento termico ha evidenziato le formazioni maggiori, con valori al di sopra dei 1000

NL/kgsv. Le altre tipologie di pretrattamento hanno, invece, conseguito valori massimi di produzione di biogas alquanto simili e tutti inferiore a 730 NL/kgsv.

Per quanto concerne i tempi di processo delle migliori configurazioni, i pretrattamenti termico e meccanico sono da reputarsi i migliori. Invero, questi hanno manifestato 11-14 giorni di processo considerando un inoculo acclimatato per 5 giorni e 7-9 giorni per WAS o CAS acclimatato per 10 giorni. Differentemente, il pretrattamento per cavitazione e quello tramite ultrasuoni della FORSU hanno esibito, per gli stessi tempi di incubazione dell'inoculo, 14-18 e 10-13 giorni.

Valutando la sostenibilità energetica di processo, si comprende effettivamente quale pretrattamento della FORSU risulti più vantaggioso. A tale riguardo, il pretrattamento meccanico riporta i valori più alti di ESI, con un picco di 1.93, seguito dal pretrattamento termico a 1.68. Tuttavia, il risultato raggiunto col pretrattamento meccanico è associato ad una produzione di biogas minore, motivo per cui il pretrattamento termico figura, comunque, tra i più promettenti. L'ESI ottenuto applicando un pretrattamento tramite ultrasuoni o per cavitazione, invece, non va oltre valori di circa 1.20-1.28.

In conclusione, si può confrontare la composizione media in volume del biogas ottenuto dalla digestione anaerobica delle varie prove. Gli esperimenti evidenziano una miglior qualità del biogas generato dalla digestione di FORSU trattata termicamente, con stime di metano sino a 73.40% v/v. Quantità molto simili sono state rinvenute per i campioni con FORSU trattata per comminazione (73.22%), i quali mostrano però anche valori minimi di circa 61%, mentre FORSU trattata termicamente non raggiunge quantità di CH₄ inferiori al 65.40%.

5 Conclusioni

La presente tesi ha trattato la digestione anaerobica della FORSU e la possibilità di ottimizzare tale processo attraverso l'applicazione di pretrattamenti sull'inoculo e di pretrattamenti fisici sulla FORSU stessa. La continua e abbondante quantità di FORSU prodotta annualmente rappresenta un vero e proprio problema globale e una delle migliore alternative per sfruttare questa tipologia di scarti è rappresentata dalla digestione anaerobica. Perciò, si è descritto nel dettaglio il processo di digestione in condizioni anaerobiche, evidenziando le fasi susseguenti che la caratterizzano, i parametri da monitorare e i possibili fattori inibitori, per poi descrivere il prodotto di principale utilità che si ottiene, ovvero il biogas.

Previo studio dei pretrattamenti del substrato generalmente utilizzati (fisici, chimici, biologici e ibridi), sono stati condotti degli esperimenti in laboratorio per analizzare l'influenza che l'impiego di quattro diversi pretrattamenti fisici della FORSU (meccanico, di cavitazione, a ultrasuoni e termico) può avere sulla resa di biogas raggiungibile. Le prove di digestione anaerobica, di durata variabile tra 20 e 23 giorni, sono state effettuate in regime di temperatura mesofilo (35° C), in reattori dal volume di 250 mL e miscelate manualmente quattro volte al giorno, misurando il biogas prodotto quotidianamente con il metodo dello spiazzamento ad acqua.

Inoltre, si è valutato l'effetto sulla produzione di biogas dell'applicazione di pretrattamenti sull'inoculo, che si configurano come la vera novità di questa trattazione. Difatti, selezionate due differenti origini dell'inoculo (Wastewater Activated Sludge, WAS, e Cow-Agriculture Sludge, CAS), queste sono state acclimatate per 0, 5 e 10 giorni.

