

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Ottimizzazione del processo di digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi urbani mediante l'aggiunta di biochar



Relatore:

Prof. Fabio Alessandro Deorsola

Correlatrice:

Prof.ssa Francesca Demichelis

Candidato:

Di Noto Marco

A.A. 2022/2023

Indice

1	INTRODUZIONE.....	1
1.1.	IL PANORAMA MONDIALE ED EUROPEO	1
1.2.	GESTIONE DEI RIFIUTI ORGANICI.....	2
1.2.1.	<i>Incenerimento</i>	2
1.2.2.	<i>Coincenerimento</i>	3
1.2.3.	<i>Discariche</i>	3
1.2.4.	<i>Compostaggio</i>	3
1.2.5.	<i>Mangime per animali</i>	4
1.2.6.	<i>Trattamento meccanico - biologico</i>	4
2	DIGESTIONE ANAEROBICA.....	5
2.1.	DESCRIZIONE DEL PROCESSO.....	5
2.2.	STEP DEL PROCESSO	5
2.2.1.	<i>Idrolisi</i>	5
2.2.2.	<i>Acidogenesi</i>	5
2.2.3.	<i>Acetogenesi</i>	5
2.2.4.	<i>Metanogenesi</i>	6
2.3.	PARAMETRI DI PROCESSO	6
2.3.1.	<i>Temperatura</i>	6
2.3.2.	<i>Tempo di ritenzione idraulico</i>	7
2.3.3.	<i>C/N</i>	7
2.3.4.	<i>Miscelazione</i>	8
2.3.5.	<i>Rapporto substrato - inoculo</i>	8
2.3.6.	<i>Carico organico</i>	8
2.3.7.	<i>pH</i>	8
2.4.	DIGESTIONE ANAEROBICA A DOPPIO STADIO.....	9
2.5.	POSSIBILI INIBITORI E COMPOSTI TOSSICI	9
2.5.1.	<i>Acido solfidrico</i>	9
2.5.2.	<i>Antibiotici</i>	10
2.5.3.	<i>Ammoniaca</i>	10
2.5.4.	<i>Acidi grassi volatili</i>	10
2.6.	TIPOLOGIE DI PRETRATTAMENTO	10
2.6.1.	<i>Chimico</i>	11
2.6.1.1.	Solventi acidi	11
2.6.1.2.	Solventi basici.....	11

2.6.1.3.	Liquidi ionici.....	11
2.6.2.	<i>Meccanico</i>	11
2.6.3.	<i>Ultrasuoni</i>	11
2.6.4.	<i>Microonde</i>	12
2.6.5.	<i>Biologico</i>	12
2.6.6.	<i>Termico</i>	12
2.6.7.	<i>Combinazione di pretrattamenti</i>	13
2.7.	BIOCHAR.....	13
2.8.	IMPIANTI ESISTENTI.....	14
3	MATERIALI E METODI.....	17
3.1.	IMPIANTO DI DIGESTIONE ANAEROBICA	17
3.2.	INOCULO.....	17
3.3.	SCARTI ALIMENTARI.....	17
3.4.	LETAME	18
3.5.	BIOCHAR.....	18
3.6.	CONFIGURAZIONI	18
3.7.	ANALISI ESEGUITE.....	26
3.7.1.	<i>Solidi totali e solidi volatili</i>	26
3.7.2.	<i>Analisi elementare</i>	28
3.7.3.	<i>pH</i>	29
3.7.4.	<i>FOS/TAC</i>	31
3.7.5.	<i>Gas cromatografia</i>	32
3.8.	VALUTAZIONE DELLA CINETICA.....	33
3.9.	BILANCIO ENERGETICO	34
4	RISULTATI.....	36
4.1.	MESOFILIA	36
4.1.1.	<i>Caratterizzazione substrati e inoculo prima del processo</i>	36
4.1.2.	<i>Produzioni biogas e metano mesofilia</i>	41
4.1.3.	<i>Analisi di controllo del processo di digestione anaerobica</i>	46
4.1.4.	<i>Cinetica del primo ordine</i>	53
4.1.5.	<i>Energy Sustainable Index</i>	54
4.2.	TERMOFILIA	55
4.2.1.	<i>Caratterizzazione substrati e inoculo prima del processo</i>	55
4.2.2.	<i>Produzione biogas e metano termofilia</i>	58
4.2.1.	<i>Analisi di controllo del processo di digestione anaerobica</i>	62

4.2.2.	<i>Cinetica del primo ordine</i>	70
4.2.3.	<i>Energy Sustainable Index</i>	71
4.3.	CONFRONTO DATI DI PRODUZIONE RELATIVI A BIOGAS E METANO	72
5	CONCLUSIONI	75
	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	77
	RINGRAZIAMENTI	82

Indice delle Figure

FIGURA 1 - COMPOSIZIONE RIFIUTI SOLIDI URBANI NEI PAESI DELL'UNIONE EUROPEA (SHAH, AMIN AND PEPE, 2023)	2
FIGURA 2 - SCHEMA BASE DI UNA DIGESTIONE ANAEROBICA CON DOPPIO STADIO (LIU ET AL., 2006)	9
FIGURA 3 - EVOLUZIONE DELLA PRODUZIONE EUROPEA DI BIOMETANO (ABDALLA ET AL., 2022).....	15
FIGURA 4 - QUANTITÀ DI BIOGAS PRODOTTO IN UN ANNO NEI PAESI EU 27 (ABDALLA ET AL., 2022).....	15
FIGURA 5 - PRINCIPALI PAESI UE PRODUTTORI DI BIOMETANO E QUANTITA' (ABDALLA ET AL., 2022).....	16
FIGURA 6 – SCHEMA BASE DELL'IMPIANTO IMPLEMENTATO IN LABORATORIO	20
FIGURA 7 – SISTEMA INIZIALE DI SPIAZZAMENTO PER LA MISURA DELLA QUANTITÀ DI BIOGAS PRODOTTO.....	20
FIGURA 8 – SISTEMA DI SPIAZZAMENTO MEDIANTE SIRINGA E BECHER DI RACCOLTA ACQUA	21
FIGURA 9 – DISPOSIZIONE DEL SISTEMA PROVA MESOFILA	24
FIGURA 10 – DISPOSIZIONE SISTEMA PROVA TERMOFILA	25
FIGURA 11 - DISPOSIZIONE FINALE DEL SISTEMA PROVA TERMOFILA.....	26
FIGURA 12 – CAMPIONI UTILIZZATI PER IL CALCOLO DEI ST E SV	27
FIGURA 13 – ANALIZZATORE ELEMENTARE VARIO MACRO CUBE.....	29
FIGURA 14 – SCHEMA DELL'ELETTRODO DI MISURA (WIKIPEDIA COMMONS, 2010).....	30
FIGURA 15 – PH-METRO UTILIZZATO IN LABORATORIO	31
FIGURA 16 – GAS CROMATOGRAFO UTILIZZATO PER LA CARATTERIZZAZIONE DEL BIOGAS.....	32
FIGURA 17 - INTERFACCIA DEL GAS CROMATOGRAFO PER LA LETTURA DEI DATI	33
FIGURA 18 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA.....	36
FIGURA 19 - SOLIDI VOLATILI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA	38
FIGURA 20 - CHNSO SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA.....	39
FIGURA 21 - CONFRONTO PRODUZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI MESOFILE.....	41
FIGURA 22 – CONFRONTO PRODUZIONE METANO IN CONDIZIONI MESOFILE.....	44
FIGURA 23 - CONFRONTO PH IN CONDIZIONI MESOFILE.....	47
FIGURA 24 – CONFRONTO FOS/TAC IN CONDIZIONI MESOFILE.....	49

FIGURA 25 – CONFRONTO CHNSO ULTIMO GIORNO IN CONDIZIONI MESOFILE...	50
FIGURA 26 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI MESOFILE.....	51
FIGURA 27 – CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI MESOFILE	52
FIGURA 28 - CONFRONTO VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE IN CONDIZIONI MESOFILE	53
FIGURA 29 - CONFRONTO ENERGY SUSTAINABLE INDEX IN CONDIZIONI MESOFILE	54
FIGURA 30 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA.....	55
FIGURA 31 - CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA.....	57
FIGURA 32 - CONFRONTO PRODUZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI TERMOFILE.....	58
FIGURA 33 - CONFRONTO PRODUZIONE METANO IN CONDIZIONI TERMOFILE....	60
FIGURA 34 - CONFRONTO PH IN CONDIZIONI TERMOFILE	62
FIGURA 35 - CONFRONTO FOS/TAC IN CONDIZIONI TERMOFILE.....	63
FIGURA 36 – CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE SEMPLICE IN CONDIZIONI TERMOFILE	65
FIGURA 37 CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE CON BC DOSE 1 IN CONDIZIONI TERMOFILE	66
FIGURA 38 - CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE CON BC DOSE 2 IN CONDIZIONI TERMOFILE	67
FIGURA 39 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI TERMOFILE.....	68
FIGURA 40 – CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI TERMOFILE	69
FIGURA 41 - CONFRONTO VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE IN CONDIZIONI TERMOFILE	70
FIGURA 42 - CONFRONTO ENERGY SUSTAINABLE INDEX IN CONDIZIONI TERMOFILE	71

Indice delle Tabelle

TABELLA 1 - PRIMI 25 PRODUTTORI DI RIFIUTI SOLIDI URBANI NEL MONDO (LIEM ET AL., 2023).....	1
TABELLA 2 – CONFIGURAZIONI MESOFILIA E RELATIVI CONTENUTI	22
TABELLA 3 - CONFIGURAZIONI TERMOFILIA E RELATIVI CONTENUTI	22
TABELLA 4 – DETTAGLIO CONTENUTO DELLE CONFIGURAZIONI PROVA MESOFILA.....	23
TABELLA 5 - DETTAGLIO CONTENUTO DELLE CONFIGURAZIONI PROVA TERMOFILIA.....	23
TABELLA 6 – DISPOSIZIONE E NOMENCLATURA SISTEMA PROVA MESOFILIA ...	24
TABELLA 7 - DISPOSIZIONE E NOMENCLATURA SISTEMA PROVA TERMOFILIA ...	25
TABELLA 8 – INTERPRETAZIONE RISULTATI FOS/TAC SECONDO DEULA- NIENBURG (LOSSIE AND PÜTZ, 2008)	32
TABELLA 9 – VALORI SOLIDI TOTALI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL’INIZIO DELLA PROVA IN MESOFILIA.....	37
TABELLA 10 – VALORI SOLIDI VOLATILI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL’INIZIO DELLA PROVA IN MESOFILIA	39
TABELLA 11 – VALORI ANALISI ELEMENTARE SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA.....	40
TABELLA 12 – VALORI BIOGAS PRODOTTO IN CONDIZIONI MESOFILIE	43
TABELLA 13 - COMPOSIZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI MESOFILIE	43
TABELLA 14 - QUANTITÀ DI METANO PRODOTTO IN CONDIZIONI MESOFILIE	44
TABELLA 15 – VALORI PH DIGESTATI IN CONDIZIONI MESOFILIE	48
TABELLA 16 - VALORI FOS/TAC IN CONDIZIONI MESOFILIE	49
TABELLA 17 – VALORI ANALISI ELEMENTARE FINE CONDIZIONI MESOFILIE	50
TABELLA 18 - VALORI ANALISI SOLIDI TOTALI DIGESTATI IN CONDIZIONI MESOFILIE	51
TABELLA 19 - VALORI ANALISI SOLIDI VOLATILI DIGESTATI CONDIZIONI MESOFILIE	52
TABELLA 20 - VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE CONDIZIONI MESOFILIE...	54
TABELLA 21 - VALORI ESI IN CONDIZIONI MESOFILIE	55
TABELLA 22 – VALORI SOLIDI TOTALI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL’INIZIO DELLA PROVA IN TERMOFILIA	56
TABELLA 23 – VALORI SOLIDI VOLATILI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL’INIZIO DELLA PROVA IN TERMOFILIA	57
TABELLA 24 - VALORI BIOGAS PRODOTTO IN CONDIZIONE TERMOFILIE.....	59
TABELLA 25 - COMPOSIZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI TERMOFILIE.....	59

TABELLA 26 - QUANTITÀ DI METANO PRODOTTO IN CONDIZIONI TERMOFILE ...	60
TABELLA 27 - VALORI PH DIGESTATI IN CONDIZIONI TERMOFILE	63
TABELLA 28 - VALORI FOS/TAC IN CONDIZIONI TERMOFILE.....	64
TABELLA 29 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CODIGESTIONE SEMPLICE CONDIZIONI TERMOFILE	65
TABELLA 30 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CON BIOCHAR DOSE 1 CONDIZIONI TERMOFILE	66
TABELLA 31 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CON BIOCHAR DOSE 2 CONDIZIONI TERMOFILE	68
TABELLA 32 - VALORI ANALISI SOLIDI TOTALI DIGESTATI IN CONDIZIONI TERMOFILE	68
TABELLA 33 - VALORI ANALISI SOLIDI VOLATILI DIGESTATI CONDIZIONI TERMOFILE	69
TABELLA 34 - VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE CONDIZIONI TERMOFILE	70
TABELLA 35 - VALORI ESI IN CONDIZIONI TERMOFILE	71

Indice delle abbreviazioni

AGV: acidi grassi volatili;

BC: biochar;

DA: digestione anaerobica;

ESI: Energy Sustainable Index;

FORSU: Frazione organica rifiuti solidi urbani;

GC: gas cromatografia;

HRT: Hydraulic Retention Time;

OLR: Organic Loading Rate;

SA: scarti alimentari;

ST: solidi totali;

SV: solidi volatili

1 Introduzione

1.1. Il panorama mondiale ed europeo

Nel mondo, sono prodotti circa 1.3 miliardi di tonnellate di rifiuti solidi urbani l'anno (Abdollahi Saadatlu, Barzinpour and Yaghoubi, 2022) e si stima che, entro il 2030, la cifra possa raggiungere 2.59 miliardi di tonnellate fino a toccare 3.4 miliardi di tonnellate entro il 2050. Questo incremento è da attribuire soprattutto alla rapida crescita della popolazione mondiale degli ultimi due secoli che si stima possa raggiungere 8.5 miliardi di persone nel 2030 (Peng *et al.*, 2023).

Tra i maggiori produttori di rifiuti a livello mondiale troviamo Cina, Stati Uniti e India (Tabella 1). Questi tre stati, da soli, producono il 39.5% w/w dei rifiuti solidi urbani totali prodotti dalle 25 Nazioni oggetto dello studio. In questa classifica, l'Italia si colloca al terzultimo posto contribuendo soltanto per il 2% w/w (Liem *et al.*, 2023).

TABELLA 1 - PRIMI 25 PRODUTTORI DI RIFIUTI SOLIDI URBANI NEL MONDO (LIEM ET AL., 2023)

NO	COUNTRY NAME	COUNTRY CODE	REGION	INCOME LEVEL CLASSIFICATION	POPULATION		URBAN POPULATION (%)		TOTAL MSW GENERATION (2019) (TON/YEAR)
					2020	2021	2020	2021	
1	China	CHN	EAP	UMI	1,411,100,000	1,412,360,000	61.428	62.512	395,081,376
2	India	IND	SA	LMI	1,380,004,385	1,393,409,033	34.926	35.393	189,750,000
3	United States	USA	US	HI	331,501,080	331,893,745	82.664	82.873	265,224,528
4	Indonesia	IDN	EAP	LMI	273,523,621	276,361,788	56.641	57.29	65,200,000
5	Pakistan	PAK	SA	LMI	220,892,331	225,199,929	37.165	37.44	30,760,000
6	Brazil	BRA	LAC	UMI	212,559,409	213,993,441	87.073	87.317	79,069,584
7	Nigeria	NGA	AF	LMI	206,139,587	211,400,704	51.958	52.746	27,614,830
8	Bangladesh	BGD	SA	LMI	164,689,383	166,303,494	38.177	38.946	14,778,497
9	Russian Federation	RUS	ECA	UMI	144,073,139	143,446,060	74.754	74.934	60,000,000
10	Mexico	MEX	LAC	UMI	128,932,753	130,262,220	80.731	81.016	53,100,000
11	Japan	JPN	EAP	HI	126,261,000	125,681,593	91.782	91.867	42,720,000
12	Ethiopia	ETH	AF	LI	114,963,583	117,876,226	21.695	22.174	6,532,787
13	Philippines	PHL	EAP	LMI	109,581,085	111,046,910	47.408	47.684	14,631,923
14	Egypt, Arab Rep.	EGY	MENA	LMI	102,334,403	104,258,327	42.783	42.862	21,000,000
15	Vietnam	VNM	EAP	LMI	97,338,583	98,168,829	37.34	38.052	9,570,300
16	Congo, Dem. Rep.	COD	AF	LI	89,561,404	92,377,986	45.638	46.235	14,385,226
17	Turkiye	TUR	ECA	UMI	84,339,067	85,042,736	76.105	76.569	35,374,156
18	Iran, Islamic Rep.	IRN	MENA	LMI	83,992,953	85,028,760	75.874	76.345	17,885,000
19	Germany	DEU	ECA	HI	83,160,871	83,129,285	77.453	77.544	50,627,876
20	Thailand	THA	EAP	UMI	69,799,978	69,950,844	51.43	52.163	26,853,366
21	United Kingdom	GBR	ECA	HI	67,081,000	67,326,569	83.903	84.152	30,771,140
22	France	FRA	ECA	HI	67,379,908	67,499,343	80.975	81.242	36,748,820
23	Italy	ITA	ECA	HI	59,449,527	59,066,225	71.039	71.346	30,088,400
24	Tanzania	TZA	AF	LMI	59,734,213	61,498,438	35.227	35.954	9,276,995
25	South Africa	ZAF	AF	UMI	59,308,690	60,041,996	67.354	67.847	18,457,232
Total					5,747,701,953	5,792,624,481			1,545,502,036

Allo stato attuale, l'Europa risulta posizionata al secondo posto per produzione di rifiuti solidi urbani con 392 milioni di tonnellate annue prodotte corrispondenti al 30% w/w dei rifiuti totali prodotti (Shah, Amin and Pepe, 2023).

La ripartizione dei rifiuti tra gli stati membri dell'Unione Europea è molto variegata come riportato in *Figura 1*.

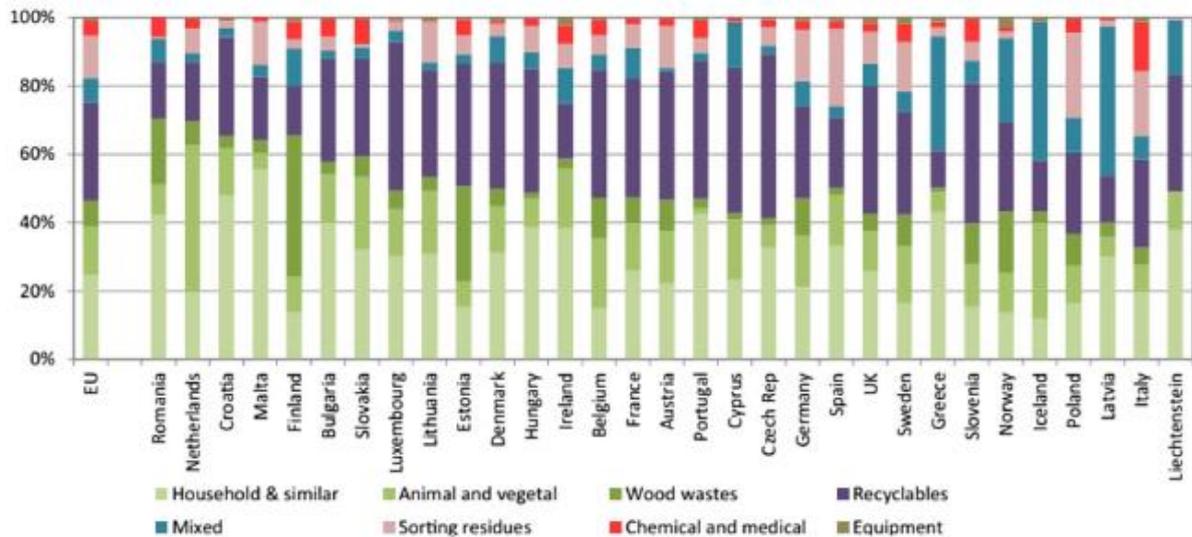


FIGURA 1 - COMPOSIZIONE RIFIUTI SOLIDI URBANI NEI PAESI DELL'UNIONE EUROPEA (SHAH, AMIN AND PEPE, 2023)

Circa il 45% w/w dei rifiuti prodotti è costituito da scarti provenienti dalle abitazioni uniti a rifiuti di origine animale e vegetale mentre la rimanente parte comprende rifiuti riciclabili (carta, vetro, plastica e alluminio) per circa il 35% w/w seguiti da rifiuti misti e in minima parte da scarti di lavorazioni chimiche e rifiuti sanitari.

1.2. Gestione dei rifiuti organici

Secondo il più recente studio Eurostat, circa 86 milioni di tonnellate di rifiuti organici sono stati prodotti in un solo anno dagli stati membri dell'Unione Europea, il 60% w/w di questi è costituito da scarti alimentari, il 35% w/w da residui di natura vegetale e la rimanente parte è stata classificata come "altro" (van der Linden and Reichel, 2020).

I trattamenti che tali rifiuti affrontano variano in base all'origine degli stessi, alla Nazione produttrice e al suo grado di sviluppo tecnologico. Qui di seguito si propongono le principali tecniche attualmente in uso a livello mondiale.

1.2.1. Incenerimento

L'incenerimento è uno dei metodi più utilizzati nel mondo per la gestione dei rifiuti. Esso consiste nel condurre una reazione di combustione completa utilizzando i rifiuti come combustibile, permettendo di raggiungere 800 – 900 °C di temperatura. Tale processo permette di eliminare fino al 90% degli agenti patogeni presenti nel rifiuto e di generare energia termica per il teleriscaldamento o per altri usi industriali riducendo il volume e la massa del rifiuto finale.

I principali svantaggi sono legati al basso potere calorifico dei rifiuti, soprattutto se comparati ai combustibili usuali quali metano o oli (Ma and Liu, 2019). Un effetto negativo riguarda invece le emissioni di SO_x, CO_x e NO_x scaturite dal processo di combustione che si ripercuotono sugli alti costi di gestione e di manutenzione dell'impianto a causa dei

sistemi di abbattimento necessari al fine di rispettare i limiti imposti dalla legge (Ma and Liu, 2019).

1.2.2. Coincenerimento

È molto simile all'incenerimento ma questa tecnica permette di ridurre le emissioni dei prodotti di combustione in atmosfera in quanto, parte di essi sarà costituito da CO_x , SO_x e NO_x mentre il resto consiste in prodotti di combustione solidi o gassosi i quali trovano impiego in altri campi dell'industria. La differenza sostanziale risiede nel fatto che dall'incenerimento è possibile ricavare energia sotto forma di calore e/o elettricità alimentando rifiuti mentre dal co-incenerimento l'alimentazione può comprendere anche fanghi di depurazione e residui dei processi di lavorazione di aziende limitrofe allo stabilimento (Ma and Liu, 2019).