I parametri esaminati e confrontati alla fine delle diverse prove di digestione anaerobica sono stati: la costante di disintegrazione DR, la produzione specifica di biogas, la tempistica di processo (attraverso il tempo di latenza), la composizione di biogas e l'ESI. Tutti i pretrattamenti fisici eseguiti hanno mostrato dei risultati interessanti, raggiungendo valori di produzioni specifiche di biogas massime di circa 730 NL/kgsv, principalmente ottenuti dalle configurazioni con inoculo acclimatato per 5 e 10 giorni, e valori di ESI superiori a 1, indicanti una sostenibilità energetica del processo eseguito. Tra questi pretrattamenti, i più performanti sono stati il meccanico e il termico, con il primo che ha registrato valori di ESI prossimi a 2, a scapito però di una produzione specifica di biogas inferiore al secondo.

L'analisi sperimentale effettuata è stata affiancata da uno studio modellistico, eseguito attraverso il calcolo della cinetica di disintegrazione del primo ordine (Angelidaki), nonché delle produzioni di biogas massime potenziali teoriche e i tempi di latenza con il modello di Gompertz modificato. Si è mostrato che i risultati rilevati sperimentalmente per tutti i pretrattamenti fisici concordano con le rese teoriche calcolate con il modello di Gompertz modificato.

Attraverso un analizzatore di biogas (GA5000), si è altresì misurata la composizione qualitativa del biogas prodotto. I risultati hanno evidenziato una percentuale di metano, il componente di principale interesse, superiore al 70% v/v, raggiunta in almeno una configurazione di ogni pretrattamento studiato. In aggiunta, per il pretrattamento termico della FORSU si è rilevata una percentuale di CH₄ superiore al 73%.

Infine, dopo aver effettivamente dimostrato la fattibilità tecnica e la sostenibilità ambientale delle prove di digestione anaerobica, si è delineata la valutazione economica generale, basata sull'elencazione dei costi d'investimento, dei costi operazionali e dei ricavi, applicabile alle configurazioni più vantaggiose in termini di resa di biogas e sostenibilità energetica. Le voci descritte saranno in seguito utili alla definizione del ROI (Return Of Investment).

Bibliografia e sitografia

- Perrone T., 2017. La storia delle conferenze sul clima, anche note come Cop. Lifegate. <https://www.lifegate.it/la-storia-delle-conferenze-sul-clima>. Ultima consultazione 30/11/2020.
- Panigrahi S., Dubey B.K. 2019. A critical review on operating parameters and strategies to improve the biogas yield from anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable Energy* 143 (2019) 779-797.
- Zhen G., Lu X., Kobayashi T., Li Y., Xu K., Zhao Y. 2015. Mesophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and *Egeria densa*: Performance assessment and kinetic analysis. *Applied Energy* 148 (2015) 78–86.
- Corbellini V. 2018. Biological H₂-mediated in-situ biogas upgrading. Tesi PhD, Politecnico di Milano, 2018, Malpei F.
- Lauwers J., Appels L., Thompson I.P., Degrève J., Van Impe J.F., Dewil R. 2013. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science* 39 (2013) 383-402.
- Kumar A., Samadder S.R. 2020. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review. *Energy* 197 (2020) 117253.
- Demichelis F., Fiore S., Pleissner D., Venus J. 2018. Technical and economic assessment of food waste valorization through a biorefinery chain. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018) 38–48.
- Braguglia C.M., Gallipoli A., Gianico A., Pagliaccia P. 2018. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. *Bioresource Technology* 248 (2018) 37–56.
- Di Ciaula A., Gentilini P., Laghi F., Tamino G., Mocchi M., Migaleddu V. 2015. Il trattamento della frazione organica dei rifiuti urbani (FORSU). ISDE. <https://www.isde.it/cosa-facciamo/pubblicazioni-scientifiche/>.
- Tedesco V., Urso P. 2015. Valutazioni sulla scelta della tecnologia per la riqualificazione dell'impianto di compostaggio di Druento. ATO rifiuti torinese. <http://www.atorifutitorinese.it/impianti/documenti-tecnici>.
- De Baere L., Mattheeuws B. 2012. Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste in Europe – Status, Experience and Prospects. *Waste Management*, Vol. 3: Recycling and Recovery – Thomé-Kozmiensky Karl J., Thiel S., p 517-526, settembre 2012 http://issuu.com/tkverlag/docs/waste_management_volume_3.
- Markphan W, Mamimin C, Suksong W, Prasertsan P, O-Thong S. 2020. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for biogas production from high moisture municipal solid waste. *PeerJ* 8:e9693. <http://doi.org/10.7717/peerj.9693>.