1.2.3. Discariche

Il processo più vetusto tra quelli elencati, esso consiste nel collocare i rifiuti in delle apposite aree del territorio nazionale affinché i batteri in essi presenti li decompongano nel tempo. I problemi di tale metodo sono molteplici: innanzitutto il rischio di contaminazione del suolo e delle falde acquifere sottostanti in caso di usura e mancata manutenzione delle barriere che separano il rifiuto dal terreno ma anche la probabilità di nascita e diffusione di determinate malattie, soprattutto a causa degli animali che si recano in tali luoghi in cerca di nutrimento. Altro problema è l'emissione diretta in atmosfera di gas metano causata dall'attività dei batteri metanigeni che rende tali luoghi pericolosi anche per gli operatori stessi che vi svolgono operazioni di compressione, redistribuzione e scarico dei rifiuti ricordando che, come per la CO_2 , il metano è un gas serra che contribuisce al surriscaldamento globale.

A causa di tutti questi inconvenienti, tale metodo ha subito pesanti restrizioni che hanno visto una diminuzione della percentuale di rifiuti in discarica dall'81% w/w nel 1994 al 20% w/w nel 2008 (Ma and Liu, 2019).

1.2.4. Compostaggio

Esso consiste nel compattare i rifiuti organici e lasciare che i microrganismi aerobici li degradino producendo un prodotto solido e ricco di nutrienti quali fosforo, potassio e azoto. Il metodo è conveniente in quanto risulta essere poco costoso e semplice da realizzare ma la tipologia del substrato trattato influisce in maniera sostanziale sui prodotti di reazione in quanto contenuti di acqua, olio e salinità elevati nella materia prima rendono il processo non sostenibile dal punto di vista ambientale a causa dello sviluppo di prodotti secondari derivanti dal processo di digestione aerobica.

Altri inconvenienti sono legati alla quantità di spazio richiesto per l'operazione, ai cattivi odori sviluppati e diffusi nei centri abitati limitrofi e ai lunghi tempi di permanenza che rendono tale metodo inapplicabile nei contesti di grandi città metropolitane. (Ma and Liu, 2019).

1.2.5. Mangime per animali

Questo metodo di gestione dei rifiuti organici, soprattutto alimentari, è giustificato dall'alta percentuale di nutrienti ancora presenti in essi che possono essere utilizzati grezzi oppure trattanti termofisicamente per eliminare il contenuto acquoso e poterli conservare per lunghi periodi. Tuttavia, è possibile che il trattamento termico mediante vapore ad alta pressione a temperature di 134-138°C non sempre riesca ad eliminare gli agenti patogeni responsabili di determinate malattie potenzialmente mortali come il prione responsabile della febbre della mucca pazza. Sebbene il mangime derivante dai rifiuti organici abbia vantaggi come il basso costo, la parte proteica di esso può causare l'omologia proteica, potenziale fonte di varie malattie, rappresentando una grave preoccupazione per la salute pubblica e una minaccia per il settore dell'allevamento. Attualmente, l'uso diretto come mangime per animali di scarti alimentari non trattati è stato sottoposto a norme stringenti in Paesi come Stati Uniti e Canada. L'Unione Europea ha invece vietato che tutti i mangimi derivanti dagli scarti alimentari rientrino nella catena di produzione alimentare umana. (Ma and Liu, 2019).

1.2.6. Trattamento meccanico - biologico

Questo tipo di trattamento riguarda la categoria di rifiuti denominata "indifferenziato" la cui composizione dipende dall'area di raccolta, dal Paese e dalla collaborazione del singolo cittadino. Il processo consiste principalmente nel separare la frazione organica da quella inorganica mediante varie tecniche che coinvolgono densità e dimensione del rifiuto. La prima separazione è atta a rimuovere carta e plastica che andranno contro a trattamenti termici, sono inoltre rimossi vetro, materiali tossici, metalli e imballaggi di varia natura. La parte organica affronta invece una stabilizzazione mediante digestione anaerobica o aerobica a seconda delle esigenze locali e una successiva separazione meccanica atta a rimuovere i residui di vetro, carta e plastica sfuggiti durante la prima separazione.

Tuttavia, tale metodologia ha una scarsa efficienza a causa delle quantità e delle diverse caratteristiche dei rifiuti appena elencati che non vengono smaltiti durante la digestione e le quali dimensioni risultano troppo piccole per essere separati meccanicamente. Tale problema è amplificato dalla presenza di metalli pesanti come Nichel, Zinco e Cadmio contenuti principalmente nelle batterie. In generale, si può affermare che attualmente questa è la miglior tecnica in termini di sostenibilità per il trattamento del rifiuto indifferenziato, la cui efficienza, però, dipende strettamente dalla composizione del rifiuto in ingresso all'impianto (Di Lonardo, Lombardi and Gavasci, 2012).

2 Digestione Anaerobica

2.1. Descrizione del processo

La digestione anaerobica consiste nella trasformazione del rifiuto alimentato all'impianto in biogas, composto principalmente da metano, anidride carbonica e in minima parte da acido solfidrico. Un altro prodotto della reazione in forma solida-liquida è il digestato. Esso è costituito dalla quota parte di molecole non degradate dai microrganismi e risulta essere mediamente ricco di sostanze nutritive.

La frazione solida è raccolta, trattata e riutilizzata come ammendante per terreni agricoli mentre la parte liquida è costituita prevalentemente da acqua e in minima parte da ammoniaca e acidi carbossilici non degradati. La principale differenza che distingue questo processo dal compostaggio è che quest'ultimo è condotto in condizioni aerobiche, quindi in presenza di ossigeno, mentre la digestione anaerobica avviene in assenza di ossigeno o più raramente in presenza di un'esigua quantità di esso (Neshat *et al.*, 2017).

2.2. Step del processo

Le principali reazioni biochimiche coinvolte durante la digestione anaerobica sono suddivise in quattro fasi: idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi condotte in parallelo all'interno del reattore.

2.2.1. Idrolisi

In questa prima fase, i legami che costituiscono molecole complesse come polimeri, lipidi, proteine e acidi nucleici vengono scissi dando origine a molecole più semplici e facilmente solubili come acidi grassi, monosaccaridi, peptidi e basi azotate. Lo step di idrolisi è condotto dalle seguenti famiglie di microrganismi: Clostridium, Peptococcus, Bifidobacterium, Desulphovibrio, Corynebacterium, Lactobacillus, Actinomyces, Staphylococcus ed Escherichia Coli. L'idrolisi risulta essere lo step limitante della digestione anaerobica a causa della elevata presenza di molecole complesse nei substrati in ingresso.

2.2.2. Acidogenesi

Conosciuta anche come fermentazione, essa consiste nella degradazione delle singole unità costituenti le macromolecole con la conseguente produzione di idrogeno, anidride carbonica, acido formico, metanolo, metilammine, acido propionico, acido butirrico e acqua. In questo step vengono prodotti gli acidi grassi volatili (AGV), delle molecole ricche di energia contenenti 2-4 atomi di carbonio che costituiranno i reagenti della reazione di metanogenesi la quale sfrutterà anche l'idrogeno originatosi dalla degradazione dei monomeri prodotti dalla reazione di idrolisi.

2.2.3. Acetogenesi

E' un particolare processo che trasforma i prodotti dell'acidogenesi come ione biocarbonato e idrogeno molecolare in acetato mediante i batteri omoacetogeni (Kainthola, Kalamdhad and Goud, 2019). Tale reazione è di particolare importanza in quanto l'acido acetico è l'acido carbossilico che, reagendo con l'acqua, produce un maggior numero di atomi di idrogeno che, reagendo con l'anidride carbonica, andranno a formare metano. Per tale

motivo, la sua presenza è un indicatore non di scarsa rilevanza durante il processo di digestione.

2.2.4. Metanogenesi

Ultimo stadio della digestione, essa consiste nella produzione di metano da parte di due ceppi di microrganismi: i metanigeni acetoclastici, che degradano l'acido acetico, e i metanigeni idrogenofili che utilizzano idrogeno molecolare, ione bicarbonato, anidride carbonica e metanolo come reagenti per formare metano e acqua. I metanigeni acetoclastici degradano l'acetato in metano e anidride carbonica contrariamente ai metanigeni idrogenofili che utilizzano idrogeno come donatore di elettroni e CO₂ come accettore di elettroni che quindi si riduce.

I microrganismi responsabili della metanogenesi fanno parte delle famiglie: Methanobacterium, Methanobacillus, Methanococcus, Methanothrix e Methanosarcina ritrovati anche nello stomaco dei ruminanti (Neshat *et al.*, 2017). Methanosarcina e Methanothrix sfruttano l'acetato per la conversione in metano mentre Methanobacterium, Methanobacillus, Methanococcus sfruttano H₂ e CO₂.

2.3. Parametri di processo

Per condurre il processo nelle condizioni ottimali, è necessario stabilire e monitorare l'andamento dei parametri chimico-fisici che lo contraddistinguono individuando gli intervalli operativi in cui il sistema può operare e correggendoli opportunamente in caso essi deviano dagli intervalli delle normali condizioni operative e dalle relative evoluzioni temporali.

2.3.1. Temperatura

La digestione anaerobica può avvenire in tre diverse condizioni: termofile, mesofile e psicrofile.

In mesofilia il valore di temperatura è contenuto nel range 30 - 40 °C mentre in termofilia tra i 50 e i 60 °C. Generalmente, in ambito industriale e di ricerca, si opera alle temperature intermedie di 35 e 55 °C tuttavia, sono presenti studi condotti anche a temperature diverse appartenenti all'intervallo 37 - 42 °C (Kumar *et al.*, 2021).

Le condizioni mesofile possiedono il vantaggio di richiedere un ridotto apporto di energia per mantenere costante la temperatura di reazione. Per quanto riguarda la termofilia, essa ha il vantaggio di favorire la cinetica della reazione garantendo un tempo di residenza minore rispetto al caso precedente. È facile intuire come lo svantaggio di tale condizione operativa risieda nell'energia necessaria al sistema per essere mantenuto alla temperatura di progetto.

Una terza opzione è da individuare nelle condizioni psicrofile in cui la temperatura si colloca nell'intervallo 15-30 °C e vede un optimum a 25 °C ma tali temperature risultano così basse da inibire la cinetica dei microrganismi (Srisowmeya, Chakravarthy and Nandhini Devi, 2020) anche se sono presenti studi condotti ad una temperatura di 20 °C (Cruz Viggi *et al.*, 2017) che sembrano rivalutare queste condizioni operative mediante l'adozione di alcuni accorgimenti specifici.

2.3.2. Tempo di ritenzione idraulico

Spesso indicato con l'acronimo inglese HRT corrispondente a "Hydraulic Retention Time", esso corrisponde al tempo medio di permanenza del substrato nel reattore nei processi in continuo. È un parametro di notevole importanza nell'ambito dei bioprocessi in quanto ha effetti sull'attività metabolica dei microrganismi e conseguentemente sulla produzione di biogas del reattore.

Alti valori dell'HRT portano alla morte dei microrganismi presenti all'interno del reattore a causa dell'insufficiente apporto di nutrienti, al contrario, un valore di HRT troppo basso ha come effetto una scarsa resa in biogas e un accumulo di AGV (Neshat *et al.*, 2017). Ciò è possibile osservarlo in uno studio condotto per valutare l'effetto dei diversi valori di HRT in cui la minima resa in metano si è riscontrata in un tempo medio di permanenza di 13 giorni, la massima resa è stata registrata 50 giorni per poi subire una diminuzione in un tempo complessivo di reazione pari a 100 giorni (Salminen and Rintala, 2002).

Definendo con:

V: volume del reattore;

Q: portata in ingresso al reattore.

Si può costruire la formula per determinare l'HRT.

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (1)$$

2.3.3. C/N

Il rapporto carbonio/azoto è un altro indicatore della qualità del processo digestivo. Diversi studi hanno confermato come il valore ottimale ricada nel range 15-30 ma esso è strettamente legato alla tipologia di substrato adoperato e al processo considerato. Per esempio, nella digestione anaerobica di residui alimentari il range ottimale è pari a 17-30 (Srisowmeya, Chakravarthy and Nandhini Devi, 2020) mentre nel caso di una co-digestione di scarti del raccolto e letame bovino il range è ridotto a 15-25 fino ad arrivare ad un valore di 11-14 nel caso di digestione di solo letame.

In generale, si può affermare come un rapporto carbonio/azoto alto provochi un apporto di azoto insufficiente ai microrganismi inibendo la loro attività catalitica, soprattutto nel caso dei metanigeni, con conseguente diminuzione della resa in metano. D'altro canto, un rapporto basso è sintomo di uno scarso apporto nutritivo che porta ad una limitata crescita batterica e ad un conseguente accumulo di azoto ammoniacale e acidi grassi volatili all'interno del reattore.

2.3.4. Miscelazione

Al fine di omogeneizzare il nutrimento su tutto il volume di reazione, è necessario movimentare il substrato adoperando specifiche giranti da scegliere in base a vari parametri operativi di natura fluidodinamica e geometrica come la viscosità del substrato, le dimensioni del reattore e la quantità stessa di substrato trattato (Neshat *et al.*, 2017).

Un miscelamento poco spinto provoca un accumulo di solidi nel reattore con conseguente formazione di zone morte e una riduzione dell'efficienza di conversione in biogas. D'altra parte, un miscelamento troppo accentuato, oltre a richiedere più energia del necessario, rischierebbe di uccidere i microrganismi a causa degli alti sforzi di taglio (Srisowmeya, Chakravarthy and Nandhini Devi, 2020).

2.3.5. Rapporto substrato - inoculo

Un altro parametro che influenza la resa in biogas è il rapporto substrato/inoculo che risulta rilevante nei cammini metabolici dei microrganismi. Un valore basso di esso provoca un accumulo di acidi organici e alcoli, per questo motivo, si preferisce optare per un rapporto maggiore di 2 sia per ragioni inerenti la stabilità del sistema sia per valorizzare la quantità di substrato residua e diminuire i tempi di acclimatazione dell'inoculo (Srisowmeya, Chakravarthy and Nandhini Devi, 2020).

2.3.6. Carico organico

Spesso indicato con la sigla inglese "Organic Loading Rate" (OLR), esso definisce la quantità di solido organico secco alimentato al reattore su unità di volume e di tempo. Anch'esso ha un ruolo chiave nelle prestazioni dei microrganismi in quanto un valore eccessivamente alto porta ad un'idrolisi predominante che ha come culmine un accumulo di AGV e CO₂ prodotti dai batteri acidogeni con conseguente abbassamento del pH dell'ambiente di reazione e saturazione dello stesso con anidride carbonica. Ciò si può evitare nel caso di una co-digestione di un substrato di origine alimentare (esempio scarti alimentari) e un substrato alcalino come possono essere le deiezioni animali (Neshat *et al.*, 2017). Altro problema che scaturisce da un OLR alto riguarda la pompa di movimentazione la quale, a causa dell'eccessiva presenza di solidi nell'alimentazione, opera in maniera non appropriata, danneggiandosi o dando vita a problemi di natura fluido-meccanica (Rico *et al.*, 2015).

2.3.7. pH

Il pH è un parametro fondamentale nel processo di digestione anaerobica. Un basso valore di pH appartenente all'intervallo 5-6, favorisce la produzione di AGV e quindi gli step di acidogenesi e acetogenesi mentre pH più basici pari a 7-8, favoriscono lo step di metanogenesi. Un pH ottimale è quindi difficile da trovare in condizioni di digestione anaerobica (DA) a singolo stadio mentre risulta più facile raggiungere il valore desiderato e controllarlo nei processi a doppio stadio.

2.4. Digestione anaerobica a doppio stadio

Fino ad ora si è parlato di un solo reattore in cui avvengono i quattro step precedentemente indicati, tuttavia, questa configurazione presenta delle problematiche non irrilevanti riguardanti le condizioni operative ottimali diverse per ogni step. Difatti, nelle prime tre fasi che riguardano idrolisi, acidogenesi e acetogenesi si ha il massimo della resa mantenendo un pH tra 5 e 6 con un HRT di 2-4 giorni mentre nell'ultimo step, relativo alla metanogenesi, il pH ottimale si attesta tra 7 e 8 con un HRT compreso tra gli 8 e i 10 giorni (Srisowmeya, Chakravarthy and Nandhini Devi, 2020).

Per rimediare a queste differenze, si è optato di condurre la digestione non più in un solo stadio bensì in due stadi distinti. La configurazione (*Figura 2*) vede la divisione del processo in due parti: la prima costituita da un reattore in cui avvengono le reazioni di idrolisi, acidogenesi e acetogenesi ad opera dei batteri preposti; la seconda parte è dominata interamente dalla metanogenesi che, attraverso i batteri metanigeni, sfrutta i prodotti del reattore precedente (principalmente acetato, AGV, CO₂ e H₂) per convertirli in metano e acqua. Questa suddivisione ha una notevole rilevanza per vari aspetti in quanto permette di stabilire due condizioni di processo diverse per ogni reattore valorizzando il substrato in ingresso. È inoltre possibile decidere quale dei due processi favorire in base al prodotto maggiormente desiderato tra idrogeno e metano.

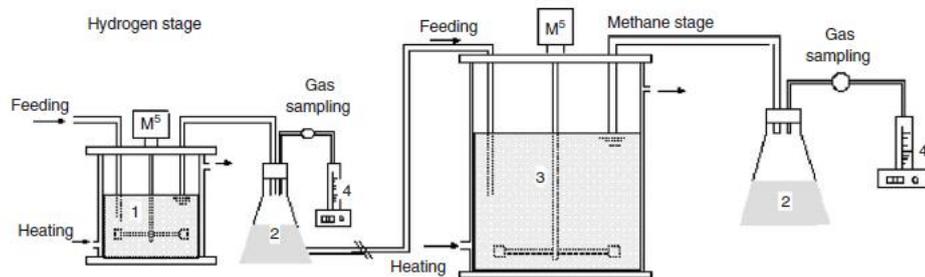


FIGURA 2 - SCHEMA BASE DI UNA DIGESTIONE ANAEROBICA CON DOPPIO STADIO (LIU ET AL., 2006)

2.5. Possibili inibitori e composti tossici

Durante la reazione di digestione anaerobica è possibile che si presentino delle deviazioni dalle normali condizioni operative, tali deviazioni, se non opportunamente trattate, conducono ad un'inibizione del processo con una possibile diminuzione della resa in metano. Come altra conseguenza, si ha la produzione di composti non graditi che costituirebbero un problema sia durante il processo digestivo, sia in fase di downstream e scarico del prodotto a causa del costo relativo alla loro rimozione. Tra questi prodotti vi sono:

2.5.1. Acido solfidrico

L'acido solfidrico è anch'esso un prodotto della digestione anaerobica originatosi dalla degradazione delle proteine contenenti zolfo. La sua presenza induce due potenziali rischi: il primo riguarda la sua tossicità, infatti, concentrazioni pari a 550 - 1000 ppmv sono fatali a pochi minuti dall'inalazione da parte di un individuo (Akmaliyah, 2013). Il secondo

riguarda la disattivazione dei batteri metanigeni che non sono più in grado di produrre metano in sua presenza riducendo la resa del sistema. Per tali motivi risulta opportuno rimuoverlo non appena ci si accerti della sua presenza all'interno del reattore.

2.5.2. Antibiotici

La loro presenza nel reattore è dovuta al fatto che essi vengono somministrati agli animali da allevamento al fine di scongiurare l'insorgere di determinate malattie dell'animale stesso le quali vanno a precludere la qualità e la vendita della carne o del prodotto caseario da esso derivante.

Tali residui di antibiotici arrivano conseguentemente negli scarti dei loro campi di applicazione e, se presenti in alte concentrazioni prestabilite dalle autorità, possono avere diversi effetti negativi in base alla loro tipologia come la disattivazione o, più grave, la morte del microrganismo. Per evitare tale fenomeno è sufficiente che gli allevatori dosino opportunamente le quantità somministrate secondo le indicazioni ricevute dagli organi competenti e dai veterinari.

2.5.3. Ammoniaca

Il suo ruolo nella digestione anaerobica non è univoco, infatti, essa può fungere come neutralizzatore di pH nel caso di un repentino abbassamento dovuto all'eccesso di AGV ed è una valida fonte di azoto per i microrganismi metanigeni.

D'altra parte, però, è stato riscontrato come una concentrazione pari a 1700-1800 mg/L di azoto ammoniacale causi la completa inibizione dell'inoculo non acclimatato, concentrazione che raggiunge i 5000 mg/L nel caso di inoculo acclimatato con una sostanziale diminuzione della resa in biogas quantificata al 27% v/v (Yenigün and Demirel, 2013).

2.5.4. Acidi grassi volatili

Un accumulo di AGV presenti in concentrazione notevolmente superiore al range ottimale di 50-250 mg/L e contenuta nell'intervallo 1500-10000 mg/L porterebbe ad un'eccessiva diminuzione del pH all'interno del volume di reazione che, raggiunto il valore di 4, inibisce l'attività batterica adatta ad operare a valori più elevati e maggiori di 4.5.

2.6. Tipologie di pretrattamento

Questo studio si è focalizzato su come incrementare la resa in biogas mediante l'aggiunta di biochar nella massa di reazione, operando sulla massa reagente pretrattata fisicamente tramite la riduzione delle dimensioni al fine di favorire l'area superficiale a disposizione dei microrganismi

Ove è possibile, però, per migliorare la resa del processo, si opta per attuare diversi tipi di pretrattamento sui substrati in ingresso al reattore così da favorire la reazione complessiva di digestione anaerobica durante uno o più dei quattro step principali precedentemente indicati. Tali pretrattamenti si dividono in:

2.6.1. Chimico

Il pretrattamento chimico è uno tra i più utilizzati nell'ambito degli scarti alimentari, esso può essere condotto in tre modi diversi, tramite: acidi, basi o liquidi ionici.

2.6.1.1. Solventi acidi

Pretrattamenti acidi sono particolarmente adatti a substrati di natura lignocellulosica in quanto ne facilitano l'idrolisi e la solubilizzazione. Sono utilizzati a tal scopo sia acidi forti che deboli come acido cloridrico, acido solforico e acido citrico. Solitamente, per gli scarti alimentari, si opta per concentrazioni di 0.1 – 1 M per l' H_2SO_4 e 3 M per l' HCl portando il pH del substrato in un range che va da 1 a 4 (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.1.2. Solventi basici

Il trattamento alcalino del substrato ha lo scopo di innalzare il pH di quest'ultimo. L'utilità di questa scelta risiede nella facilità con cui le molecole complesse vengono degradate durante il processo digestivo una volta trattate con basi forti come NaOH o KOH.

Risulta fondamentale dosare opportunamente il solvente basico in quanto, un eccesso di cationi Na^+ e K^+ , potrebbe rallentare la crescita microbica portando ad un'inibizione del processo fermentativo. Concentrazioni accettabili per il pretrattamento sono comprese tra 0.1 e 3 M di NaOH con pH finali compresi tra 8 e 12 (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.1.3. Liquidi ionici

Quest'ultimo metodo ha mostrato risultati migliori del pretrattamento basico. La sua efficacia è da ricercare nella capacità di separare il materiale celluloso da quello lignocellulosico ad una temperatura che può raggiungere anche i 160 °C.

I liquidi ionici sono caratterizzati da punti di fusione minori di 100 °C nonché da un'alta stabilità termica. Solitamente il processo consiste nel miscelare il liquido con la biomassa in un rapporto di 20:1 in volume e riscaldare la miscela per 30 minuti a 120 °C. Successivamente, si aggiunge acqua distillata in un rapporto di 5:1 v/v e, alla fine del processo, la miscela acqua-liquido ionico subisce una filtrazione sottovuoto.

I liquidi ionici utilizzati da questa tecnologia sono: l'acetato di 1-etil-3-metilimidazolio, il cloruro di 1-butil-3-metilimidazolio e il cloruro di 3-allil-1-metilimidazolio (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.2. Meccanico

Lo scopo di questo trattamento consiste nel ridurre la pezzatura del substrato portandolo a dimensioni sempre minori e favorendo l'incremento della superficie specifica a disposizione dei microrganismi che avranno accesso ad una quantità maggiore di substrato e conseguentemente di nutrienti che favoriscono la loro riproduzione e la loro attività.

2.6.3. Ultrasuoni

Mediante la propagazione di onde sonore ad una specifica frequenza è possibile trasformare le molecole organiche complesse in altre più semplici. Le frequenze scelte ricadono nel range di 20-400 kHz propagate in tempi che vanno dai 15 ai 60 minuti. Il vantaggio è uguale

al trattamento meccanico in quanto si incrementa la superficie specifica delle particelle a discapito del consumo energetico necessario per originare le onde sonore (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.4. Microonde

L'efficienza di tale metodo è da individuare soprattutto nei composti intracellulari presenti nella biomassa e dalla loro capacità di assorbire le microonde vibrando e generando conseguentemente calore. Tale tipo di onde permette di migliorare la solubilizzazione di biopolimeri presenti all'interno dei microrganismi ma è soprattutto utile a degradare composti di natura lignocellulosica senza tuttavia rilasciare composti fenolici, i quali risultano essere inibitori del processo di digestione con conseguenti risultati indesiderati nella resa in metano.

2.6.5. Biologico

Tale metodo fa uso di enzimi specifici come proteasi, amilasi, viscozima, flavourzima, palatasi e funghi quali: *Aspergillus awamori*, *Aspergillus oryzae* e *Monascus*.

Mentre gli enzimi sono dediti a degradare macromolecole come carboidrati e proteine nelle rispettive unità costituenti ossia monosaccaridi e amminoacidi, i funghi sono utilizzati per rompere molecole nettamente più complesse che ritroviamo negli scarti alimentari attraverso la secrezione di enzimi quali pullulanasi, cellulasi, xilanasi, emicellulasi, b-glucosidasi, b-amilasi e b-glucanasi.

Tra i microrganismi utilizzati figurano anche le microalghe delle famiglie: *Chlamydomonas*, *Clorella*, *Spirulina* e *Botryococcus*. L'unico svantaggio di tale tecnica risiede nel fatto che le operazioni di biodegradazione richiedono un lungo tempo per essere condotte e terminate e ciò può entrare in conflitto con i tempi e le quantità di smaltimento proprie dell'impianto di digestione anaerobica dettate dalla produzione locale di rifiuti organici (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.6. Termico

L'energia termica è prevalentemente utilizzata per rompere particolari strutture rigide presenti negli scarti alimentari avvantaggiando le successive reazioni di idrolisi condotte dai microrganismi. Temperature di trattamento comprese tra i 50 e i 220 °C hanno dimostrato come la biodisponibilità delle sostanze organiche sia migliorata conducendo il processo in un lasso temporale compreso tra i 5 minuti e le 48 ore, a seconda delle quantità e delle tipologie di substrati trattati.

L'alta temperatura solitamente è originata tramite uno scambiatore di calore o in autoclave mediante vapore. I risultati degli studi condotti riportano un incremento della resa in metano pari a circa il 25% v/v a temperature di 180 °C per 15-20 minuti. Gli svantaggi di tale trattamento riguardano la degradazione fisico-chimica di sostanze nutritive termolabili le quali non saranno più disponibili durante la digestione ma soprattutto alla domanda energetica richiesta per il raggiungimento di simili temperature di trattamento (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.6.7. Combinazione di pretrattamenti

Poiché ogni tipologia di trattamento precedentemente elencata possiede sia vantaggi che svantaggi legati soprattutto ai costi energetici e al tempo di trattamento, risulta particolarmente conveniente accoppiare due o più tipologie di trattamenti insieme al fine di sfruttare i relativi vantaggi e limitare gli inconvenienti. Tra queste combinazioni, la più utilizzata è quella del trattamento meccanico-biologico.

Un'altra strategia risulta essere la combinazione del trattamento con acido cloridrico in concentrazione 1 M per 8 ore con un rapporto solido-liquido di 1:5 w/w e la carbonizzazione idrotermica degli scarti alimentari. Infine, il pretrattamento termochimico degli SA mediante HCl 0-3% molare a 30-100°C per 0-120 minuti e KOH 0-11% molare a temperatura e tempo costanti pari rispettivamente a 0 °C e 20 minuti combinato con un'idrolisi enzimatica avente 0-3.6% in volume di α -amilasi e 0-3.2% in volume di amiloglucosidasi-AMG a pH, temperatura e tempo pari rispettivamente a 5, 50 °C e 30 minuti gode di un'importanza rilevante per la bioconversione dei prodotti agricoli in bioprodotto (Elgarahy *et al.*, 2023).

2.7. Biochar

Nell'ultimo decennio, per favorire le prestazioni del processo di digestione anaerobica, oltre ad agire sulle dimensioni dei substrati introdotti, si è sperimentata l'introduzione di un solido a base carboniosa derivante da processi di conversione termochimica di scarti organici provenienti da diversi settori quali scarti alimentari, agricoltura, zootecnica e fanghi di depurazione.

Il range di temperatura relativo alla conversione termochimica va dai 180 °C ai 900 °C e l'operazione si può effettuare attraverso tre modi distinti: carbonizzazione idrotermica, pirolisi lenta e gassificazione (Codignole Luz *et al.*, 2018). Le differenze tra questi tre processi risiedono, oltre che nelle diverse temperature, nel tempo di residenza della materia prima trattata e nella velocità di riscaldamento scelta per raggiungere la temperatura di lavoro.

Questi parametri influiscono, naturalmente, sulle caratteristiche finali del solido prodotto inerenti soprattutto all'area superficiale (data dalla porosità) e la capacità di scambio ionico insieme al nome del prodotto stesso che viene identificato come: hydrochar, char o biochar (BC) a seconda che sia stato prodotto rispettivamente da carbonizzazione idrotermica, pirolisi di sostanze di natura lignocellulosica o pirolisi di una biomassa generica (Codignole Luz *et al.*, 2018).

Concentrandosi sul biochar, per ragioni legate alla natura della materia prima e alla fattibilità economica, il processo di pirolisi lenta avviene in un range di temperatura compreso tra i 300 e i 900 °C (Pan *et al.*, 2019) in assenza di ossigeno e originando un prodotto avente un'alta porosità che può arrivare fino a 433 m²/g (Codignole Luz *et al.*, 2018), adatto a favorire lo sviluppo di consorzi microbici all'interno della struttura costituita da micropori e mesopori. Tali strutture permettono infatti l'immobilizzazione dei microrganismi con un positivo effetto sui quattro step che costituiscono il processo di digestione anaerobica.

L'idrolisi è favorita dall'alto numero di cellule presenti nelle strutture porose del biochar le quali permettono una degradazione del substrato più efficiente, favorita dall'attivazione di enzimi quali proteasi, alfa-glucosidasi e amilasi e da un aumento dell'attività di destrina e lipasi (Pan *et al.*, 2019).

Gli step di acidogenesi e acetogenesi sono fondamentali per la resa in biogas del processo in quanto responsabili della produzione degli AGV, principali reagenti per la produzione di metano. In questa fase della digestione, l'aggiunta del BC ha una funzione regolatrice in quanto, secondo uno studio condotto, favorisce la produzione di acido butirrico e acido acetico mentre la concentrazione di acido propionico risultava inferiore rispetto al sistema privato del biochar (Watanabe *et al.*, 2013). Un altro studio conferma il trend precedente mediante un contenuto di 8.3 g/L di BC nel sistema dove però, si nota un cambio di tendenza in cui si riscontra una sempre maggiore concentrazione di acido propionico corrispondente a un progressivo aumento della dose di biochar, da 16.6 fino a giungere a 33.3 g/L (Sunyoto *et al.*, 2016).

L'ultimo step su cui il biochar ha effetto è quello della metanogenesi. Da studi condotti in condizioni mesofile, si è osservato come dosi pari a 8.3 g/L e 16.6 g/L di biochar abbiano dato come risultato la massima produzione cumulata di metano mentre dosi superiori uguali a 25.1 e 33.3 g/L abbiano manifestato un risultato opposto con una minore produzione.

Come si è visto, l'introduzione del BC tende, in generale, a favorire il processo di digestione anaerobica in cui le dosi ottimali sono da individuare in base ai parametri del processo precedentemente elencati nonché al tipo di substrati introdotti nel caso di codigestione.

2.8. Impianti esistenti

Secondo un rapporto dell'Associazione Europea del Biogas datato 2020, in soli due anni, il numero di impianti di produzione di biometano è passato da 483 nel 2018 a 729 nel 2020 registrando un incremento del 51%. Tra tutti gli stati membri primeggia la Germania con 232 installazioni seguita dalla Francia che ne conta 131 mentre l'Italia è ferma a 23 impianti (Abdalla *et al.*, 2022). Per quanto riguarda le quantità prodotte, nell'ultimo decennio la produzione Europea di biometano ha avuto una crescita rilevante come indicato in *Figura 3*.

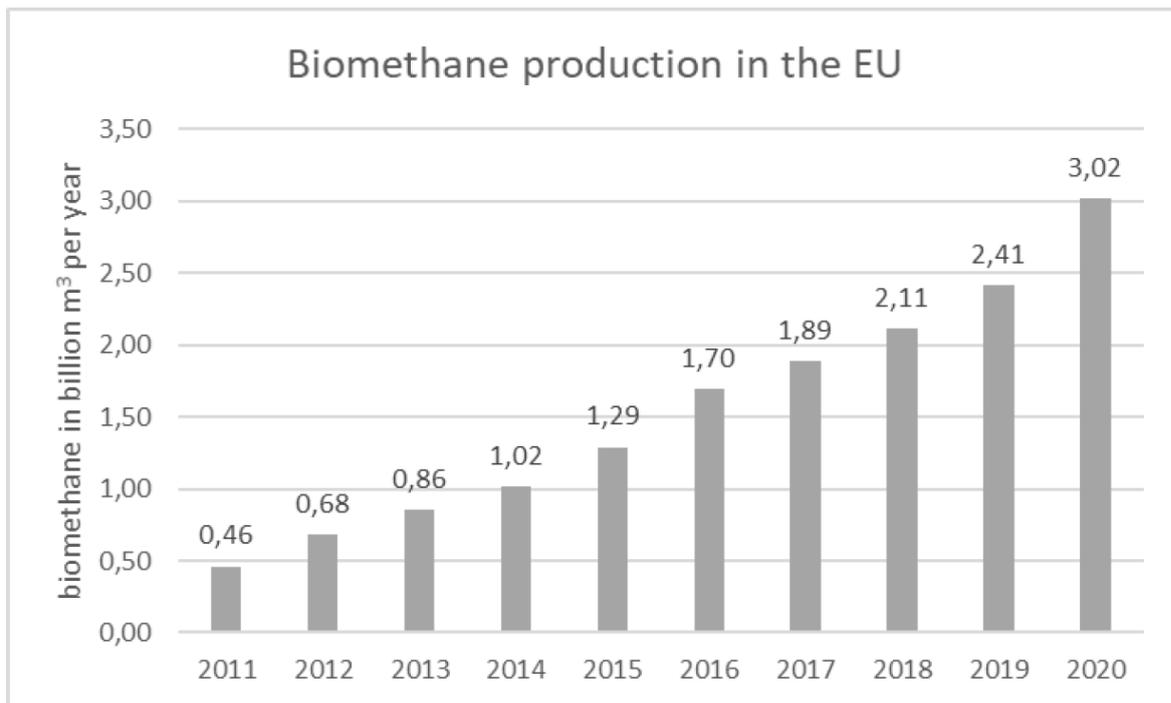


FIGURA 3 - EVOLUZIONE DELLA PRODUZIONE EUROPEA DI BIOMETANO (ABDALLA ET AL., 2022)

In questo panorama europeo, l'Italia si colloca al terzo posto con poco più di 2 miliardi di metri cubi annui di biogas prodotto preceduta soltanto da Germania e Regno Unito (Figura 4) (Abdalla *et al.*, 2022).

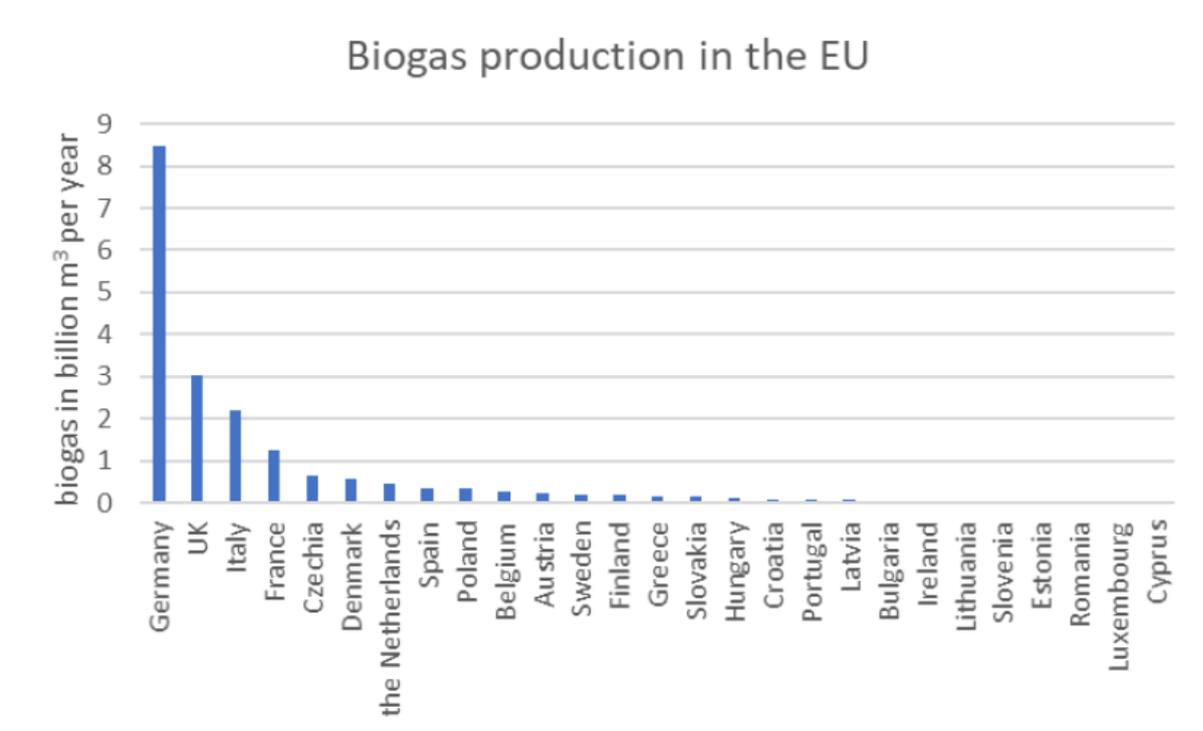


FIGURA 4 - QUANTITÀ DI BIOGAS PRODOTTO IN UN ANNO NEI PAESI EU 27 (ABDALLA ET AL., 2022)

Di questi 2 miliardi di metri cubi prodotti in Italia, circa 0.08 miliardi di m³ sono costituiti da metano, una quantità minima se comparata con altre nazioni come il Regno Unito il quale, dei circa 3 miliardi di metri cubi di biogas prodotti, ben 0.31 sono costituiti da metano come è indicato nella *Figura 5*.

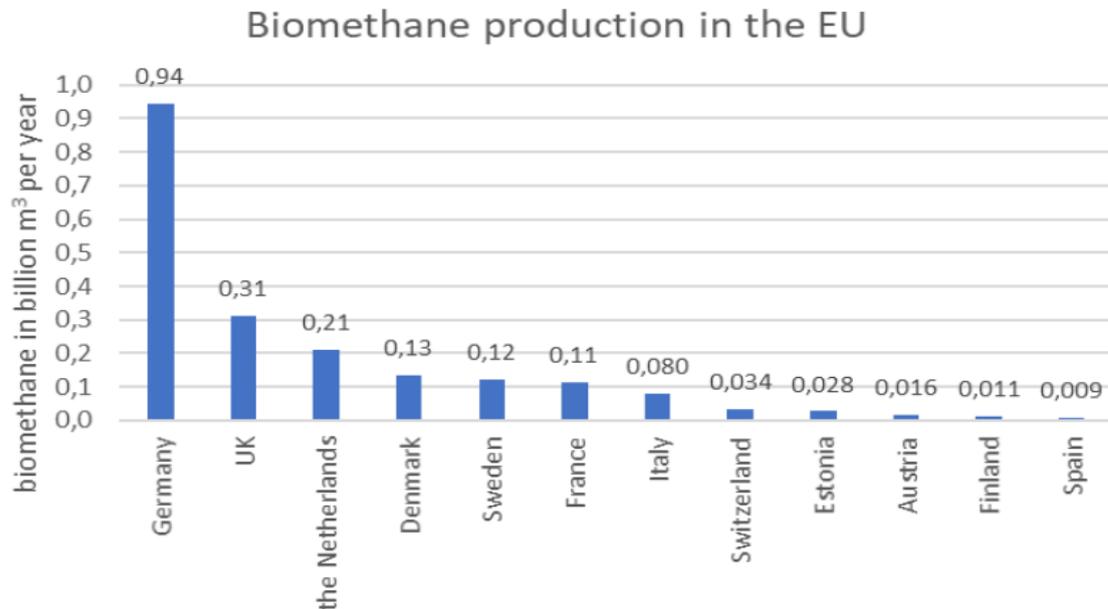


FIGURA 5 - PRINCIPALI PAESI UE PRODUTTORI DI BIOMETANO E QUANTITA' (ABDALLA ET AL., 2022)

Come reso noto dall'ISPRA, in Italia, gli impianti dediti esclusivamente alla digestione anaerobica sono 21, mentre esistono 42 impianti che integrano digestione anaerobica e aerobica e infine sono presenti nel territorio nazionale 293 impianti che si basano sul compostaggio. Inserendo anche altre tipologie di trattamento come incenerimento e discarica, il totale degli impianti di trattamento rifiuti è pari a 657 che hanno trattato un totale di 3 miliardi di tonnellate di rifiuti urbani nel solo 2021 (ISPRA, 2023),

Per quanto riguarda l'aggiunta di biochar nel processo di digestione anaerobica su scala industriale, vi è disponibile in letteratura uno studio inerente la sperimentazione di questa tecnica su sette reattori situati in Germania con volume variabile da 2.6 a 7.7 m³ in cui 1.8 kg di biochar è stato aggiunto per un anno per ogni tonnellata di substrato introdotto nei reattori influenzando la presenza di AGV e incrementando la biodiversità all'interno dei reattori (Heitkamp *et al.*, 2021).

3 Materiali e metodi

3.1. Impianto di digestione anaerobica

Il lavoro condotto in questa tesi ha avuto lo scopo di valutare gli effetti dell'aggiunta di biochar nel substrato trattato durante il processo di digestione anaerobica. Essendo, però, il substrato composto da sostanze organiche differenti, è più corretto parlare di codigestione in quanto esso è costituito dall' 80% w/w sv da scarti alimentari (SA) e dal 20% w/w sv da letame. Tale scelta è giustificata dalla volontà di raggiungere le condizioni di C/N e pH ottimali per il processo pari a 15-30 e 8.

Gli effetti del BC sono stati valutati in base agli eventuali incrementi nella quantità di biogas prodotto, nella percentuale in metano generata nonché dall'eliminazione di sostanze inibitrici nel digestato. Per poter effettuare il confronto si è reso necessario eseguire i test con e senza l'aggiunta del biochar al fine di evidenziare possibili miglioramenti e/o peggioramenti dovuti alla sua presenza in due dosi diverse.

Un'altra importante distinzione implementata nella campagna sperimentale ha visto la contrapposizione di due temperature differenti, difatti, le stesse quantità e configurazioni sono state testate in condizioni mesofile ossia a 35 °C e in condizione termofile a 50 °C così da poter valutare anche l'effetto della temperatura sull'evoluzione del sistema.

Queste condizioni operative sono già utilizzate in impianti industriali di digestione anaerobica di rifiuti organici e per tale ragione sono state testate e implementate in laboratorio per poi essere più facilmente realizzabili su scala industriale.

3.2. Inoculo

L'inoculo utilizzato per la mesofilia è stato fornito dalla Cooperativa agricola "Speranza" di Candiolo (TO) la quale opera con due digestori anaerobici ECOMAX® 10 BIO con una produzione complessiva di 546 Nm³/h a cui vengono alimentati: letame, liquami di origine animale, scarti di prodotti vegetali e una parte di trinciato di mais (Gruppo AB, 2021).

Per quanto riguarda, invece, le condizioni termofile, l'inoculo è stato fornito dall'impianto di digestione anaerobica dell'Acea situato a Pinerolo (TO) il quale adopera un macchinario costruito dalla Hysytech che permette di trattare fino a 1500 m³/h in condizioni standard di temperatura e pressione (STP) di biogas e immettere nella rete nazionale fino a 900 STP m³/h di metano (Acea Pinerolese Industriale Spa, 2020).

La caratterizzazione di entrambi gli inoculi è avvenuta mediante la conduzione di analisi dei solidi totali (ST) e dei solidi volatili (SV). È stata inoltre condotta l'analisi elementare di essi ricercando la presenza di elementi quali: carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno.

3.3. Scarti alimentari

Gli scarti alimentari (SA) sono stati forniti dalla mensa della sede centrale del Politecnico di Torino ed erano composti principalmente da: pasta, pane, piselli, fagioli e carne bianca. Per avviare la sperimentazione, dalla mensa sono stati prelevati due sacchi, uno da 12.6 kg e uno da 8.4 kg. Dal secondo sacco è stata prelevata una quantità pari a 4.6 kg che, successivamente, è stata frullata e in parte utilizzata per la prima prova che ha coinvolto le condizioni mesofile, e la rimanente parte è stata congelata ad una temperatura pari a -20 °C

per poi essere utilizzata nuovamente per la seconda campagna sperimentale inerente alle condizioni termofile.