- Morales-Polo C., Del Mar Cledera-Castro M., Moratilla Soria B.Y. 2018. Reviewing the Anaerobic Digestion of Food Waste: From Waste Generation and Anaerobic Process to Its Perspectives. *Applied Sciences* 2018, 8, 1804; doi:10.3390/app8101804.
- Lin L., Xu F., Ge X., Li Y. 2019. Chapter Four - Biological treatment of organic materials for energy and nutrients production—Anaerobic digestion and composting. *Advances in Bioenergy* (2019), 121-181.
- Wid N., Horan N.J. 2018. Anaerobic Digestion of Screenings for Biogas Recovery. In: Horan N., Yaser A., Wid N. (eds) *Anaerobic Digestion Processes. Green Energy and Technology*. Springer, Singapore. https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/978-981-10-8129-3_6.
- Campelo, Juan. *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies*, edited by Rafael Luque, and James, Sr. Clark, Elsevier Science & Technology, 2010. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?docID=1584700>.
- Vavilin V. A., Fernandez B., Palatsi J., Flotats X. 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Management*, Vol. 28 (2008), 939-951.
- Rahman M.M., Lee Y.S., Tamiri F.M., Hong M.G.J. 2018. Anaerobic Digestion of Food Waste. In: Horan N., Yaser A., Wid N. (eds) *Anaerobic Digestion Processes. Green Energy and Technology*. Springer, Singapore. https://doi-org.ezproxy.biblio.polito.it/10.1007/978-981-10-8129-3_7.
- Zamri M.F.M.A., Hasmady S., Akhbar A., Ideris F., Shamsuddin A.H., Mofijur M., Rizwanul Fattah I.M., Mahlia T.M.I. 2021. A comprehensive review on anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137 (2021) 110637.
- Mirmohamadsadeghi S., Karimi K., Tabatabaei M., Aghbashlo M. 2019. Biogas production from food wastes: A review on recent developments and future perspectives. *Bioresource Technology Reports* 7 (2019) 100202.
- Mao C., Feng Y., Wang X., Ren G. 2015. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45 (2015), 540–555.
- Mazzeo S. (2018). *Progettazione ed analisi tecnico-economica di un impianto a digestione anaerobica per la produzione di biometano*. Tesi di Laurea Magistrale, Politecnico di Torino, 2018, Verda V.
- Zhang L., Loh K., Zhang J. 2019. Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects. *Bioresource Technology Reports* 5 (2019), 280-296.
- Rocamora I., Wagland S.T., Villa R., Simpson E.W., Fernandez O., Bajon-Fernandez Y. 2020. Dry anaerobic digestion of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology* 299 (2020), 122681.