In ambe due le campagne sperimentali, gli SA sono stati aggiunti nell'80% w/w sv. La caratterizzazione di essi è avvenuta, così come per l'inoculo, effettuando l'analisi dei ST, dei SV nonché l'analisi elementare.

3.4. Letame

La stessa Cooperativa agricola "Speranza" ha fornito il letame per le prove in mesofilia che è stato aggiunto ai reattori nel 20% w/w sv. Per quanto riguarda il letame utilizzato in condizioni termofile, anch'esso è stato fornito dalla medesima Cooperativa e aggiunto ai reattori della prova termofila nel 20 % w/w sv. Entrambe le tipologie di letame sono state analizzate per poter calcolare il tenore di SV, ST e i cinque elementi principali che costituiscono il solido che in breve si possono riassumere con la dicitura CHNSO.

3.5. Biochar

Il biochar aggiunto ai reattori e oggetto dello studio deriva da un digestato prelevato da un processo precedente, il quale è stato sottoposto a reazione di pirolisi ad una temperatura pari a 500 °C e raggiunta con un progressivo incremento di 15 °C al minuto (pirolisi lenta).

Per entrambe le condizioni sono state utilizzate le stesse quantità di biochar pari a 2.82 g e 5.64 g, valori calcolati utilizzando le quantità disponibili in letteratura (Wambugu *et al.*, 2019) (Kumar *et al.*, 2021) e riscalate come riportato nell'equazione (2) per poter essere applicate al volume di lavoro adoperato in laboratorio. La scelta di utilizzare due quantità differenti è giustificata dall'intenzione di comprendere l'effetto del dosaggio che il biochar ha sul sistema studiando come quest'ultimo reagisca in risposta a specifiche quantità introdotte.

Per scegliere le dosi di biochar da aggiungere si è applicata la seguente proporzione, dalla quale è stato calcolato il primo valore pari a 2.82 g.

$$1.2 \text{ g} : 170 \text{ mL} = x : 400 \text{ mL} \quad (2)$$

La quantità di 1.2 g è stata scelta come riferimento poiché utilizzata in letteratura su un volume reagente pari a 170 mL (Wambugu *et al.*, 2019). Per poter fare una comparazione e valutare gli eventuali effetti, si è scelta arbitrariamente una seconda dose pari al doppio di quella calcolata nella proporzione, ossia 5.64 g.

3.6. Configurazioni

Nella prima fase sperimentale, che ha riguardato la mesofilia, sono stati utilizzati come reattori 12 bottiglie Duran dal volume di 500 mL ciascuna scegliendo di operare con un volume di lavoro pari all'80% v/v del volume totale, ossia 400 mL in modo tale da lasciare uno spazio di testa per lo sviluppo dei gas derivanti dalla digestione e per facilitare il miscelamento della massa reagente evitando fuoriuscite di liquido in testa che avrebbero compromesso l'efficienza della sacca dedita alla raccolta del gas.

Per entrambe le campagne sperimentali il sistema è stato costituito dai seguenti elementi:

- Un bagno termostato Julabo Corio C per poter mantenere i reattori alla temperatura di progetto pari a 35 °C in mesofilia e 50 °C in termofilia mediante riscaldamento dell'acqua contenuta tramite un serpentino posto in un'estremità dell'apparecchio.
- I reattori oggetto dello studio inseriti in numero di 12 e 8 rispettivamente per mesofilia e termofilia. Ognuno di essi era corredato dal relativo tappo a vite a bocca larga e da ulteriori due tappi a vite di dimensioni minori, uno di essi ospitava il tubicino di raccolta del gas mentre il secondo rimaneva fisso chiuso;
- Sacche di volume compreso tra 1 L e 3L per la raccolta del biogas prodotto in numero pari al numero dei reattori presenti all'interno del bagno termostato. Ogni sacca era dotata di una valvola, la quale era possibile chiudere al fine di scollegare la sacca stessa dal relativo reattore e procedere con le operazioni che successivamente saranno indicate;
- Tubicini in PET aventi un diametro interno di 1 centimetro atti a collegare l'interno del reattore alla sacca per la raccolta del gas.

Il principio su cui si è basata la gestione dell'intero sistema (*Figura 6*) è il seguente: mantenuti alla temperatura desiderata, i microrganismi, a seguito di una prima fase di acclimatamento, hanno iniziato a nutrirsi dei substrati introdotti secondo i quattro step elencati precedentemente e producendo, come prodotto dell'attività metabolica, biogas.

L'immagazzinamento di questo avveniva direttamente nella sacca collegata alla testa del reattore tramite il tubicino in PET nero.

Tale processo è durato finché tutta la sacca non si è riempita e, una volta piena, la valvola di cui era dotata veniva chiusa permettendo la rimozione della sacca e le sue successive analisi.

Una volta finite le operazioni sulla sacca, la stessa veniva successivamente ricollegata al relativo reattore per riprendere l'accumulo del biogas.

Tale distacco necessitava, però, dell'isolamento, oltre che del contenuto della sacca, del contenuto del reattore, isolamento che è stato realizzato mediante la collocazione di mollette di acciaio che hanno provveduto ad occludere la sezione di passaggio del piccolo tubo di raccolta del gas (direttamente collegato alla bottiglia Duran) al fine di evitare inclusioni di ossigeno e perdita del biogas prodotto durante la fase in cui la sacca è stata assente.

Le sacche hanno poi affrontato due trattamenti diversi, infatti, una per configurazione è stata utilizzata per l'analisi al gas cromatografo con lo scopo di ottenere la composizione del biogas prodotto mentre le rimanenti sono servite a misurare la quantità di gas immagazzinata.

Quest'ultimo trattamento è stato affrontato anche dalla sacca dedicata alla caratterizzazione dei composti, in quanto, la quantità necessaria per l'analisi è stata pari a 5 mL di gas che, confrontati con il gas totale presente nella sacca, costituiscono una perdita trascurabile nel computo del biogas totale prodotto.

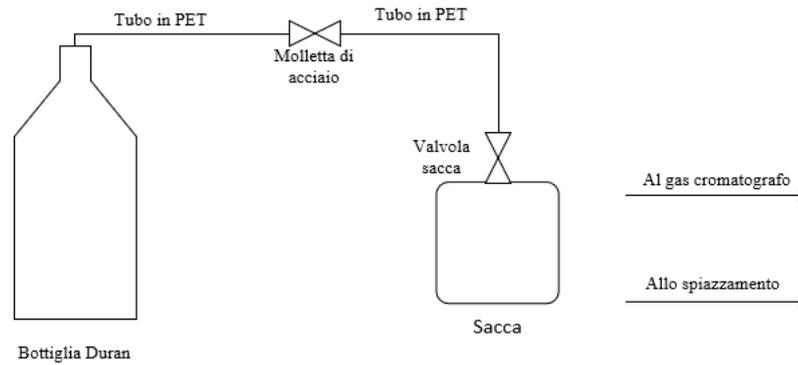


FIGURA 6 – SCHEMA BASE DELL'IMPIANTO IMPLEMENTATO IN LABORATORIO

Per misurare il volume di gas raccolto si era optato per un sistema detto “spiazzamento” riportato in *Figura 7*.



FIGURA 7 – SISTEMA INIZIALE DI SPIAZZAMENTO PER LA MISURA DELLA QUANTITÀ DI BIOGAS PRODOTTO

Il principio ha sfruttato la pressione derivante della produzione del biogas per spingere dall’alto l’acqua contenuta nelle bottiglie Duran da 1 L. L’acqua, spinta dal gas accumulato nel ristretto spazio di testa, si introduceva così nel tubicino nero in PET pescante dal fondo della bottiglia percorrendolo in risalita e confluendo nella bottiglia vuota a fianco che è stata poi stata pesata per risalire alla quantità di acqua spostata e quindi alla quantità di biogas secondo l’assunzione che:

$$x \text{ mL di acqua spostata} = x \text{ mL di biogas prodotto} \quad (3)$$

A seguito dell'osservazione iniziale del sistema, ci si è però accorti che la pressione generata non era abbastanza alta da riuscire a spostare l'acqua, così si è optato per un sistema diverso e meno "automatizzato" (Figura 8).



FIGURA 8 – SISTEMA DI SPIAZZAMENTO MEDIANTE SIRINGA E BECHER DI RACCOLTA ACQUA

Adoperando, infatti, una siringa da 70 mL è stato possibile, con opportuni adattamenti realizzanti usando pezzi di piccoli tubi in silicone, collegare la siringa al tubo in plastica nero per poter aspirare il biogas dalle sacche e, applicando manualmente la forza di pressione sullo stantuffo, poter spostare l'acqua dalla bottiglia Duran ad un becher per poi pesare successivamente la quantità accumulata. Tale metodo è risultato efficiente seppur dispendioso dal punto di vista del tempo impiegato per applicarlo ad ogni sacca.

Al fine di avere una maggiore riproducibilità dei risultati, ogni tipologia di configurazione è stata triplicata ottenendo così un totale di 12 reattori divisi come di seguito elencato:

- A. Tre reattori contengono soltanto inoculo;
- B. Tre reattori contengono SA, letame ed inoculo;
- C. Tre reattori contengono SA, letame, inoculo e la prima dose di biochar;
- D. Tre reattori contengono SA, letame, inoculo e la seconda dose di biochar.

Per quanto riguarda invece la termofilia, si è seguito lo stesso schema, tuttavia, a causa di una quantità insufficiente di inoculo, si è scelto di lavorare in duplicato, con un totale di 8 reattori così suddivisi:

- E. Due reattori contengono soltanto inoculo;
- F. Due reattori contengono SA, letame ed inoculo;
- G. Due reattori contengono SA, letame, inoculo e la prima dose di biochar;
- H. Due reattori contengono SA, letame, inoculo e la seconda dose di biochar.

Per collegare in maniera più agevole la configurazione al suo contenuto, si sono soprannominate come di seguito le varie configurazioni:

A ed E: inoculo;

B ed F: codigestione semplice;

C e G: codigestione con biochar dose 1;

D e H: codigestione con biochar dose 2.

La situazione iniziale di entrambe le prove si presentava quindi come di seguito elencato in *Tabella 2 e Tabella 3*

TABELLA 2 – CONFIGURAZIONI MESOFILIA E RELATIVI CONTENUTI

Configurazione	Massa contenuta in ogni reattore (g)
Inoculo	398.333 ± 2.466
Codigestione semplice	400.900 ± 0.265
Codigestione con biochar dose 1	404.367 ± 0.945
Codigestione con biochar dose 2	406.033 ± 0.404

TABELLA 3 - CONFIGURAZIONI TERMOFILIA E RELATIVI CONTENUTI

Configurazione	Massa contenuta in ogni reattore (g)
Inoculo	400.050 ± 0.071
Codigestione semplice	400.550 ± 0.071
Codigestione con biochar dose 1	403.300 ± 0.707
Codigestione con biochar dose 2	406.300 ± 0.000

Entrando più nello specifico, le configurazioni relative alle condizioni mesofile presentavano la seguente ripartizione delle sostanze nella massa reagente.

TABELLA 4 – DETTAGLIO CONTENUTO DELLE CONFIGURAZIONI PROVA MESOFILA

Configurazione	Inoculo (g)	Letame (g)	SA (g)	Acqua (g)	Biochar (g)
Inoculo	398.333± 2.466	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000
Codigestione semplice	195.067 ± 0.115	11.700 ± 0.265	24.200 ± 0.200	169.933 ± 0.462	0.000 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 1	195.867 ± 0.862	12.067 ± 0.153	24.033 ± 0.404	169.600 ± 0.173	2.800 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 2	195.200 ± 0.200	11.933 ± 0.153	23.867 ± 0.289	169.367 ± 0.058	5.667 ± 0.115

Nel caso della mesofilia, il tenore di solidi totali alimentati è stato pari a 20.047 g ossia il 5.012% w/w, si rientra dunque nel caso di condizioni wet della digestione anaerobica, Sarà evidenziato in dettaglio il contributo di ogni sostanza nel capitolo successivo.

Per quanto riguarda invece le condizioni termofile, il contenuto è stato ripartito come segue:

TABELLA 5 - DETTAGLIO CONTENUTO DELLE CONFIGURAZIONI PROVA TERMOFILA

Configurazione	Inoculo (g)	Letame (g)	FORSU (g)	Acqua (g)	Biochar (g)
Inoculo	400.050 ± 0.071	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000
Codigestione semplice	364.650 ± 0.071	11.900 ± 0.000	24.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 1	364.550 ± 0.636	11.900 ± 0.000	24.050 ± 0.071	0.000 ± 0.000	2.800 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 2	364.750 ± 0.071	11.900 ± 0.000	24.050 ± 0.071	0.000 ± 0.000	5.600 ± 0.000

Anche in questo caso si ritrovano dei valori di ST alimentati molto simili ai precedenti pari a 20.228 g ossia 5.057 % w/w tipici di una condizione wet di digestione anaerobica.

Per facilitare il riconoscimento dei vari reattori durante le operazioni giornaliere si è deciso di numerare ognuno di essi assegnandogli una posizione fissa, ne deriva quindi, per la mesofilia, a partire dalla fila più vicina all'indicatore di temperatura (*Figura 9*), l'organizzazione riportata in *Tabella 6*.

TABELLA 6 – DISPOSIZIONE E NOMENCLATURA SISTEMA PROVA MESOFILIA

Posizione	Configurazione	Contenuto	Denominazione assegnata	Numero relativo ai reattori
Prima fila	A	Solo inoculo	Inoculo	1-2-3
Seconda fila	B	Inoculo, scarti alimentari e letame	Codigestione semplice	4-5-6
Terza fila	C	Inoculo, scarti alimentari, letame e prima dose biochar	Codigestione con biochar dose 1	7-8-9
Quarta fila	D	Inoculo, scarti alimentari, letame e seconda dose biochar	Codigestione con biochar dose 2	10-11-12



FIGURA 9 – DISPOSIZIONE DEL SISTEMA PROVA MESOFILIA

Per la prova in termofilia la situazione è quella che si presenta in *Figura 10* riassunta nella *Tabella 7*.

TABELLA 7 - DISPOSIZIONE E NOMENCLATURA SISTEMA PROVA TERMOFILIA

Posizione	Configurazione	Contenuto	Denominazione assegnata	Numero relativo ai reattori
Prima fila	E	Solo inoculo	Inoculo	1-2
Seconda fila	F	Inoculo, scarti alimentari e letame	Codigestione semplice	4-5
Terza fila	G	Inoculo, scarti alimentari, letame e prima dose biochar	Codigestione con biochar dose 1	7-8
Quarta fila	H	Inoculo, scarti alimentari, letame e seconda dose biochar	Codigestione con biochar dose 2	10-11



FIGURA 10 – DISPOSIZIONE SISTEMA PROVA TERMOFILIA

A causa, probabilmente, della presenza di un alto contenuto di carbonato di calcio (CaCO_3) nell'acqua utilizzata per il riscaldamento del sistema, si è notato un deposito calcareo sul serpentino dedito al riscaldamento al termine della campagna sperimentale in condizioni mesofile.

Per scongiurare il manifestarsi di tale fenomeno anche nel caso della termofilia, si è deciso quindi di rabboccare l'acqua persa per evaporazione mediante l'uso esclusivo di acqua distillata. Un'altra osservazione da sottolineare riguarda quindi il consistente fenomeno di evaporazione durante la prova in condizioni termofile che ha posto il problema del frequente rabbocco di acqua persa che aveva raggiunto un flusso di circa 125 mL/ora.

Per limitare ciò, si è deciso di ricoprire il bagno tramite un sacco di plastica opportunamente fissato ai lati della struttura mediante delle mollette. Così facendo, si è notato fin da subito una notevole diminuzione dell'acqua evaporata e conseguentemente una minore frequenza e quantità di acqua distillata aggiunta.



FIGURA 11 - DISPOSIZIONE FINALE DEL SISTEMA PROVA TERMOFILIA

3.7. Analisi eseguite

Al fine di comprendere l'evoluzione temporale del sistema, si è proceduto alla caratterizzazione sia dei reagenti che dei prodotti di digestione nonché delle fasi intermedie del processo adoperando varie tecniche e le relative strumentazioni.

3.7.1. Solidi totali e solidi volatili

Le prime analisi condotte hanno determinato il tenore di solidi totali e di solidi volatili dei campioni di inoculo, scarti alimentari e letame (*Figura 12*) dai quali si è partiti. I valori dei solidi totali sono stati ottenuti misurando la massa dei campioni a seguito dell'esposizione in stufa a 75 °C per una notte e calcolando, mediante sottrazione, la quantità di acqua evaporata secondo la seguente equazione:

$$ST (g) = \text{massa netta campione (g)} - \text{massa acqua evaporata (g)} \quad (4)$$



FIGURA 12 – CAMPIONI UTILIZZATI PER IL CALCOLO DEI ST E SV

Ottenuti questi dati, è stato possibile risalire al rapporto ST/tal quale tramite l'equazione (5) conoscendo i valori di SV/ST degli SA, del letame e dell'inoculo e pari rispettivamente a 85% w/w, 70% w/w e 60% w/w, questi ultimi due forniti dalla Coop. Speranza.

$$\frac{ST}{\text{tal quale}} (g) = \frac{SV}{100} (g) \cdot \frac{ST}{SV} (\%) \quad (5)$$

Per quanto riguarda invece il calcolo dei SV, si è partiti dai valori noti di SV/ST e da questi è stato possibile calcolare la massa di SV dell'inoculo alimentata mediante la formula:

$$SV (g) = \frac{\text{tal quale}}{100} (g) \cdot \frac{SV}{ST} (\%) \cdot \frac{ST}{100} (\%) \quad (6)$$

Ottenuto questo dato, è stato possibile calcolare la massa dei SV degli SA e del letame applicando le seguenti relazioni:

$$SV \text{ scarti alimentari (g)} = SV \text{ inoculo (g)} \cdot \frac{80}{100} (\%) \quad (7)$$

$$SV \text{ letame (g)} = SV \text{ inoculo (g)} \cdot \frac{20}{100} (\%) \quad (8)$$

Le stesse analisi sono state condotte a fine prova per il calcolo dei ST ma una procedura differente è stata utilizzata per ricavare i SV in quanto i prelievi derivanti dall'ultimo giorno di entrambe le campagne sperimentali ed essiccati per il calcolo dei ST, sono stati posti dentro ad un forno di calcinazione ad una temperatura pari a 550 °C per sei ore. Al termine del trattamento, le ceneri rimaste sono state pesate e la massa misurata è stata sottratta alla massa di ST precedentemente calcolata.

$$SV (g) = ST (g) - ceneri (g) \quad (9)$$

Per semplificare i calcoli e le conversioni si è assunta una densità pari a 1000 kg/m³ per SA, letame e inoculo.

Avendo una percentuale di ST alimentati nel reattore pari a circa il 5 % w/w per entrambe le prove, si può affermare che si lavora in condizioni di digestione wet.

La percentuale di ST alimentati al reattore è stata calcolata nel seguente modo in cui la si trova sotto forma di incognita x .

$$\frac{SA(g) \cdot SA(\%) + letame (g) \cdot ST(\%) + inoculo (g) \cdot ST(\%)}{volume\ di\ lavoro} = x \cdot 100 \quad (10)$$

3.7.2. Analisi elementare

Un'altra analisi effettuata è stata quella relativa alla ricerca dei principali elementi della sostanza (CHNS) il quale permette di individuare le percentuali di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo presenti nei campioni di letame, scarti alimentari e inoculo nonché nel contenuto di ogni reattore.

È possibile, inoltre, ricavare la percentuale di ossigeno mediante complemento a cento degli elementi ricercati.

$$O \left(\% \frac{W}{W} \right) = 100 - C \left(\% \frac{W}{W} \right) - H \left(\% \frac{W}{W} \right) - N \left(\% \frac{W}{W} \right) - S \left(\% \frac{W}{W} \right) \quad (11)$$

La procedura di analisi consiste nel prendere un foglietto di carta alluminio, creare una forma simile ad un cappelletto con la parte opaca della carta alluminio rivolta verso l'interno e atta a circondare il campione e la parte lucida rivolta verso l'esterno.

Realizzata la forma menzionata poc'anzi, si è pesata la tara di essa, si sono aggiunti 20 mg di campione avendo cura di non andare al di sotto dei 15 mg o al di sopra dei 25 mg. Per ogni analisi sono stati aggiunti anche 20 mg di ossido di tungsteno che si presenta, a

temperatura ambiente, sotto forma di una polvere gialla e ha lo scopo di facilitare la combustione del campione per effettuare l'analisi.

La procedura termina con la chiusura della pallina creatasi usufruendo dell'ausilio delle pinzette e l'inserimento in un apposito attrezzo metallico che aveva lo scopo di appiattirla. Ottenuta la forma appiattita del campione, esso è stato inserito nell'apposito alloggiamento dell'apparecchiatura (*Figura 13*) che procedeva ad analizzarlo secondo l'apposito metodo per i solidi memorizzato nello strumento e denominato localmente "solid20".



FIGURA 13 – ANALIZZATORE ELEMENTARE VARIO MACRO CUBE

Al fine di non riscontrare errori di varia natura, si è proceduto a registrare nel pc il nome, il metodo e la quantità specifica del solo campione assicurandosi che sia stato posizionato correttamente nell'apposito alloggiamento numerato.

Lo strumento consente l'analisi degli elementi C, H, N, S passando dall'analisi dei gas di combustione del campione, questi vengono rilevati mediante un detector di conducibilità termica (TCD). A seconda della modalità operativa, lo strumento può determinare contemporaneamente, da un campione pesato, le quantità degli elementi CHNS o, separatamente, la quantità di ossigeno.

Prima di ogni analisi, viene effettuata un'opportuna calibrazione con campioni standard (cistina, metionina, sulfanilammide o BBOT) al fine di correggere la retta di taratura in base alle condizioni atmosferiche al momento dell'analisi. In generale, i campioni possono essere analizzati sia allo stato solido che liquido il più omogenei possibile (Elementar, 2023).

3.7.3. pH

Costituito da un voltmetro collegato a due diversi elettrodi, uno di misura nel quale il potenziale è variabile e uno di riferimento in cui il potenziale è fisso, il pH-metro è lo strumento dedito al calcolo degli ioni idrogeno presenti nella soluzione analizzata.

L'elettrodo di misura più diffuso è quello in vetro, il quale non permette a soluzioni altamente concentrate in cloro di interferire con la misura. L'elettrodo di riferimento è invece al cloruro di Argento (Ag/AgCl) (Dhs and S, no date) ed è costituito da un filamento di argento rivestito da un deposito di cloruro di argento ed immerso in una soluzione satura

di KCl che funge da elettrolita. In esso è inoltre incorporato un sensore di temperatura per permetterne la calibrazione periodica.

La parte attiva dell'elettrodo è il bulbo che, grazie alla membrana realizzata in vetro di silicati con spessore inferiore a 100 micron, permette lo scambio di ioni H^+ tra soluzione e campione da analizzare. La misura vera e propria è però data dal potenziale elettrochimico che si crea tra interno ed esterno della membrana e calcolabile tramite l'equazione di Nernst (Giulia C., 2022)

Un classico schema del pH-metro è riportato in *Figura 14* ed è composto dalle seguenti parti:

- 1) Una parte sensibile dell'elettrodo corrispondente al bulbo;
- 2) Un elettrodo interno che solitamente lo si trova nelle varianti elettrodo di cloruro d'argento o elettrodo a calomelano saturo | elettrodo a calomelano;
- 3) Soluzione interna, solitamente 10^{-7} mol/L HCl per elettrodi misuranti il pH o 0.1 mol/L MeCl per elettrodi atti a misurare il pMe;
- 4) Quando si utilizza l'elettrodo di cloruro d'argento, una piccola quantità di AgCl può precipitare all'interno dell'elettrodo di vetro;
- 5) L'elettrodo di riferimento, solitamente dello stesso tipo del 2);
- 6) Soluzione interna di riferimento, solitamente avente concentrazione 0.1 mol/L KCl;
- 7) Giunzione con soluzione studiata, solitamente realizzata in ceramica o capillare con amianto o fibra di quarzo;
- 8) Corpo dell'elettrodo, realizzato in vetro o plastica non conduttiva.

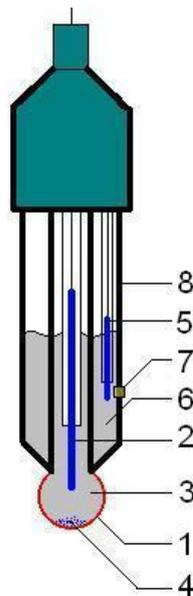


FIGURA 14 – SCHEMA DELL'ELETTRODO DI MISURA (WIKIPEDIA COMMONS, 2010)

Per effettuare le misure del pH, è stato utilizzato lo strumento riportato in *Figura 15*.

La procedura consisteva nel prelievo di 1 mg di digestato da ogni reattore, il quale veniva diluito in un becher aggiungendo 4 mL di acqua distillata. Una volta fatto questo, si è proceduto al miscelamento per 5-10 minuti ad una velocità di 100-150 giri al minuto. Finito il miscelamento, la sonda veniva posizionata all'interno del becher per circa 1 minuto al fine di permettere la stabilizzazione della misura. Ottenuto il valore, la sonda veniva rimossa, lavata tramite acqua distillata e riposta nell'apposita soluzione.



FIGURA 15 – PH-METRO UTILIZZATO IN LABORATORIO

3.7.4. FOS/TAC

La sigla FOS sta per Flüchtige Organische Säure ossia acidi organici volatili che in questo caso sono stati nominati acidi grassi volatili (AGV). La sigla TAC significa Totales Anorganisches Carbonat tradotto, carbonato inorganico totale conosciuto in italiano come alcalinità totale.

Se il rapporto FOS/TAC è compreso fra 0.23 e 0.3, il processo di digestione anaerobica è stabile. Con un rapporto inferiore a 0.23 il sistema richiede l'aumento del carico organico alimentato mentre un valore superiore a 0.3 segnalerebbe un eccesso di substrato alimentato. Sia il parametro FOS che il parametro TAC sono facilmente misurabili con una tecnica chiamata titolazione. Quest'ultima può essere eseguita facilmente e in pochi minuti utilizzando uno strumento che prende il nome di titolatore automatico.

Per la determinazione di questo parametro, si è proceduto alla pesa del campione e lo si porta a volume mediante l'aggiunta di acqua distillata. Successivamente si effettua una titolazione manuale con H₂SO₄ oppure HCl 0.1 M, annotando il volume utilizzato per raggiungere i valori di pH 5 e pH 4.4. A questo punto, si applicano le formule empiriche sotto riportate per calcolare rispettivamente FOS e TAC ed infine si determina il rapporto tra i due (Lossie and Pütz, 2008).

$$FOS = [(V_{pH_5} - V_{pH_{4,4}}) \cdot 1,66 - 0,15] \cdot 500 \quad (12)$$

$$TAC = \frac{V_{pH_5} \cdot 0,0981 \cdot 50045}{m_{campione}} \quad (13)$$

I diversi valori ottenibili e il loro significato sono riassunti nella *Tabella 8*

TABELLA 8 – INTERPRETAZIONE RISULTATI FOS/TAC SECONDO DEULA-NIENBURG (LOSSIE AND PÜTZ, 2008)

Rapporto FOS/TAC	Indicazione	Azione da intraprendere
>0,6	Carico organico eccessivo	Interrompere l'aggiunta
0,5–0,6	Carico organico alto	Ridurre l'apporto di biomassa
0,4–0,5	L'impianto è al limite	Monitorare più attentamente l'impianto
0,3–0,4	Condizioni ideali di biogas	Mantenere costante la biomassa
0,2–0,3	Carico organico insufficiente	Incrementare gradualmente la biomassa
<0,2	Carico organico estremamente basso	Incrementare rapidamente la biomassa

3.7.5. Gas cromatografia

Per analizzare la composizione del biogas si è usata la tecnica della gas cromatografia (GC) la quale, mediante l'apposito strumento (*Figura 16*), ha consentito di individuare i seguenti composti: idrogeno molecolare, ossigeno molecolare, azoto molecolare, metano, anidride carbonica e solfuro di idrogeno.



FIGURA 16 – GAS CROMATOGRFO UTILIZZATO PER LA CARATTERIZZAZIONE DEL BIOGAS

Come precedentemente menzionato, l'analisi è stata condotta utilizzando un'unica sacca di biogas per tipologia di configurazione, nello specifico, sono state analizzate le sacche derivanti dai reattori numeri 2-5-8-10 sia per la mesofilia che per la termofilia.

Lo strumento utilizzato è un gas cromatografo prodotto dalla Inficon il quale ha permesso l'identificazione dei composti citati mediante l'ausilio di due gas carrier ossia elio ed argon adoperando due colonne distinte.

La prima, riportata nell'interfaccia dello strumento (*Figura 17*) come modulo A, ha permesso di identificare i picchi di rilascio di idrogeno, ossigeno, azoto e metano mentre la seconda colonna, indicata con il nome di modulo B, riportava le percentuali in massa di anidride carbonica e acido solfidrico calcolati in automatico dallo strumento rielaborando l'area del picco riferito al relativo composto. Le colonne presenti erano una del tipo tubolare aperta a parete rivestita (WCOT) mentre l'altra la trovava come tubolare aperta a strato poroso (PLOT) (Analyzer, no date).

POLITO - Module A:TCD - May 4 2023, 19:09					
Hydrogen	46.72	0	0	-	-
Oxygen	58.00	18526	24030	2.1444	2.2699%
Nitrogen	77.08	61398	37486	8.1899	8.6693%
Methane	98.92	476268	118183	26.6396	28.1990%
POLITO - Module B:TCD - May 4 2023, 19:09					
-	26.36	4102052	3418701	-	-
Carbon Dioxide	29.56	9727725	2697249	57.4959	60.8617%
Hydrogen Sulfide	61.72	1912	574	-	-
-	82.88	526	65	-	-
-	119.36	1171	269	-	-
-	127.88	488	159	-	-
-	134.56	2518	898	-	-
POLITO - Module C:TCD - May 4 2023, 19:09					
-	20.84	116720	86457	-	-
-	70.24	9	7	-	-
-	120.56	27	18	-	-
-	208.00	0	0	-	-

FIGURA 17 - INTERFACCIA DEL GAS CROMATOGRFO PER LA LETTURA DEI DATI

L'interfaccia riportava altezza e area del picco riscontrato, dati che lo strumento elaborava per calcolare e mostrare la concentrazione in massa del composto indicato.

3.8. Valutazione della cinetica

È interessante, in questo studio, indagare anche sulla cinetica che governa il processo. Per far ciò, si è preso in considerazione il modello di cinetica del primo ordine più volte menzionato dalla ricercatrice del dipartimento di Ingegneria Chimica e Biochimica dell'Università Tecnica della Danimarca Irimi Angelidaki (Angelidaki *et al.*, 2009) e riportato in diversi altri studi.

$$\ln \frac{B_0 - b(t)}{B_0} = -k \cdot t \quad (14)$$

Linearizzando tale modello e rappresentando sull'asse delle ascisse il tempo della campagna sperimentale e sulle ordinate la quantità: $-\ln \frac{B_0 - b(t)}{B_0}$ è possibile ricavare, rappresentando i dati acquisiti, la costante cinetica k che caratterizza il processo.

3.9. Bilancio energetico

Dal punto di vista energetico, è stato valutato quanto possa essere autosufficiente il processo di digestione anaerobica. Tale valutazione è stata effettuata calcolando l'Energy Sustainable Index (ESI) che, in questo caso, ha la seguente espressione:

$$ESI = \frac{\text{Energia ricavata dal processo}}{\text{Energia necessaria al processo}} \quad (15)$$

L'energia necessaria al processo è stata definita come la quantità di calore necessario per riscaldare la portata di substrato in ingresso al reattore alla temperatura di lavoro e che trova riscontro nella seguente espressione:

$$\text{Energia necessaria} = qs \cdot cps (Tin - Tout) \quad (16)$$

Definendo i vari termini nel seguente modo:

- qs : portata massica di substrato alimentata al reattore;
- cps : calore specifico massico del substrato;
- Tin : temperatura di ingresso del substrato;
- $Tout$: temperatura di processo.

Per quanto riguarda, invece, l'energia ricavata dal processo, si è presa in considerazione la quantità di metano prodotto dal sistema calcolando l'energia derivante dalla sua combustione totale avente reazione:



Prendendo in considerazione il potere calorifero superiore, l'energia ricavata dal processo risulta essere:

$$\text{Energia ricavata} = mm \cdot HHVm \quad (18)$$

In questo caso i termini dell'equazione sono così definiti:

- mm : massa di metano prodotta dal processo;
- $HHVm$: Potere calorifero superiore per massa unitaria di metano, corrispondente a 55.53 MJ/kg

Il valore derivante dal calcolo dell'ESI può quindi presentare tre scenari diversi:

- a. $ESI < 1$: il processo non è sostenibile in quanto l'energia necessaria al processo il processo è minore di quella ricavata dallo stesso;
- b. $ESI = 1$: entrambi i contributi si equivalgono, ciò che viene prodotto dal processo è integralmente utilizzato per il suo sostentamento;
- c. $ESI > 1$: il processo produce più energia di quella di cui necessita.

4 Risultati

I dati raccolti durante le campagne sperimentali sono stati successivamente elaborati per comprendere l'evoluzione del processo di degradazione del substrato. I risultati riportati di seguito tratteranno le analisi di caratterizzazione dei substrati e dell'inoculo di partenza oltre a quelle relative ai digestati contenuti nei reattori, le quantità di biogas e di metano prodotte, le analisi relative a pH, FOS/TAC ed elementi quali carbonio, azoto, zolfo, idrogeno e ossigeno, la valutazione energetica e le costanti cinetiche del primo ordine proposte dal modello di Angelidaki (Angelidaki *et al.*, 2009).

4.1. Mesofilia

Condotta ad una temperatura di 35 °C, la prova in condizioni mesofile è stata la prima ad essere monitorata per una durata totale di trentacinque giorni.

4.1.1. Caratterizzazione substrati e inoculo prima del processo

I valori emersi dalle analisi dimostrano una maggiore quantità di acqua rimossa dall'inoculo se comparato con gli scarti alimentari derivanti dalla mensa del Politecnico, i quali presentano una maggiore quantità di solidi totali.

Come è possibile notare in *Figura 18*, tra le due sostanze si colloca il letame che si ricorda essere stato aggiunto nel 20% w/w sv per favorire l'apporto di azoto nel sistema.

Questa differenza è stata data dallo stato fisico relativo alle tre sostanze analizzate in quanto l'inoculo presentava viscosità e densità simili all'acqua con una minima presenza di parte solida che spiega il valore ottenuto. SA e letame, invece, mostravano già prima delle analisi un minore contenuto di acqua legato all'origine propria dei substrati.

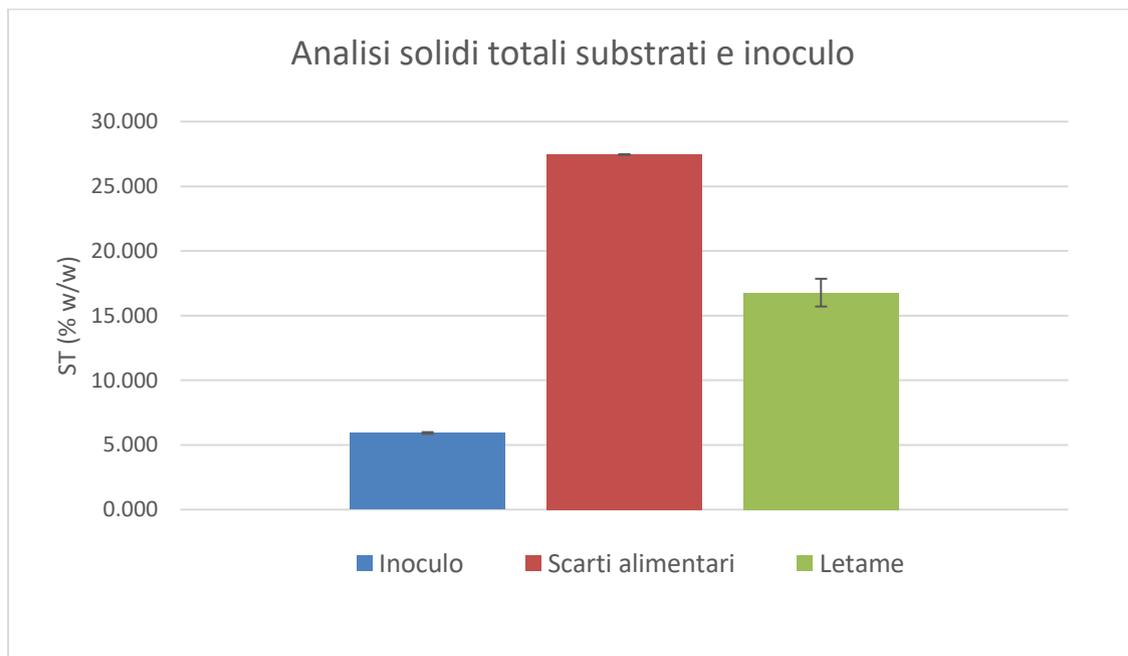


FIGURA 18 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

I valori ottenuti in *Tabella 9*, confrontati con un recente studio condotto (Wang *et al.*, 2022), denotano una differenza nei ST di entrambi i substrati e dell'inoculo, infatti, gli scarti alimentari utilizzati presentavano un tenore di solidi totali pari a 44.9 % w/w mentre inoculo e letame dei valori pari rispettivamente a 19.30 e 24.36 % w/w delineando la differenza tra le condizioni dry adoperate da Wang e collaboratori e le condizioni wet adottate nel presente lavoro

Cifre che invece risultano più in linea con il lavoro di tesi svolto sono da ricercare in altre due pubblicazioni, la prima (Capson-Tojo *et al.*, 2019) in cui scarti alimentari e inoculo riportano dei valori di ST pari rispettivamente a 21 e 5.81% w/w e la seconda (Zhang *et al.*, 2013) in cui SA e letame assumono valori di ST pari rispettivamente a 18.5 e 16.3 % w/w. Una percentuale del tutto uguale relativa agli SA la si può individuare durante un processo di digestione avente come substrato scarti derivanti dalla mensa universitaria locale mentre l'inoculo utilizzato presentava un tenore del 1.7 % w/w (Giwa *et al.*, 2019).

Uno studio riguardante la codigestione di SA e liquami provenienti dal trattamento delle acque locali (Jiang *et al.*, 2020) presenta invece dei valori di solidi totali di SA, fanghi e inoculo uguali rispettivamente al 15.13, 3.18 e 3.13 % w/w.

Per gli scarti alimentari, è stato riscontrato un valore simile a quello analizzato in precedenza da Zhang e collaboratori, in un altro studio (Rasapoor *et al.*, 2020) in cui SA e inoculo assumono valori del 21.4 e 10.7 % w/w. Quest'ultimi risultano quindi inferiori del 6 % w/w per gli SA e superiori del 5 % w/w per l'inoculo, percentuali presenti in *Tabella 9*.

Proprietà simili a quelle riportate da Jiang e collaboratori, sono state riscontrate in un altro studio (Ambaye *et al.*, 2020) e tradotte, per l'inoculo, in un valore di ST di 2.2 % w/w mentre i residui alimentari costituiti prevalentemente da frutta, registrano un valore dell' 11.5% w/w.

Infine, un tenore del 2.87 % w/w per l'inoculo è stato riportato da uno studio inerente la codigestione di fanghi di depurazione relativi alla città di León (Spagna) e scorze di agrumi, alle quali corrisponde un tenore di solidi totali del 31.1 % w/w (Martínez *et al.*, 2018).

TABELLA 9 – VALORI SOLIDI TOTALI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL'INIZIO DELLA PROVA IN MESOFILIA

Sostanza	ST (% w/w)
Inoculo	5.922 ± 0.068
Scarti alimentari	27.451 ± 0.000
Letame	16.776 ± 1.073

Risulta, quindi, come le analisi inerenti inoculo e substrati (*Tabella 9*) siano in linea con larga parte dei dati ottenuti in studi simili, evidenziando una massima quantità di acqua nell'inoculo pari a circa il 90% w/w e il 69% w/w nei substrati di origine alimentare ad eccezione del primo studio di confronto analizzato (Wang *et al.*, 2022) in cui era presente una quantità d'acqua maggiore a causa delle condizioni dry della campagna sperimentale.

I solidi totali dei substrati e dell'inoculo di partenza sono stati successivamente utilizzati per il calcolo dei solidi volatili osservabili in *Figura 19* secondo le modalità descritte nel precedente capitolo.

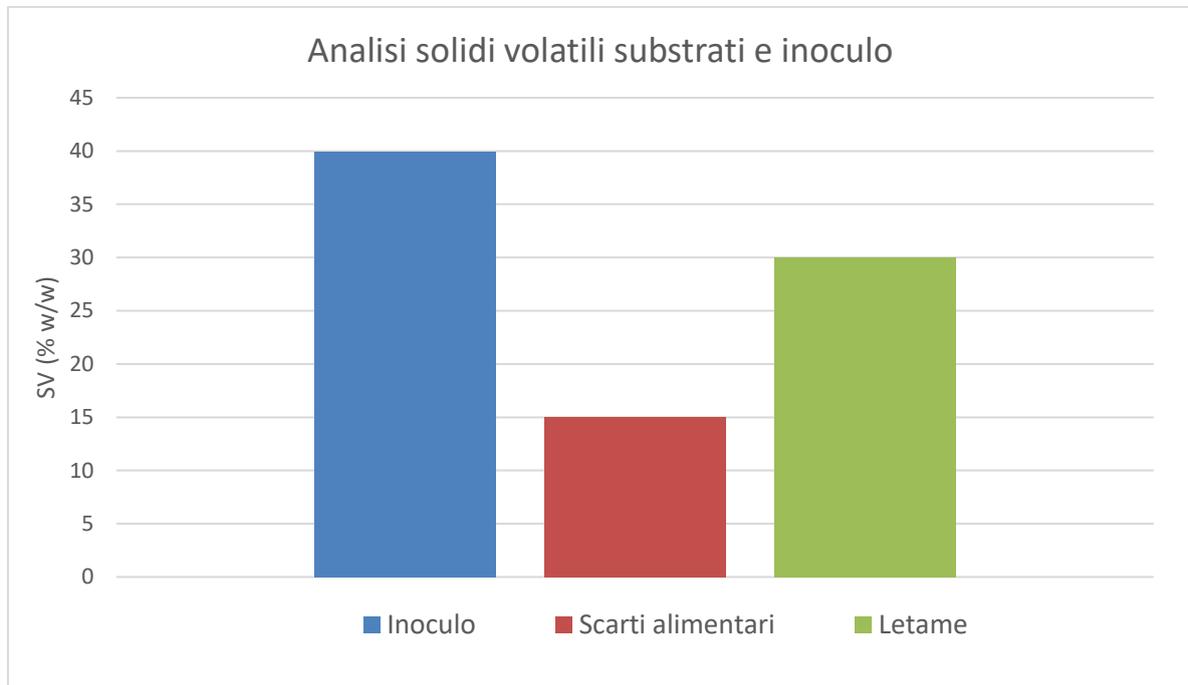


FIGURA 19 - SOLIDI VOLATILI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

Le diverse caratteristiche fisiche dei substrati e dell'inoculo utilizzati si notano anche nei valori di solidi volatili i quali, nell'esperimento condotto da Wang e collaboratori, i valori per inoculo, letame e scarti alimentari sono pari rispettivamente a 12.70, 19.30 e 43.10 % w/w (Wang *et al.*, 2022).

Valori che più si avvicinano a quelli riportati in *Tabella 10* sono invece presenti nello studio di Zhang e collaboratori in cui a SA e letame corrispondono dei valori di SV uguali rispettivamente a 17.0 e 13.2 % w/w (Zhang *et al.*, 2013)

Valori che differiscono da questo studio sono presenti in un articolo neozelandese (Rasapoor *et al.*, 2020) in cui l'inoculo ha registrato un tenore di SV pari al 38.6 % w/w mentre gli scarti alimentari 77.3 % w/w dimostrando, nel substrato utilizzato, una notevole presenza di molecole con bassa massa molecolare più soggette alla degradazione termica, fenomeno non presente dalle analisi degli SA prelevati dalla mensa del Politecnico di Torino.

Differente è la situazione in un altro studio (Giwa *et al.*, 2019) in cui si è invece proceduto alla vagliatura dell'inoculo rimuovendo i corpi solidi di maggiori dimensioni. Successivamente a tale trattamento, si è ottenuto un valore di solidi volatili pari allo 0.7 % w/w, valore ben distante dal 40% w/w dell'inoculo adoperato in questo studio non sottoposto a pretrattamenti.

Un valore molto simile e pari al 18 % w/w è emerso, dal medesimo studio, per gli scarti alimentari soggetti solamente ad una fase preliminare di triturazione.

Un ultimo studio condotto invece a León, in Spagna, ha evidenziato dei valori di SV per inoculo e scarti alimentari pari rispettivamente al 23.28 e 30.2 % w/w (Martínez *et al.*, 2018).

TABELLA 10 – VALORI SOLIDI VOLATILI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL'INIZIO DELLA PROVA IN MESOFILIA

Sostanza	SV (% w/w)
Inoculo	40.000 ± 0.000
Scarti alimentari	15.000 ± 0.000
Letame	30.000 ± 0.000

Le quantità appena analizzate dimostrano come, al contrario dei solidi totali, il tenore di SV sia variabile a seconda dei substrati utilizzati e influenzato soprattutto dai pretrattamenti effettuati sulla sostanza, che sia essa inoculo o substrato.