- Srisowmeya G., Chakravarthy M., Nandhini Devi G. 2020. Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 119 (2020), 109587.
- Pramanik S. K., Suja F. B., Zain S. M., Pramanik B. K. 2019. The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: Prospects and constraints. *Bioresource Technology Reports* 8 (2019), 100310.
- 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 (2008), 755-781.
- Alavi-Borazjani S. A., Capela I., Tarelho L.A.C. 2020. Over-acidification control strategies for enhanced biogas production from anaerobic digestion: A review. *Biomass and Bioenergy* 143 (2020), 105833.
- De la Rubia M.A., Villamil J.A., Rodriguez J.J., Mohedano A.F. 2018. Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge. *Renewable Energy* 127 (2018), 697-704.
- Ge X., Xu F., Li Y. 2016. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresource Technology* 205 (2016), 239-249.
- Pellerá F.-M., Gidarakos E. 2016. Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016), 3217-3229.
- Li Y., Wang Y., Yu Z., Lu J., Li D., Wang G., Li Y., Wu Y., Li S., Xu F., Li G., Gong X. 2018. Effect of inoculum and substrate/inoculum ratio on the performance and methanogenic archaeal community structure in solid state anaerobic co-digestion of tomato residues with dairy manure and corn stover. *Waste Management* 81 (2018), 117-127.
- Motte J.-C., Escudié R., Bernet N., Delgenes J.-P., Steyer J.-P., Dumas C. 2013. Dynamic effect of total solid content, low substrate/inoculum ratio and particle size on solid-state anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 144 (2013), 141-148.
- Chen Y., Cheng J. J., Creamer K. S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008), 4044-4064.
- Xie S., Hai F.I., Zhan X., Guo W., Ngo H.H., Price W.E., Nghiem L.D. 2016. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. *Bioresource Technology* 222 (2016), 498-512.
- Braganca I., Sanchez-Soberon F., Pantuzza G.F., Alves A., Ratola N. 2020. Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. *Biomass and Bioenergy* 143 (2020), 105878.
- Holm-Nielsen J.B., Al Saedi T., Oleskowicz-Popiel P. 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology* 100 (2009), 5478-5484.

- Kapoor R., Ghosh P., Tyagi B., Vijay V.K., Vijay V., Thakur I.S., Kamyab H., Nguyen D.D., Kumar A. 2020. Advances in biogas valorization and utilization systems: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* 273 (2020), 123052.
- Fdez-Guelfo L.A., Alvarez-Gallego C., Sales Marquez D., Romero Garcia L.I. 2011. The effect of different pretreatments on biomethanation kinetics of industrial Organic Fraction of Municipal Solid Wastes (OFMSW). *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), 411-417.
- Parthiba Karthikeyan O., Trably E., Mehariya S., Bernet N., Wong J.W.C., Carrere H. 2018. Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. *Bioresource Technology* 249 (2018), 1025-1039.
- Atelge M.R., Atabani A.E., Banu J. R., Krisa D., Kaya M., Eskicioglu C., Kumar G., Lee C., Yildiz Y.S., Unalan S., Mohanasundaram R., Duman F. 2020. A critical review of pretreatment technologies to enhance anaerobic digestion and energy recovery. *Fuel* 270 (2020), 117494.
- Ariunbaatar J., Panico A., Esposito G., Pirozzi F., Lens P.N.L. 2014. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy* 123 (2014), 143-156.
- Carrere H., Dumas C., Battimelli A., Batstone D.J., Delgenès J.P., Steyer J.P., Ferrer I. 2010. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010), 1-15.
- Rasapoor M., Ajabshirchi Y., Adl M., Abdi R., Gharibi A. 2016. The effect of ultrasonic pretreatment on biogas generation yield from organic fraction of municipal solid waste under medium solids concentration circumstance. *Energy Conversion and Management* 119 (2016), 444-452.
- Joshi S.M., Gogate P.R. 2019. Intensifying the biogas production from food waste using ultrasound: Understanding into effect of operating parameters. *Ultrasonics - Sonochemistry* 59 (2019), 104755.
- Chen H., Yi H., Li H., Guo X., Xiao B. 2020. Effects of thermal and thermal-alkaline pretreatments on continuous anaerobic sludge digestion: Performance, energy balance and, enhancement mechanism. *Renewable Energy* 147 (2020), 2409-2416.
- Carrere H., Antonopoulou G., Affes R., Passos F., Battimelli A., Lyberatos G., Ferrer I. 2016. Review of feedstock pretreatment strategies for improved anaerobic digestion: From lab-scale research to full-scale application. *Bioresource Technology* 199 (2016), 386-397.
- Zielinski M., Debowski M., Kisielewska M., Nowicka A., Rokicka M., Szwarc K. 2019. Cavitation-based pretreatment strategies to enhance biogas production in a small-scale agricultural biogas plant. *Energy for Sustainable Development* 49 (2019), 21-26.
- Habashi N., Mehrdadi N., Mennerich A., Alighardashi A., Torabian A. 2016. Hydrodynamic cavitation as a novel approach for pretreatment of oily wastewater for anaerobic co-digestion with waste activated sludge. *Ultrasonics Sonochemistry* 31 (2016), 362–370.