L'analisi della composizione elementare dei vari campioni è finalizzata a quantificare il tenore di vari elementi importanti presenti nel campione stesso (Figura 20). Ad esempio, il carbonio è l'indice principale dell'energia disponibile nel substrato da cui deriva, conseguentemente, la quantità di metano potenzialmente prodotto, Lo zolfo invece, indica quanto acido solfidrico può essere presente al termine della digestione mentre l'ossigeno è direttamente collegato alla quantità di anidride carbonica prodotta. L'azoto, infine, è fondamentale per la crescita della popolazione batterica e per la produzione di ammoniaca, la quale funge da regolatore di pH limitando l'effetto degli AGV.

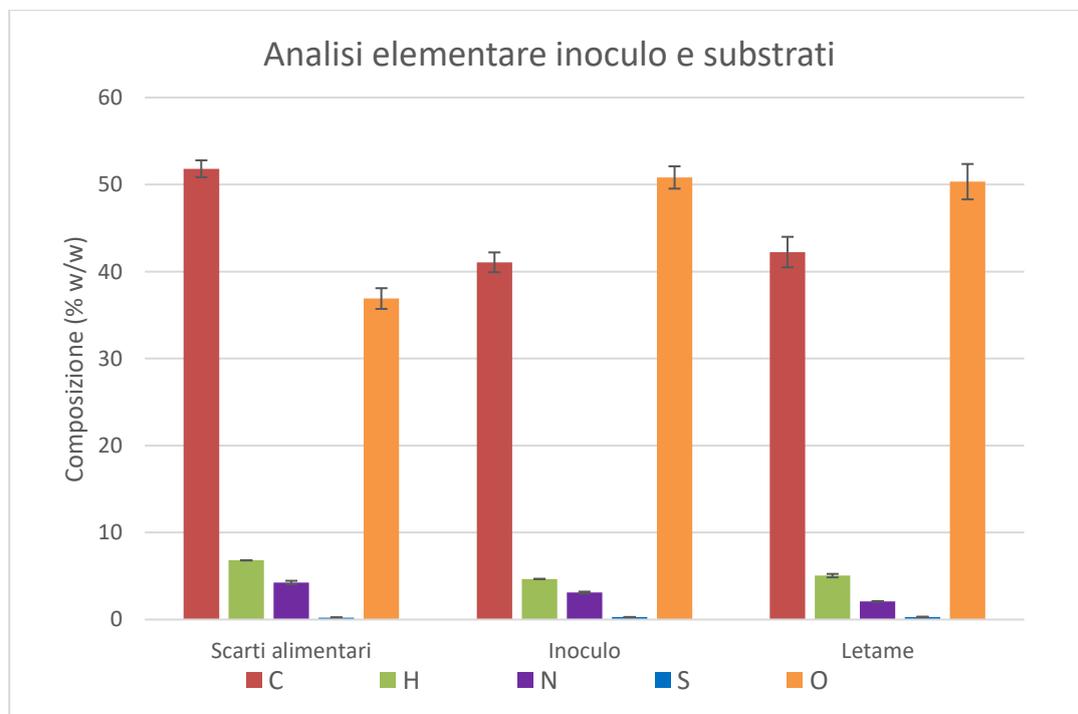


FIGURA 20 - CHNSO SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

In *Tabella 11* è possibile leggere in dettaglio i risultati ottenuti dall'analizzatore elementare adoperato. Essi dimostrano un maggiore contenuto energetico negli scarti alimentari seguiti dal letame, il quale possiede una maggiore percentuale in peso di ossigeno e zolfo.

L'azoto, invece, lo si trova in quantità maggiori negli SA probabilmente per la presenza di proteine. Si nota, infine, come il rapporto C/N dell'inoculo e degli scarti non sia propriamente nel range ottimale indicato precedentemente (15-30).

Dai dati disponibili in letteratura emerge un valore del rapporto pari a 21.1 per gli SA e 5.2 per il letame (Zhang *et al.*, 2013) mentre numeri simili per gli scarti alimentari sono presenti nella campagna sperimentale condotta da Capson-Tojo e collaboratori e in un altro studio (Ambaye *et al.*, 2020) in cui si è ottenuto un valore identico in entrambi i casi pari a 16.1.

Valori non appartenenti all'intervallo di riferimento sono stati ottenuti nello studio spagnolo (Martínez *et al.*, 2018) in cui il rapporto C/N è uguale a 53.3 per gli scarti alimentari contenenti agrumi e 4.72 per i fanghi di depurazione.

TABELLA 11 – VALORI ANALISI ELEMENTARE SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

Sostanza	C (% w/w)	H (% w/w)	N (% w/w)	S (% w/w)	O (% w/w)	C/N (-)
Scarti alimentari	51.815 ± 0.969	6.811 ± 0.018	4.255 ± 0.205	0.221 ± 0.000	36.889 ± 1.191	12.177 ± 0.360
Inoculo	41.065 ± 1.138	4.665 ± 0.011	3.105 ± 0.106	0.275 ± 0.026	50.818 ± 1.282	13.225 ± 0.085
Letame	42.240 ± 1.754	5.053 ± 0.199	2.065 ± 0.035	0.291 ± 0.046	50.332 ± 2.034	20.259 ± 0.498

Essendo gli scarti alimentari i medesimi utilizzati per la campagna in termofilia, è possibile notare come i valori siano molto simili a quelli ritrovati nella caratterizzazione del substrato riportata in uno studio del processo di digestione in condizioni termofile (Zhang *et al.*, 2020) in cui C, H ed N assumono valori pari rispettivamente al 51.93, 7.39 e 3.12% w/w.

In un altro studio (Świechowski *et al.*, 2022) condotto invece in condizioni mesofile, l'analisi elementare degli SA ha riportato un tenore di C, H, O, N, S pari rispettivamente a 46, 6, 42, 1.5 e 0.25% w/w evidenziando un'affinità con quelli osservabili in *Tabella 11*.

Uno studio cinese (Giwa *et al.*, 2019) riporta valori di C, H, N, S pari rispettivamente a 50.69, 7.35, 3.51, 0.42 % w/w comparabili nuovamente con quelli ottenuti in *Figura 20*.

Dal confronto, dunque, emerge come sia gli studi di Giwa che di Świechowski, riportino quantità in linea con quelle presenti in *Tabella 11*, questo dimostra come, generalmente, gli scarti alimentari misti abbiano composizioni elementari simili, a prescindere che siano derivanti da una mensa universitaria (Giwa *et al.*, 2019) o dall'unione di vari alimenti che comunemente vengono in parte consumati e in parte scartati per vari motivi legati alla rimozione di bucce o allo stato di maturazione dell'alimento (Świechowski *et al.*, 2022).

4.1.2. Produzioni biogas e metano mesofilia

Oltre ad analizzare la composizione del biogas, si è proceduto a tenere traccia della quantità prodotta giornalmente e, conseguentemente, durante tutta la durata della campagna sperimentale, mediante la tecnica dello spiazzamento analizzata in precedenza.

Di seguito (*Figura 21*) sono riportati gli andamenti delle produzioni nette di biogas relative alle tre configurazioni.

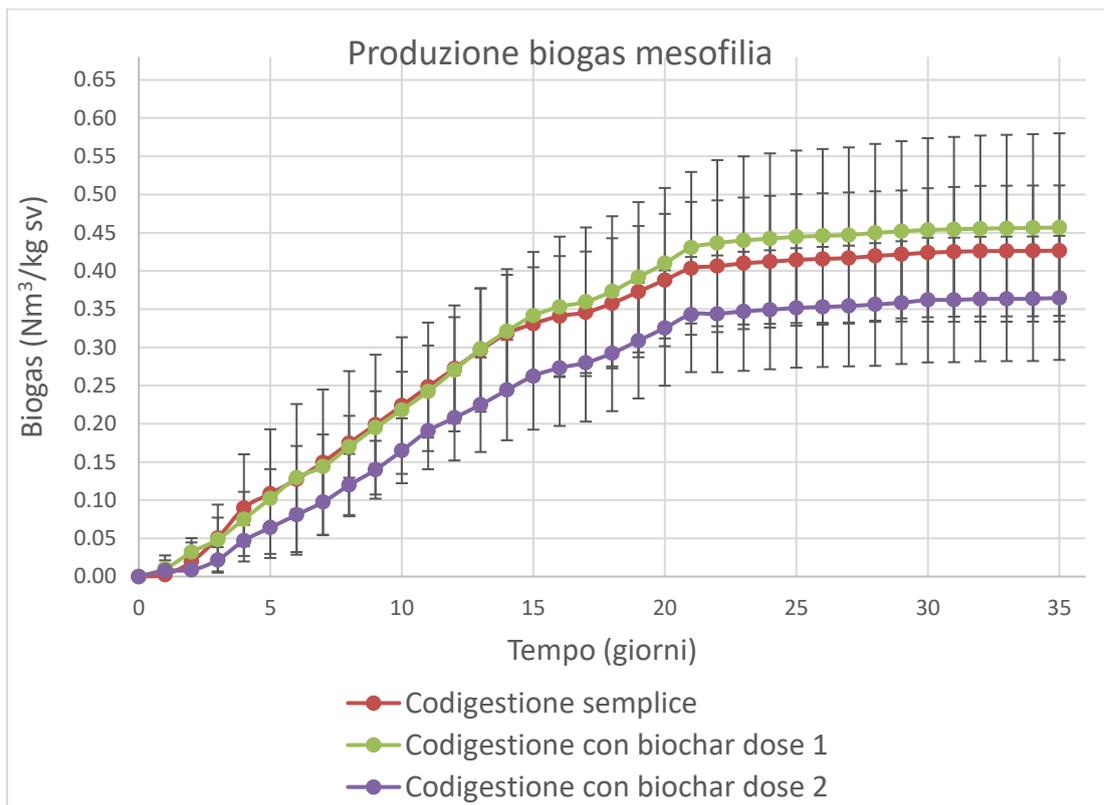


FIGURA 21 - CONFRONTO PRODUZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI MESOFILE

Osservando le curve, si nota come la configurazione codigestione con biochar dose 1 abbia prodotto più biogas delle rimanenti, seguita dalla codigestione semplice e dalla configurazione contenente la dose 2.

L'aggiunta della prima dose di BC sembra, quindi, aver favorito la quantità di biogas prodotto mentre la configurazione codigestione con biochar dose 2 ha avuto come risultato una minore produzione come riportato in dettaglio nella *Tabella 12*.

Dai dati disponibili in letteratura è possibile effettuare un confronto con un sistema in cui si è adoperato un reattore continuo miscelato da 1.5 L di volume di lavoro operante a 35-37 °C contenente inoculo derivante dal digestato di un impianto di trattamento di scarti alimentari in condizioni mesofile, SA e una quantità di biochar pari a 0.25 g aggiunta giornalmente (Giwa *et al.*, 2019).

Da tale sistema, risulta una produzione giornaliera per i primi trenta giorni di campagna pari a circa 800 mL per la configurazione contenente biochar e 400 mL per quella di controllo priva dell'aggiunta di BC.

Confrontando i dati dello studio di Giwa e collaboratori con quelli relativi a questo studio, è possibile notare una produzione di biogas nettamente superiore e uguale 4972 mL prodotti durante tutta la campagna sperimentale dalla configurazione codigestione semplice e pari a 5233 e 3435 mL prodotti dalle configurazioni contenenti rispettivamente la prima e la seconda dose di biochar.

Da un altro studio (Rasapoor *et al.*, 2020) che prende in considerazione la digestione della frazione organica di rifiuti solidi urbani in volumi di reazione pari a 0.1 L e a 35 °C, emerge invece come tre biochar differenti impattino in maniera diversa sulla produzione di biogas. La prima tipologia ha dimostrato come l'aggiunta di 10 g/L e 20 g/L di BC abbia portato alla produzione circa 500 e 400 mL/g COD rimosso di biogas rimosso rispetto ai 300 della configurazione di controllo.

La seconda tipologia ha visto invece, una produzione maggiore sia per le due dosi indicate precedentemente, in cui l'aggiunta di 10 g/L e 20 g/L hanno prodotto rispettivamente 290 e 290 mL/g COD rimosso, sia in un altro reattore in cui è avvenuta l'aggiunta di una terza dose di BC pari a 30 g/L che permesso la produzione della quantità più alta di biogas pari a circa 425 mL/g COD rimosso rispetto ai 225 relativi alla configurazione di controllo.

Infine, la terza e ultima tipologia ha visto rappresentati gli stessi andamenti della precedente ma con differenze, tra le tre configurazioni, inferiori ai 120 mL/g COD rimosso e appartenenti all'intervallo 310 – 430 mL/g COD rimosso.

Un confronto interessante proviene dallo studio condotto utilizzando SA e liquami derivanti dall'impianto di trattamento acque cittadino in cui la configurazione contenente 1.5 g/g sv di BC in 500 mL di volume di lavoro, ha generato 3606 mL di biogas mentre le rimanenti configurazioni contenenti 1 e 0.5 g hanno prodotto rispettivamente 3192 e 2728 mL di biogas mentre alla configurazione di controllo corrisponde un valore di 2111 mL (Jiang *et al.*, 2020).

Dalla lettura dei dati ottenuti ed espressi in *Tabella 12*, è possibile affermare come, nonostante il ridotto volume di lavoro pari a 0.4 L, tutte e tre le configurazioni abbiano ottenuto una produzione maggiore rispetto a quelle relative allo studio di Jang e collaboratori a dimostrazione di come l'aumento delle dosi di biochar favorisca la produzione di biogas del sistema, fenomeno riscontrabile comparando la configurazione semplice con quella contenente la prima dose di BC mentre la seconda dose non ha mostrato effettivi miglioramenti, forse a causa di composti inibenti contenuti al suo interno.

TABELLA 12 – VALORI BIOGAS PRODOTTO IN CONDIZIONI MESOFILIE

Configurazione	Volume specifico biogas (Nm ³ /kg sv)	Volume biogas (mL)
Codigestione semplice	0.427 ± 0.085	4972.182 ± 875.940
Codigestione con biochar dose 1	0.457 ± 0.123	5233.518 ± 1362.936
Codigestione con biochar dose 2	0.365 ± 0.081	4345.300 ± 819.832

Analizzando le percentuali in peso (*Tabella 13*), si evince come la configurazione codigestione semplice abbia un contenuto in metano maggiore rispetto alle altre. Si può inoltre notare come, in entrambe le configurazioni contenenti biochar, vi sia una maggiore concentrazione di azoto molecolare, dovuto probabilmente alla degradazione dei composti azotati e ai residui dell'insufflaggio di azoto di rete durante i prelievi, atti a prevenire l'inclusione di ossigeno nel sistema compromettendo l'ambiente anossico dello stesso.

TABELLA 13 - COMPOSIZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI MESOFILIE

Configurazione	H ₂ (% w/w)	O ₂ (% w/w)	N ₂ (% w/w)	CH ₄ (% w/w)	CO ₂ (% w/w)	H ₂ S (% w/w)
Codigestione semplice	0.000	4.372	23.233	50.275	22.096	0.016
Codigestione con biochar dose 1	0.002	7.933	33.414	37.581	21.051	0.005
Codigestione con biochar dose 2	0.009	7.703	34.412	37.055	20.682	0.000

Considerando le percentuali in massa di metano (*Tabella 13*) acquisite e le produzioni di biogas (*Figura 21*) è stato possibile calcolare le quantità di metano prodotto dalle tre configurazioni (*Figura 22*).

Come è possibile notare nello studio di (Wang *et al.*, 2022), le percentuali di metano risultano di poco maggiori nella configurazione di controllo priva dell'aggiunta del biochar. Come mostrato similmente in *Tabella 13*, tuttavia, le produzioni di metano sono confrontabili nelle configurazioni semplice e biochar dose 1, soprattutto durante le fasi finali del processo, in quanto quest'ultima ha riportato una produzione maggiore di biogas.

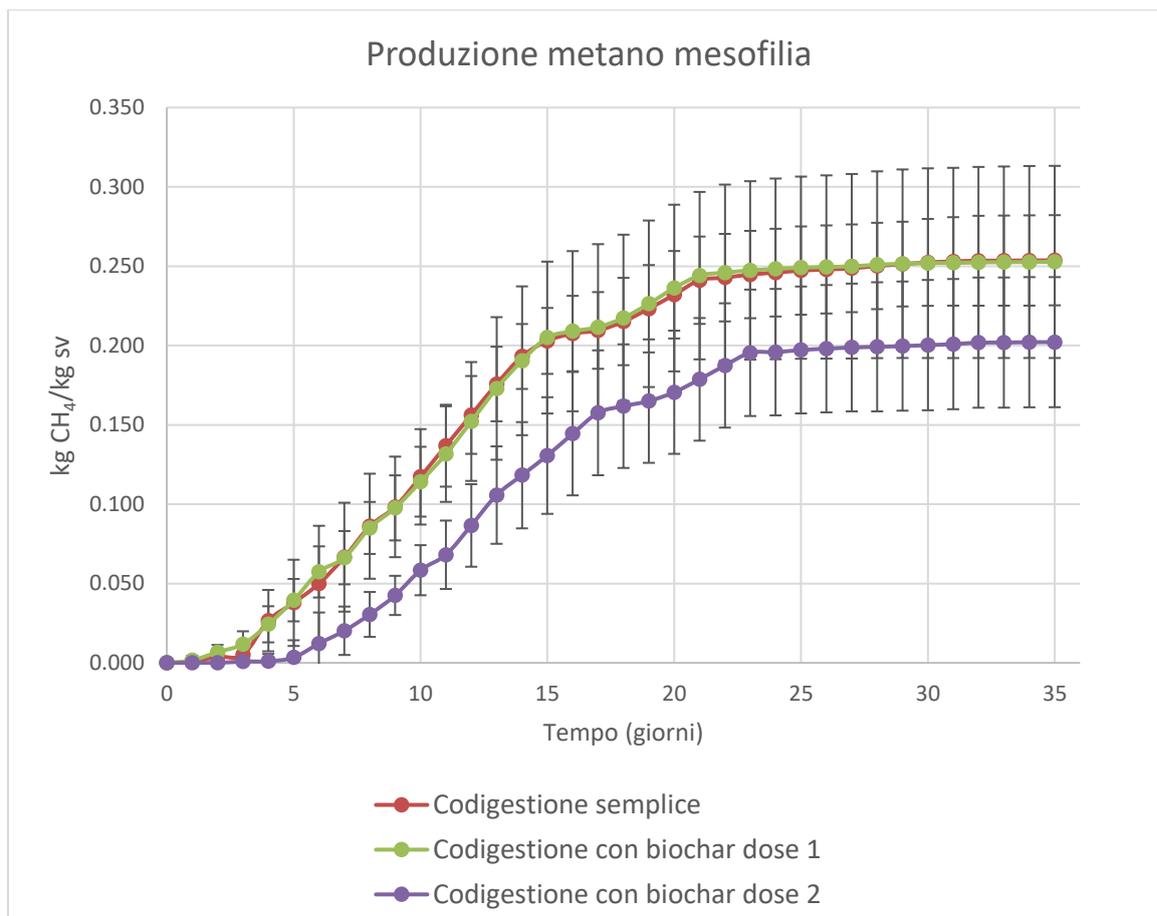


FIGURA 22 – CONFRONTO PRODUZIONE METANO IN CONDIZIONI MESOFILE

Si nota, infatti, come la maggiore quantità di biogas prodotto dalla configurazione biochar dose 1 compensi la ridotta concentrazione di metano prodotta dal relativo reattore mentre nella configurazione codigestione semplice vi è il fenomeno opposto che porta ad una resa pressoché identica per le due configurazioni come riportato in dettaglio in *Tabella 14*.

TABELLA 14 - QUANTITÀ DI METANO PRODOTTO IN CONDIZIONI MESOFILE

Configurazione	Volume specifico di metano (NmL/g sv)	Volume di metano (NmL)
Codigestione semplice	355.495 ± 39.803	3515.878 ± 394.994
Codigestione con biochar dose 1	354.017 ± 84.811	3519.194 ± 865.085
Codigestione con biochar dose 2	283.413 ± 57.430	2805.347 ± 558.661

Dallo studio precedentemente menzionato condotto a 37 °C (Wang *et al.*, 2022) in cui l'aggiunta di biochar è stata pari a 15 g/L in un volume di reazione di 1.2 L contenente inoculo, letame di origine suina e scarti alimentari, è possibile notare come le produzioni delle tre configurazioni presenti in *Tabella 14* siano superiori a quelle riportate nell'articolo in cui il volume reagente indicato ha prodotto una quantità di metano pari a circa 290 mL/g

sv dalla terza tipologia di biochar derivante da gusci di noci. Le altre due tipologie di biochar create da lolla di riso e dal bamboo hanno invece prodotto quantità di metano pari rispettivamente a 280 e 275 mL/g sv a dronte dei 250 della configurazione di controllo.

Nel lavoro condotto da Świechowski e collaboratori in cui si sono aggiunti 3.96 g di biochar in reattori da 500 mL mantenuti a 37 °C, con 304 g di volume reagente hanno prodotto in 21 giorni di prova 351 mL/g sv di metano dalla configurazione di controllo e dai 357 ai 362 mL/g sv per le configurazioni contenenti biochar ottenuto dal processo di pirolisi a 300°C e a 400°C, dati che ben si allineano a quelli riportati in *Tabella 14* con la differenza che il biochar utilizzato è stato prodotto a 500 °C e il volume di lavoro è stato pari a 0.4 L.

In un altro studio (Capson-Tojo *et al.*, 2019), tre diverse quantità di biochar pari a 10, 55 e 100 g/L sono state testate in volumi di reazione che oscillano tra i 487 e i 529 mL, operanti a 37°C e contenenti scarti alimentari provenienti dai 5 maggiori produttori del sud della Francia.

La resa maggiore in metano si è riscontrata nella configurazione contenente 10 g/L di BC e risulta essere uguale a 505 mL/g sv mentre la minore è stata registrata in quella contenente 55 g/L con un volume di metano uguale a 458 mL/g sv in 21 giorni di campagna mentre la configurazione di controllo ha raggiunto una produzione pari a 472 mL/g sv.

Al pari dell'andamento osservabile in *Figura 22*, nello studio di Capson-Tojo e collaboratori si nota un'esigua differenza tra le configurazioni di controllo e quella contenente i 10 g/L di biochar, quantità oltretutto uguale a quella introdotta nella configurazione con seconda dose di BC (5.64 g).

Due confronti interessanti provengono invece dalla codigestione di SA e liquami.

Il primo (Jiang *et al.*, 2020) costituito da un sistema di reazione mantenuto a 35°C e avente un valore pari a 0.5 L di contenente scarti alimentari della mensa universitaria e liquami di depurazione originati nell'impianto della stessa città (Chongqing).

La configurazione che ha registrato una maggiore produzione di metano risulta essere quella contenente 1.5 g/g sv di biochar con una quantità cumulata di metano prodotto uguale a 250.8 mL/g sv in 40 giorni di campagna sperimentale mentre la configurazione di controllo ha registrato 101.2 mL/g sv, valori che risultano comunque inferiori a quelli riportate in *Tabella 14*.

In questo caso, la produzione di metano della configurazione con 1.5 g/g sv di BC è comparabile con quella relativa alla configurazione contenente la seconda dose di biochar (5.64 g) osservabile in *Tabella 14* ma, essendo la produzione massima registrata dallo studio, essa rimane comunque inferiore ai volumi prodotti dalle configurazioni semplice e contenente la prima dose di BC pari rispettivamente a 354 e 355.5 NmL/g sv.

Il secondo (Ambaye *et al.*, 2020) riporta invece l'analisi, condotta a 37 °C, di configurazioni contenenti quattro dosi diverse di biochar: 0.5, 1, 1.5 e 2 g aggiunti a residui misti di frutta e fanghi di depurazione in volumi di lavoro pari a 400 mL e con tre rapporti inoculo-substrato diversi pari a 1, 1.5 e 2. In questo caso, il BC è stato prodotto a due temperature diverse pari a 350 e 550 °C.

Prendendo in considerazione esclusivamente il biochar prodotto a 550 °C, i risultati mostrano la produzione maggiore di metano, pari a 225 mL/g sv nella configurazione con rapporto inoculo-substrato uguale a 1, in cui è stata aggiunto 1 g di biochar mentre la configurazione di controllo ha registrato 150 mL/g sv.

La quantità risulta più bassa rispetto alla configurazione più simile indicata in *Tabella 14* e da identificare con quella contenente la dose uno di BC (2.82 g), probabilmente proprio nella ridotta dose di quest'ultimo è da individuare l'assenza di sostanziali miglioramenti al sistema evidenziati in altri studi con dosi superiori.

In un altro studio condotto a 35 °C (Wang *et al.*, 2020), 15 g/L di biochar aventi caratteristiche differenti sono stati aggiunti in 150 mL di volume di reazione contenente scarti alimentari e fanghi di depurazione proveniente dall'impianto locale. Il grafico disponibile mostra una produzione cumulata maggiore nel caso del biochar derivante da pirolisi a 500 °C con un valore pari a 168.9 mL rispetto ai 157.7 relativi alla configurazione di controllo e ai 163.0 e 167.2 mL relativi ai BC prodotti rispettivamente a 700 e 300 °C.

Rapportando debitamente le produzioni, si può notare come già la configurazione contenente la seconda dose di biochar abbia una produzione pari a sei volte la massima indicata precedentemente (168.9 mL) mentre quella contenente la prima dose di BC e la semplice hanno prodotto una quantità pari a circa otto volte quella massima dello studio di Wang e collaboratori.

Un ultimo confronto è da effettuare con i grafici inerenti la codigestione di scarti alimentari costituiti da agrumi e fanghi di depurazione (Martínez *et al.*, 2018). Il sistema impostato consisteva in reattori da 250 mL mantenuti a 37°C e con un rapporto substrato-inoculo pari a 1:1 in g di solidi volatili alimentati a cui sono stati aggiunti due dosi di biochar distinte pari a 10 e 30 g/L.

Al trentacinquesimo giorno di prova, la configurazione contenente 10 g/L di biochar ha prodotto circa 450 mL/ g sv di metano, 200 in più della configurazione di controllo e 250 in meno della configurazione contenente 30 g/L di BC. Rapportando le produzioni, anche in questo caso, risulta un rapporto di 1:6 tra la quantità prodotta dallo studio e la configurazione con biochar dose 1 di questo lavoro.

4.1.3. Analisi di controllo del processo di digestione anaerobica

Al fine di effettuare eventuali correzioni sul sistema, si è deciso di monitorare il pH tra inizio e fine campagna, attraverso un prelievo intermedio (*Figura 23*). Questa scelta è giustificata dal voler seguire il suo andamento per evitare il raggiungimento di valori troppo bassi (ossia pari a 4) in cui l'attività dei batteri metanigeni è inibita.

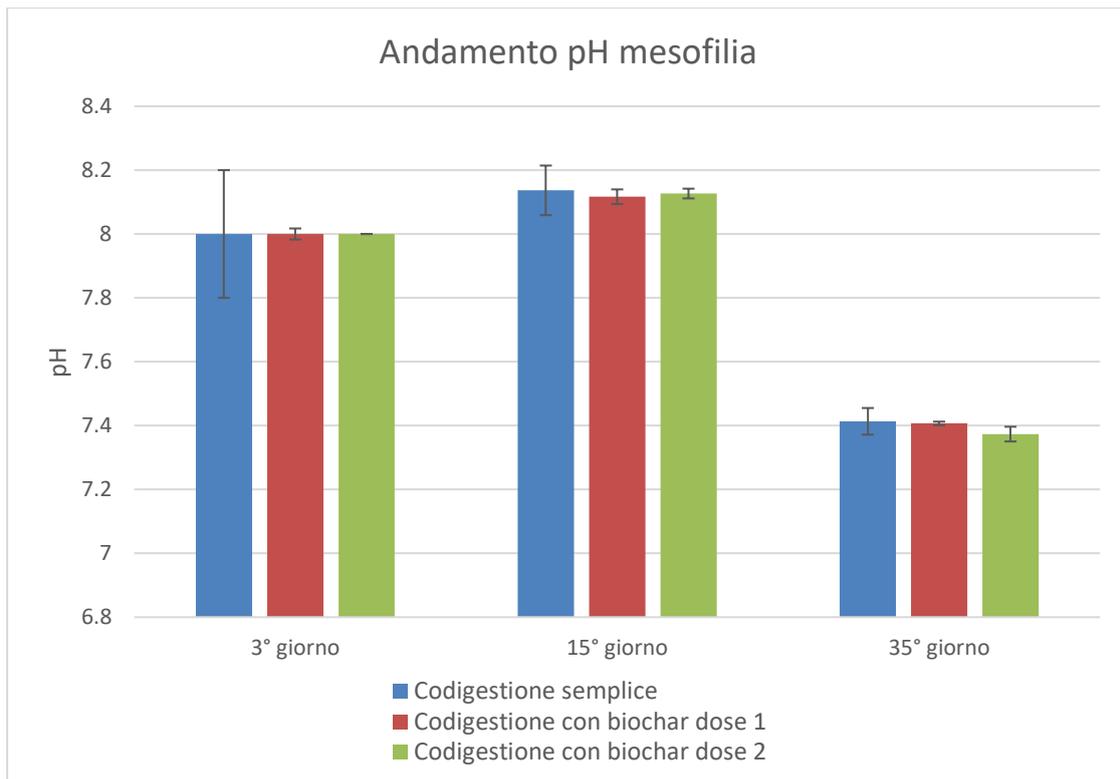


FIGURA 23 - CONFRONTO PH IN CONDIZIONI MESOFILE

L'analisi che ne risulta (*Tabella 15*), rappresenta la sua evoluzione durante l'intera campagna sperimentale. Ciò che emerge è in linea con le previsioni effettuate inizialmente, infatti, dopo una fase iniziale in cui il valore si è mantenuto pressoché costante, nella fase finale si è riscontrato un lieve abbassamento dovuto all'accumulo di acidi grassi volatili all'interno del reattore. Tale accumulo, tuttavia, non ha abbassato il valore di pH abbastanza da inibire in maniera rilevante la fase di metanogenesi.

Dal confronto con i risultati delle analisi condotte da Capson-Tojo e collaboratori, emerge un pH finale pari a 8.20, valore superiore a quello che è possibile leggere in *Tabella 15* nell'ultimo giorno di prova ma molto simile al valore registrato durante il quindicesimo giorno in cui non vi era probabilmente un'alta concentrazione di AGV.

Andamenti analoghi a quelli riportati nella *Figura 23* emergono dallo studio della codigestione di liquami e SA (Jiang *et al.*, 2020) in cui le configurazioni, a fine campagna sperimentale, registrano un pH appartenente all'intervallo 7-7.5.

Una situazione opposta è possibile notarla in un altro articolo presenti in letteratura (Wang *et al.*, 2022) in cui il pH registra un valore pari a 7.3 per la configurazione di controllo e 7 in quella contenente biochar al quindicesimo giorno mentre al trentacinquesimo i valori si attestano rispettivamente a 7.9 – 8 per entrambe le configurazioni, tendenza, dunque, in contrapposizione ai dati riportati nella tabella sottostante (*Tabella 15*).

Una situazione analoga a quella ottenuta in questo studio è emersa dal lavoro di Rasapoor e collaboratori in cui, a fine prova, tutte le configurazioni contenenti biochar in varie dosi (10, 20 e 30 g/L) hanno mostrato valori poco al di sotto di 8 e appartenenti al range (7.55 – 7.94) eccezion fatta per la configurazione contenente la seconda tipologia di biochar, nella

dose pari a 30 g/, la quale ha registrato un valore pari a 8.15 dovuta alle proprietà alcaline del BC utilizzato.

Anche in un altro studio (Ambaye *et al.*, 2020) è possibile notare un andamento simile in cui il pH si attesta a valori nel range 7.1-7.5 per le configurazioni con rapporto inoculo-substrato pari a 1 e 2 mentre valori più alti e nel range 7.5 – 8 sono osservabili nella configurazione con rapporto pari a 1.5. In tutte tre i gruppi di prove si nota però un pH della configurazione di controllo uguale a 4.5.

Questo è dovuto all'assenza del biochar il quale presenta anche in questo caso una natura alcalina che ha permesso, alle relative configurazioni che lo contenevano, di mantenere i valori indicati precedentemente ed evitare una diminuzione eccessiva che ha portato all'inibizione della produzione di metano testimoniata dai valori di produzione cumulata relative alle configurazioni di controllo.

Nello studio di Wang e collaboratori, invece, durante l'intero processo si è registrata una variazione del pH compresa tra 7.1 e 7.7 per le configurazioni contenenti biochar mentre un altro studio (Giwa *et al.*, 2019) mostra un pH di 7.7 per la configurazione di controllo durante i primi 35 giorni di campagna e valori di 8 e 8.5 per le configurazioni in cui si sono aggiunti 0.25 g al giorno di biochar.

Infine, nell'ultimo studio preso in considerazione (Martínez *et al.*, 2018) con un processo semicontinuo, i valori di pH sono rimasti nei range 7.1-7.6 per la configurazione di controllo e 7.2-7.7 per la configurazione contenente biochar.

TABELLA 15 – VALORI PH DIGESTATI IN CONDIZIONI MESOFILIE

Configurazione	pH 3° giorno	pH 15° giorno	pH ultimo giorno
Codigestione semplice	8.000 ± 0.000	8.137 ± 0.078	7.413 ± 0.023
Codigestione con biochar dose 1	8.000 ± 0.000	8.117 ± 0.042	7.407 ± 0.006
Codigestione con biochar dose 2	8.000 ± 0.000	8.127 ± 0.015	7.373 ± 0.023

Il calcolo del rapporto FOS/TAC avvenuto il terzo e l'ottavo giorno di campagna sperimentale (*Figura 24*) ha permesso di accertarsi sulla corretta evoluzione del reattore mediante il confronto tra i valori ottenuti e quelli di riferimento riportati in *Tabella 8*.

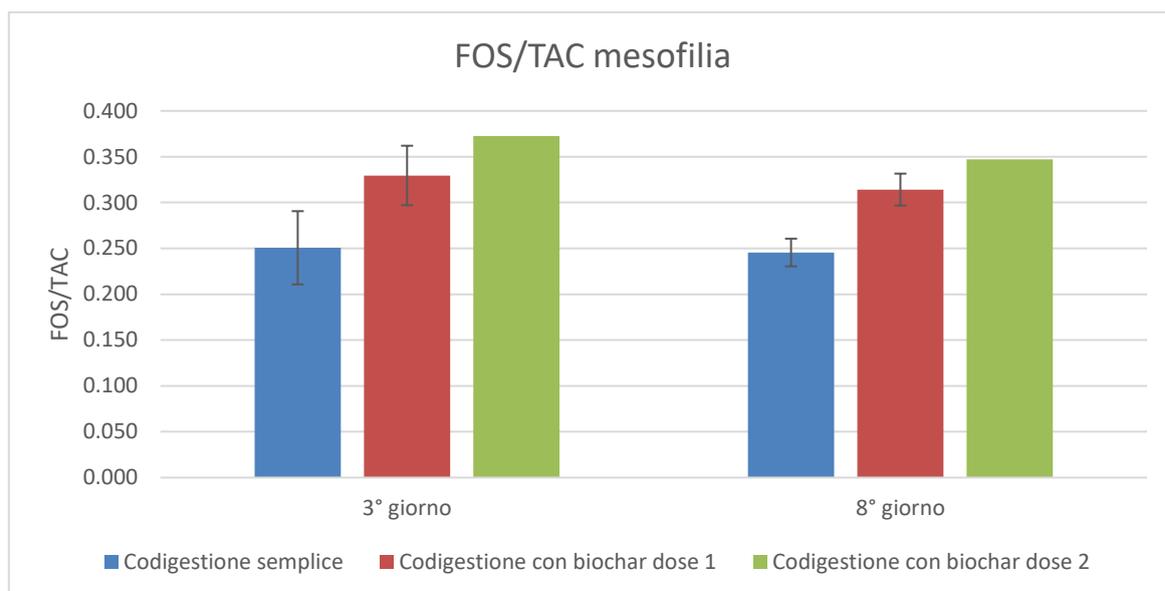


FIGURA 24 – CONFRONTO FOS/TAC IN CONDIZIONI MESOFILE

Come è possibile notare, per le configurazioni esaminate (*Tabella 16*), il valore del rapporto risulta ottimale per le configurazioni contenenti le due dosi di biochar mentre è suggerito, secondo la *Tabella 8*, un aumento graduale di substrato per la configurazione codigestione semplice.

Da uno studio riguardante la digestione di scarti alimentari (Di Maria *et al.*, 2014) in un impianto pilota dal volume di 100 L mantenuto a 35°C, è emerso un valore ottimale di 0.30 corrispondente ad un carico organico di 2.75 kg sv/m³ al giorno mentre, dalla digestione di scarti derivanti dalla macellazione della carne (Salehiyoun *et al.*, 2020) in cui è stato adoperato un reattore con volume reagente di 0.4 L per un totale di due settimane e alla temperatura di 37 °C, il rapporto ha assunto un valore pari a 0.32 per il primo periodo in cui l'OLR è stato pari 0.5 kg sv /m³ al giorno fino ad assumere un valore di 0.26 con un OLR uguale a 1.5 kg sv /m³ al giorno.

In un ultimo studio (Cabbai, De Bortoli and Goi, 2016) in cui si è operato con un reattore a volume variabile tra 1.8 e 2.3 m³ a seconda del tempo di permanenza idraulico, si è riscontrato un valore compreso tra 0.04 e 0.06 durante tutte le sei fasi del processo in cui si sono esplorati OLR compresi tra 0.8 e 17 kg sv /m³ al giorno, valori parecchio al di sotto rispetto a quelli riportati in *Tabella 16* e che suggerivano un sostanziale aumento del carico organico al sistema.

TABELLA 16 - VALORI FOS/TAC IN CONDIZIONI MESOFILE

Configurazione	FOS/TAC 3° giorno	FOS/TAC 8° giorno
Codigestione semplice	0.251 ± 0.040	0.246 ± 0.032
Codigestione con biochar dose 1	0.330 ± 0.015	0.314 ± 0.017
Codigestione con biochar dose 2	0.373 ± 0.016	0.347 ± 0.026

Al termine della prova in condizioni mesofile, è stata condotta l'analisi elementare sui digestati derivanti dalle tre configurazioni (*Figura 25*) per individuare le quantità finali dei principali elementi costituenti la massa reagita.

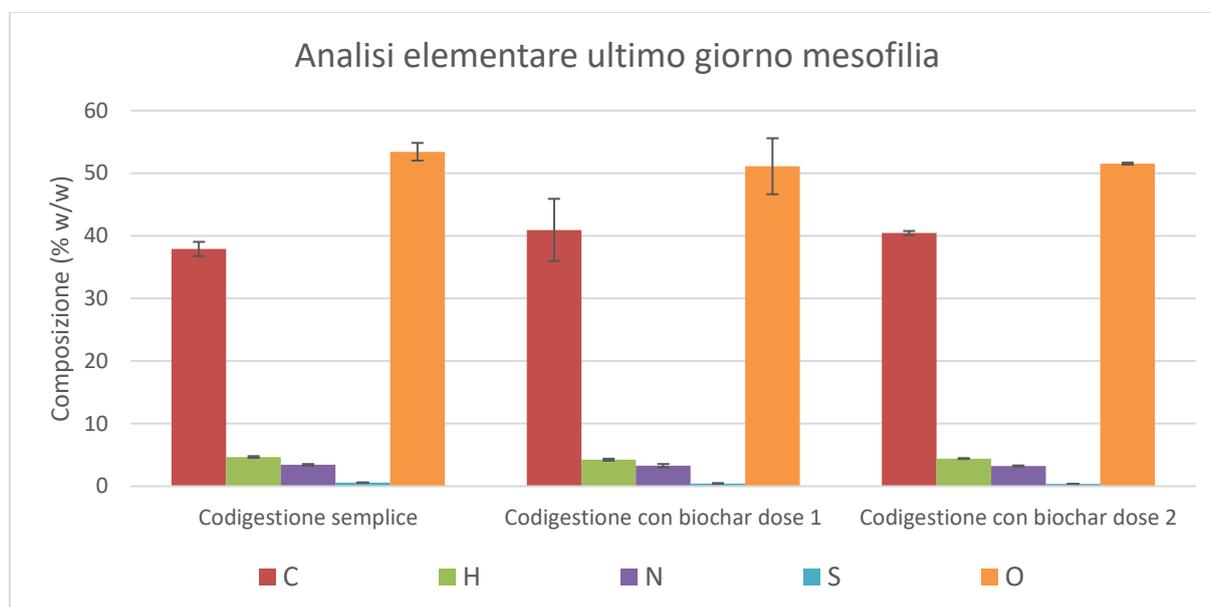


FIGURA 25 – CONFRONTO CHNSO ULTIMO GIORNO IN CONDIZIONI MESOFILE

La *Tabella 17* dimostra come il processo di digestione abbia ridotto il contributo del carbonio rispetto alla percentuale in peso riscontrata nei substrati mentre si nota un aumento delle quantità di ossigeno e di zolfo nei digestati.

TABELLA 17 – VALORI ANALISI ELEMENTARE FINE CONDIZIONI MESOFILE

Configurazione	C (% w/w)	H (% w/w)	N (% w/w)	S (% w/w)	O (% w/w)	C/N (-)
Codigestione semplice	37.895 ± 1.138	4.677 ± 0.137	3.415 ± 0.134	0.590 ± 0.004	53.424 ± 1.414	11.099 ± 0.103
Codigestione con biochar dose 1	40.935 ± 4.971	4.236 ± 0.160	3.270 ± 0.283	0.453 ± 0.052	51.106 ± 4.476	12.631 ± 2.613
Codigestione con biochar dose 2	40.435 ± 0.332	4.426 ± 0.071	3.225 ± 0.092	0.380 ± 0.008	51.535 ± 0.161	12.545 ± 0.461

Le analisi dei solidi totali e dei solidi volatili sono state condotte anche al termine della campagna sperimentale in cui non sono più presenti singolarmente substrati e inoculo ma i digestati derivanti dalle diverse configurazioni introdotte precedentemente come indicato in *Figura 26*.

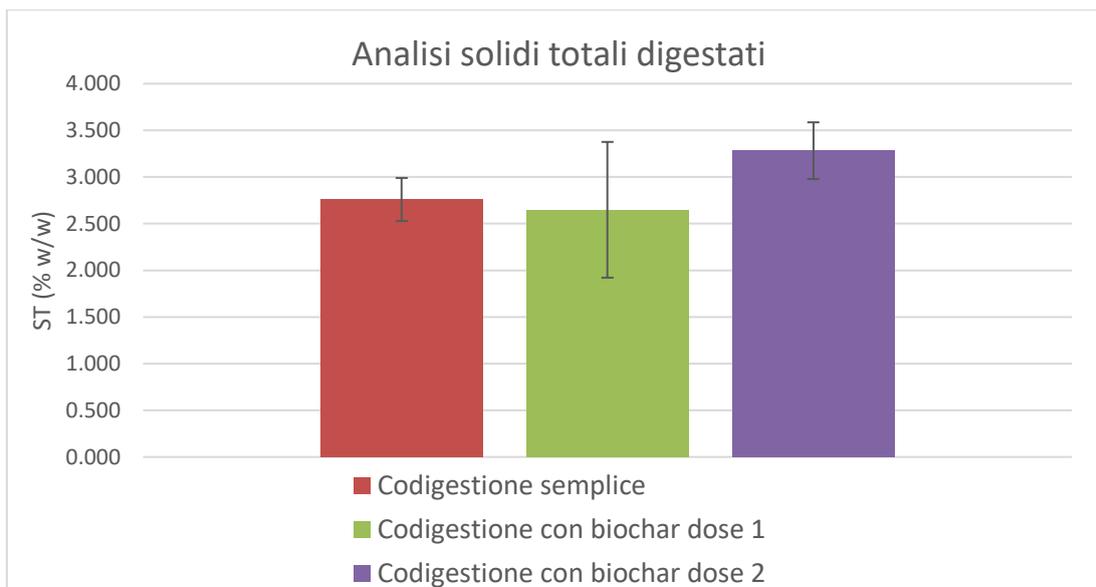


FIGURA 26 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI MESOFILE

In *Tabella 18* è possibile notare il dettaglio dei valori ottenuti nelle diverse configurazioni. Osservando i dati emerge che, essendo metà del volume di lavoro occupato dall'inoculo (195 mL) e buona parte della rimanente metà occupata da acqua (169 mL), è naturale riscontrare valori notevolmente più bassi rispetto a quelli ottenuti dalle analisi iniziali dei substrati poiché questi ultimi contribuiscono in minima parte nel volume di lavoro. Poiché la massa totale alimentata, al netto del BC aggiunto, è la medesima per tutte e tre le configurazioni, il valore più alto della configurazione con biochar dose due suggerisce una maggiore presenza di solidi nel reattore e, conseguentemente, una minore attività di idrolisi del substrato da parte dei microrganismi.

Contrariamente all'andamento relativo alla codigestione con la seconda dose di biochar, le configurazioni codigestione semplice e BC prima dose mostrano dei valori inferiori alla terza, segnale di una maggiore attività dei microrganismi presenti per via della maggiore quantità di acqua rimossa derivante dalle reazioni di metanogenesi e acetogenesi.

Dalla letteratura (Świechowski *et al.*, 2022), è possibile notare come i valori ottenuti al termine delle prove, e appartenenti al range 4.2-4.5 %w/w, siano allineati a quelli presenti in *Tabella 18*.