- Pelleria F.-M., Santori S., Pomi R., Poletini A., Gidarakos E. 2016. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of olive mill solid waste. *Waste Management* 58 (2016), 160-168.
- Xu H., Li Y., Hua D., Zhao Y., Mu H., Chen H., Chen G. 2020. Enhancing the anaerobic digestion of corn stover by chemical pretreatment with the black liquor from the paper industry. *Bioresource Technology* 306 (2020), 123090.
- Bolado-Rodriguez S., Toquero C., Martin-Juarez J., Travaini R., Garcia-Encina P.A. 2016. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* 201 (2016), 182-190.
- Kainthola J., Kalamdhad A.S., Goud V.V. 2019. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. *Process Biochemistry* 84 (2019), 81-90.
- Elalami D., Carrere H., Monlau F., Abdelouahdi K., Oukarroum A., Barakat A. 2019. Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114 (2019), 109287.
- Ai P., Zhang X., Dinamarca C., Elsayed M., Yu L., Xi J., Mei Z. 2019. Different effects of ozone and aqueous ammonia in a combined pretreatment method on rice straw and dairy manure fiber for enhancing biomethane. *Bioresource Technology* 282 (2019), 275-284.
- Zhen G., Lu X., Kato H., Zhao Y., Li Y.-Y. 2017. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: Current advances, fullscale application and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69 (2017), 559–577.
- Sindhu R., Binod P., Pandey A. 2016. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. *Bioresource Technology* 199 (2016), 76-82.
- Lalak J., Kasprzycka A., Martyniak D., Tys J. 2016. Effect of biological pretreatment of *Agropyron elongatum* ‘BAMAR’ on biogas production by anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 200 (2016), 194-200.
- Weide T., Duque Baquero C., Schomaker M., Brugging E., Wetter C. 2020. Effects of enzyme addition on biogas and methane yields in the batch anaerobic digestion of agricultural waste (silage, straw, and animal manure). *Biomass and Bioenergy* 132 (2020), 105442.
- Liew Y.X., Chan Y.J., Manickam S., Chong M.F., Chong S., Tiong T.J., Lim J.W., Pan G.-T. 2020. Enzymatic pretreatment to enhance anaerobic bioconversion of high strength wastewater to biogas: A review. *Science of the Total Environment* 713 (2020), 136373.
- Cesaro A., Belgiorno V. 2014. Pretreatment methods to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. *Chemical Engineering Journal* 240 (2014), 24–37.

- Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J.L., Guwy A.J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., Van Lier J.B. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology* 59 (2009), 927-934.
- Bala R., Gupta G.K., Dasgupta B.V., Mondal M.K. 2019. Pretreatment optimisation and kinetics of batch anaerobic digestion of liquidised OFMSW treated with NaOH: Models verification with experimental data. *Journal of Environmental Management* 237 (2019), 313–321.
- Zhang J., Luo W., Wang Y., Li G., Liu Y., Gong X., 2019. Anaerobic cultivation of waste activated sludge to inoculate solid state anaerobic co-digestion of agricultural wastes: Effects of different cultivated periods. *Bioresource Technology* 294, 122078.
- Dantas de Silva K.C., Cavalcante de Amorim M.C., Galvao R.S., De Oliveira Goncalves Y.B., De Souza e Silva P.T., Costa Barros E.S. 2020. Effect of the inoculum/ substrate ratio on the biochemical methane potential (BMP) of grape marc. *Rev. Ambient e Agua*, Vol 15. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2541>.
- Li H., Li C., Liu W., Zou S. 2012. Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 123 (2012), 189–194.
- De la Rubia M.A., Villamil J.A., Rodriguez J.J., Borja R., Mohedano A.F. 2018. Mesophilic anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with the liquid fraction from hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Waste Management* 76 (2018), 315-322.
- Al Mamun M.R., Torii S. 2015. Production of Biomethane from Cafeteria, Vegetable and Fruit Wastes by Anaerobic Co-Digestion Process. *Journal of Advanced Agricultural Technologies* 3 (2015), 321-325.
- Bhat A.P., Gogate P.R. 2021. Cavitation-based pre-treatment of wastewater and waste sludge for improvement in the performance of biological processes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021), 104743.
- Mehr A.S., Gandiglio M., MosayebNezhad M., Lanzini A., Mahmoudi S.M.S., Yari M., Santarelli M. 2017. Solar-assisted integrated biogas solid oxide fuel cell (SOFC) installation in wastewater treatment plant: Energy and economic analysis. *Applied Energy* 191 (2017), 620-638.
- Gomez-Camacho C.E., Ruggeri B. 2019. Energy Sustainability Analysis (ESA) of Energy-Producing Processes: A Case Study on Distributed H₂ Production. *Sustainability* 11 (2019), 4911. <https://doi.org/10.3390/su11184911>.
- Novarino D., Zanetti M.C. 2012. Anaerobic digestion of extruded OFMSW. *Bioresource Technology* 104 (2012), 44–50.
- Mönch-Tegeeder M., Lemmer A., Oechsner H. 2014. Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in a full-scale biogas process. *Energy* 73 (2014), 523-530.

- Lee I., Han J.-I. 2013. The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013), 1450-1455.
- Dhar B.R., Nakhla G., Ray M.B. 2012. Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge. *Waste Management* 32 (2012), 542-549.
- Chen H., Yi H., Li H., Guo X., Xiao B. 2020. Effects of thermal and thermal-alkaline pretreatments on continuous anaerobic sludge digestion: Performance, energy balance and, enhancement mechanism. *Renewable Energy* 147 (2020), 2409-2416.
- Masci F., 2020. Impianto Biogas e Biometano: Incentivi e Decreto. *LuceGas.it*. <https://luce-gas.it/guida/rinnovabili/biogas>. Ultima consultazione 19/03/2021.

Ringraziamenti

Un ringraziamento iniziale vorrei rivolgerlo alla Prof.ssa Tonia Tommasi e all'Ing. Francesca Demichelis, per la pazienza, la professionalità e la leggerezza con cui mi hanno permesso di portare a termine questo piccolo traguardo personale.

Ci sarebbero così tante cose da dire. Giunto allo scadere dell'ultimo atto della mia carriera universitaria mi passano tante cose per la testa, tanti momenti. Sono confuso. Terminando ingegneria molti esordirebbero con "Non è stato semplice, ma..."; eppure per me è stato semplice. È stato semplice perché ogni sfida non l'ho mai affrontata da solo, nonostante ci siano state le difficoltà, ne sono sempre uscito vincitore grazie all'influenza attiva o passiva di persone speciali. E dei ringraziamenti in una tesi non potranno mai esprimere a pieno la gratitudine che nutro, né l'affetto che provo, per te che stai leggendo o ascoltando queste parole.

Vorrei poter scrivere che sono infinitamente felice per la laurea magistrale, ma mentirei; perché la vera felicità mi scaturisce dal fatto che il vero progetto che sto portando avanti, chiamato Vita, comprenda te al suo interno e se oggi posso festeggiare a pieno il conseguimento di un titolo, così come qualsiasi altra cosa, è perché posso condividere tale gioia con te. Non esiste un traguardo più importante.

Non mi dilungo oltre semplicemente perché sai già tutto e, per quanto banale possa sembrare, ancora una volta, ti dico: Grazie. Dal me più vero.

Alessio Rizza