TABELLA 18 - VALORI ANALISI SOLIDI TOTALI DIGESTATI IN CONDIZIONI MESOFILE

Configurazione	ST (% w/w)
Codigestione semplice	2.759 ± 0.231
Codigestione con biochar dose 1	2.648 ± 0.727
Codigestione con biochar dose 2	3.282 ± 0.304

I solidi totali derivanti dall'analisi di fine prova sono stati nuovamente collocati in muffola per il calcolo dei solidi volatili presentati in *Figura 27*.

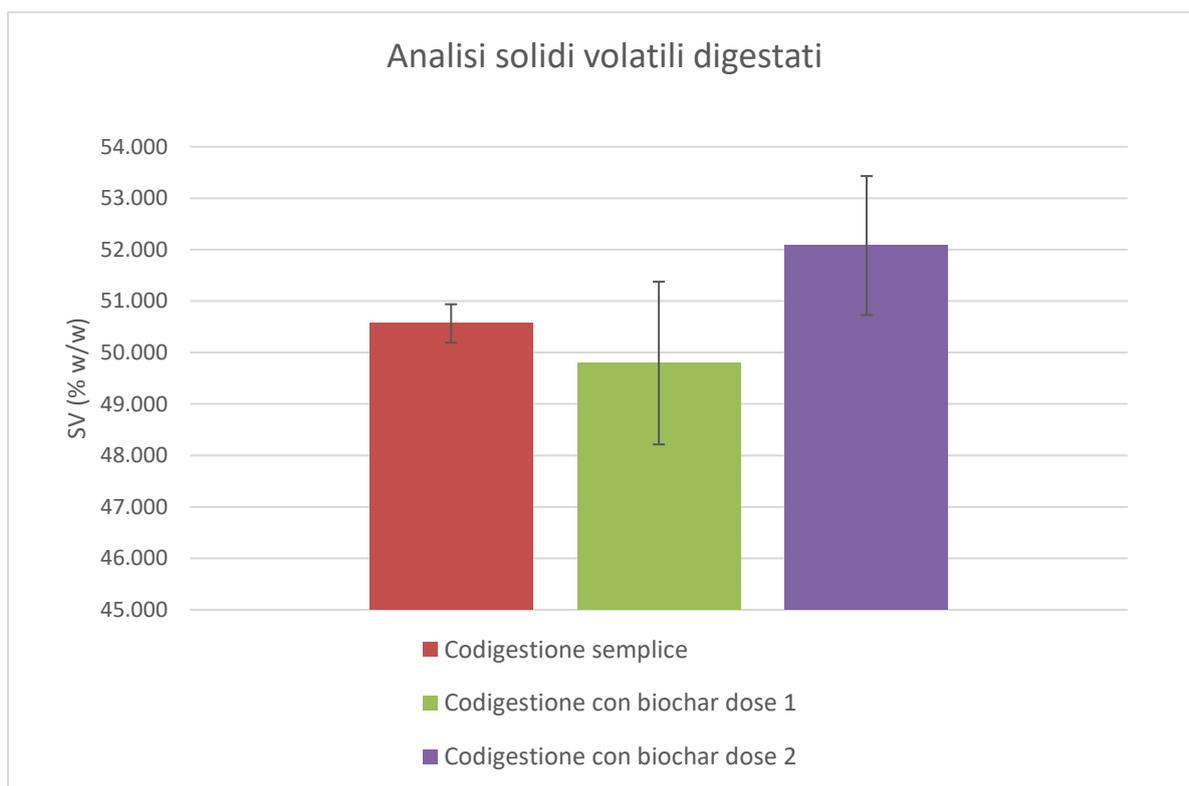


FIGURA 27 – CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI MESOFILIE

Come è possibile leggere in *Tabella 19*, si nota un aumento dei SV rimossi causato dal processo digestivo e quindi da una progressiva riduzione della massa solida attraverso il processo di idrolisi delle macromolecole in molecole più semplici, con minore massa molare e quindi più soggette alle alte temperature presenti nel forno di calcinazione.

Valori molto simili sono presenti negli studi disponibili (Jiang *et al.*, 2020) in cui i SV rimossi dalla configurazione di controllo sono pari al 42.7 % w/w fino ad arrivare a 55.7 % w/w nella configurazione contenente 1 g/g sv di biochar.

Anche in questo caso, dallo studio di Świechowski e collaboratori, è possibile notare valori che si discostano del 10% w/w da quelli riportati in *Tabella 19* e appartenenti agli intervalli 58.5-61 % w/w per le configurazioni di controllo e 58.9 - 64.4 per le configurazioni contenenti biochar con dose uguale a 0.65 g/L.

TABELLA 19 - VALORI ANALISI SOLIDI VOLATILI DIGESTATI CONDIZIONI MESOFILIE

Configurazione	SV (% w/w)
Codigestione semplice	50.565 ± 0.373
Codigestione con biochar dose 1	49.796 ± 1.582
Codigestione con biochar dose 2	52.080 ± 1.351

4.1.4. Cinetica del primo ordine

Il modello del primo ordine avanzato da Angelidaki (Angelidaki *et al.*, 2009) è quello che meglio descrive l'andamento della produzione di biogas precedentemente analizzata. Il parametro fondamentale che lo caratterizza è la costante k di degradazione del substrato la quale, dimensionalmente, risulta essere un tempo⁻¹.

La ricerca della costante è avvenuta mediante linearizzazione e rappresentazione grafica della cinetica del primo ordine, si sono così individuati i valori qui elencati in *Figura 28* e nel dettaglio in *Tabella 20*.

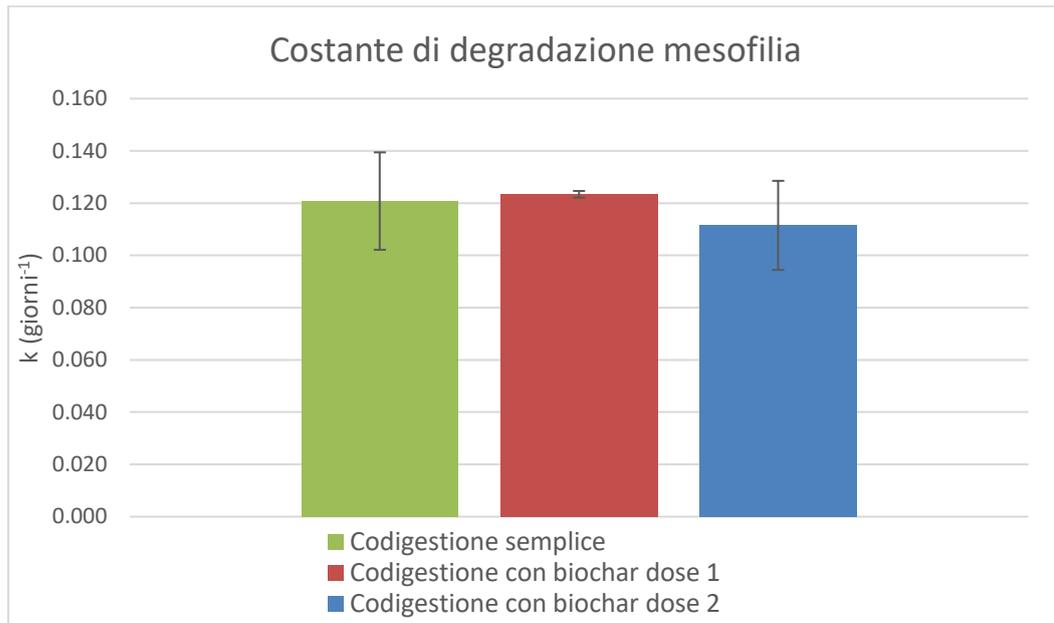


FIGURA 28 - CONFRONTO VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE IN CONDIZIONI MESOFILE

Si nota come tutti e tre i valori siano molto simili tra loro e un esiguo incremento è presente solo nella configurazione contenente la prima dose di biochar rispetto alla configurazione semplice.

I valori riscontrati risultano la metà di quelli emersi in altri studi condotti in condizioni simili e applicando le medesime cinetiche del primo ordine (Świechowski *et al.*, 2022) in cui, per la configurazione priva di biochar, la costante si attesta a 0.240 giorni⁻¹ mentre le configurazioni contenenti biochar riportano valori nei range 0.229-0.246 giorni⁻¹.

In un altro studio (Rasapoor *et al.*, 2020) i valori di k differiscono in base alla tipologia di biochar e alla quantità aggiunta ai reattori, Un valore prossimo a quello in tabella e pari a 0.35 giorni⁻¹ è stato riscontrato dalla configurazione contenente la prima tipologia di biochar in quantità di 10 g/L mentre per le altre tipologie, la costante di degradazione ha assunto valori che oscillano da un minimo di 0.43 ad un massimo di 1.26 giorni⁻¹ riscontrato nella configurazione contenente la seconda tipologia di biochar in una dose pari a 20 g/L mentre la configurazione di controllo si è attestata a 0.48 giorni⁻¹.

Nella codigestione di SA e fanghi (Ambaye *et al.*, 2020) la costante ha assunto valori in un range molto più ristretto di 0.44 – 0.55 giorni⁻¹. Questo andamento è dovuto soprattutto alle minime variazioni di biochar aggiunto (0.5, 1, 1.5 e 2 g).

TABELLA 20 - VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE CONDIZIONI MESOFILE

Configurazione	k (giorni ⁻¹)
Codigestione semplice	0.121 ± 0.019
Codigestione con biochar dose 1	0.123 ± 0.001
Codigestione con biochar dose 2	0.112 ± 0.017

4.1.5. Energy Sustainable Index

L'ultima analisi riguarda la sostenibilità del processo, direttamente collegata alla quantità di materia alimentata al reattore, alla temperatura di reazione e alla quantità di metano prodotto. Tale analisi energetica ha coinvolto il calcolo dell'Energy Sustainable Index (Figura 29) la cui definizione è stata analizzata nel capitolo precedente.

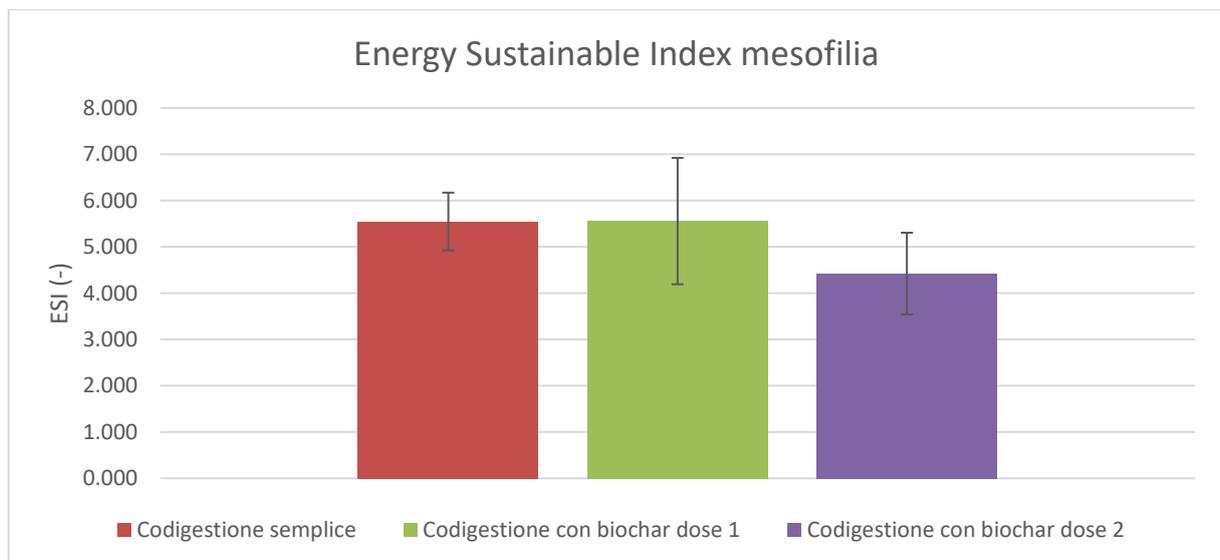


FIGURA 29 - CONFRONTO ENERGY SUSTAINABLE INDEX IN CONDIZIONI MESOFILE

Come è possibile notare dai risultati (Tabella 21), con un rapporto tra energia disponibile ed energia necessaria al processo di 5.549, la configurazione codigestione con biochar dose 1 risulta la più autosufficiente seguita dalla configurazione semplice e da quella contenente la dose 2 di biochar che registra il valore più basso uguale a 4.425 a causa della minore quantità di metano prodotto.

TABELLA 21 - VALORI ESI IN CONDIZIONI MESOFILE

Configurazioni	ESI (-)
Codigestione semplice	5.549 ± 0.623
Codigestione con biochar dose 1	5.559 ± 1.365
Codigestione con biochar dose 2	4.425 ± 0.882

4.2. Termofilia

Per quanto riguarda l'analisi della seconda prova sperimentale effettuata in condizioni termofile, a 50 °C, con lo scopo di capire se il cambiamento di temperatura abbia influito, unito all'aggiunta di biochar, sulla resa del processo e in che modalità durante i ventisette giorni di test.

4.2.1. Caratterizzazione substrati e inoculo prima del processo

Anche in questo caso, successivamente al riscaldamento in stufa per la rimozione dell'umidità, le quantità secche dei campioni sono state pesate al fine di ottenere il tenore di solidi totali relativi ai substrati e all'inoculo di partenza per le condizioni termofile (Figura 30).

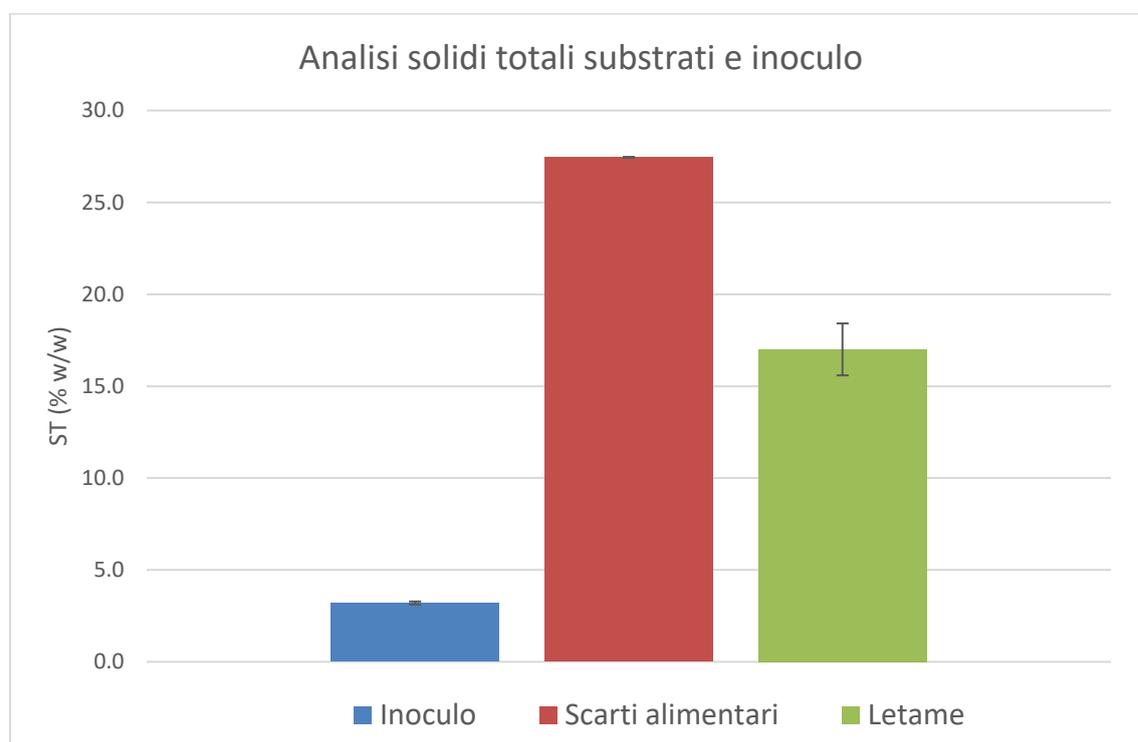


FIGURA 30 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

I valori emersi dall'analisi sono del tutto uguali alla prova condotta in mesofilia, fatta eccezione per l'inoculo in quanto proveniente da un'azienda diversa dalla precedente e avente un contenuto di acqua maggiore rispetto all'inoculo utilizzato nella precedente

prova, dettaglio che è possibile notare in un valore minore di solidi totali (*Tabella 22*) rispetto all'analogo voce vista in mesofilia.

Valori molto simili sono presenti in un precedente studio (Zhang *et al.*, 2020) in cui il tenore di solidi totali relativi a scarti alimentari e inoculo proveniente da fanghi di depurazione è uguale al 25.39 e 2.43 %w/w mentre un secondo studio (Liu *et al.*, 2022) riporta dei valori di ST per SA e inoculo pari rispettivamente di 11.2 e 3.34 % w/w.

In un altro studio (Wang *et al.*, 2019) sono stati invece riscontrati dei valori per i fanghi derivanti da digestione e scarti alimentari provenienti dalla cucina reale cinese pari rispettivamente a 5.2 e 9.2 % w/w, da notare come il primo valore sia prossimo a quello riportato in *Tabella 22*.

Delle caratteristiche simili sono osservabili anche durante la codigestione di letame e rifiuti organici in cui questi ultimi hanno registrato un valore di solidi totali pari a 35.6 % w/w mentre il letame si è attestato a 11.5 % w/w (Hartmann and Ahring, 2005), valore non troppo distante da quello ottenuto nel presente elaborato.

Un valore relativo agli SA molto simile a quello in tabella è stato anche riscontrato in un processo di codigestione (Shi *et al.*, 2018) in cui è stato ottenuto un valore uguale al 25.94 % w/w per gli scarti alimentari.

Infine, in una codigestione relativa sempre a SA e letame (Chuenchart *et al.*, 2020) si sono registrati valori di solidi totali pari rispettivamente al 16.66 e 87.41 % w/w, in questo caso, si nota come il letame utilizzato abbia una minima quantità di acqua dovuta all'origine dello stesso (pollame).

TABELLA 22 – VALORI SOLIDI TOTALI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL'INIZIO DELLA PROVA IN TERMOFILIA

Sostanza	ST (% w/w)
Inoculo	3.200 ± 0.083
Scarti alimentari	27.451 ± 0.000
Letame	17.000 ± 1.414

I solidi totali derivanti dalla precedente analisi dei substrati e dell'inoculo di partenza, sono stati utilizzati, analogamente in questa prova, per il calcolo dei solidi volatili osservabili in *Figura 31*.

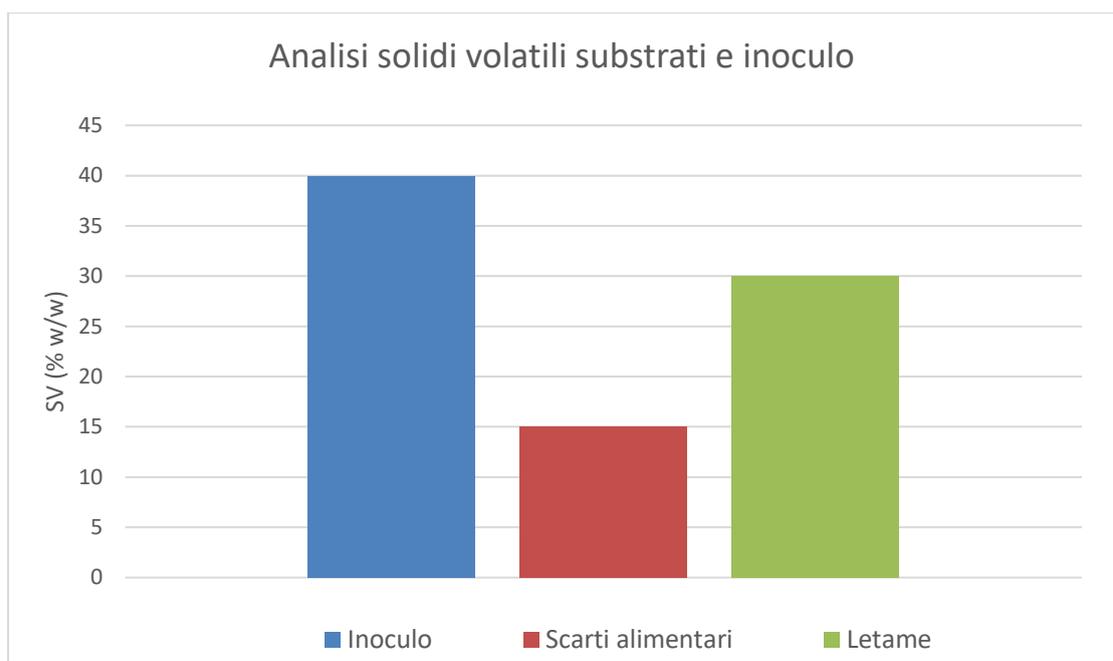


FIGURA 31 - CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI A SUBSTRATI E INOCULO DI PARTENZA

Nel caso dei SV, comparando con i dati disponibili in letteratura, si ritrovano valori pari a 21.28 % w/w per gli scarti alimentari e 1.75 % w/w per l'inoculo (Zhang *et al.*, 2020) e in un altro studio (Liu *et al.*, 2022) 8.43% w/w e 2.35% w/w rispettivamente per scarti alimentari e inoculo.

Valori opposti a quelli presenti in *Tabella 23*, sono emersi dallo studio di Hartmann e collaboratori in cui, a letame e rifiuti organici, corrispondono tenori di solidi volatili pari rispettivamente a 8.5 e 30.7 % w/w mentre si è notato un valore prossimo a quello ottenuto da questo studio e pari a 25.94 % w/w in un lavoro condotto in Cina (Shi *et al.*, 2018).

Dati allineati a quelli ottenuti, sono da ricercare nel lavoro di un gruppo di ricercatori thailandesi i quali hanno misurato un tenore di solidi volatili per scarti alimentari e letame pari rispettivamente al 16.11 e 38.09 % w/w (Chuenchart *et al.*, 2020).

TABELLA 23 – VALORI SOLIDI VOLATILI SUBSTRATI E INOCULO PRIMA DELL'INIZIO DELLA PROVA IN TERMOFILIA

Sostanza	SV (% w/w)
Inoculo	40.000 ± 0.000
Scarti alimentari	15.000 ± 0.000
Letame	30.000 ± 0.000

Dalle analisi condotte per ST e SV deriva quindi un ampio spettro di valori strettamente dipendenti dai substrati e dagli inoculi utilizzati. Tuttavia, come si è visto, sono presenti studi in cui i valori (Chuenchart *et al.*, 2020) sono assimilabili a quelli ottenuti in questo lavoro di tesi.

4.2.2. Produzione biogas e metano termofilia

Anche in condizioni termofile si è proceduto a misurare la quantità di gas prodotto attraverso lo spiazzamento dell'acqua, ottenendo gli andamenti delle produzioni nette di biogas relative alle tre diverse configurazioni e riportati sotto (Figura 32).

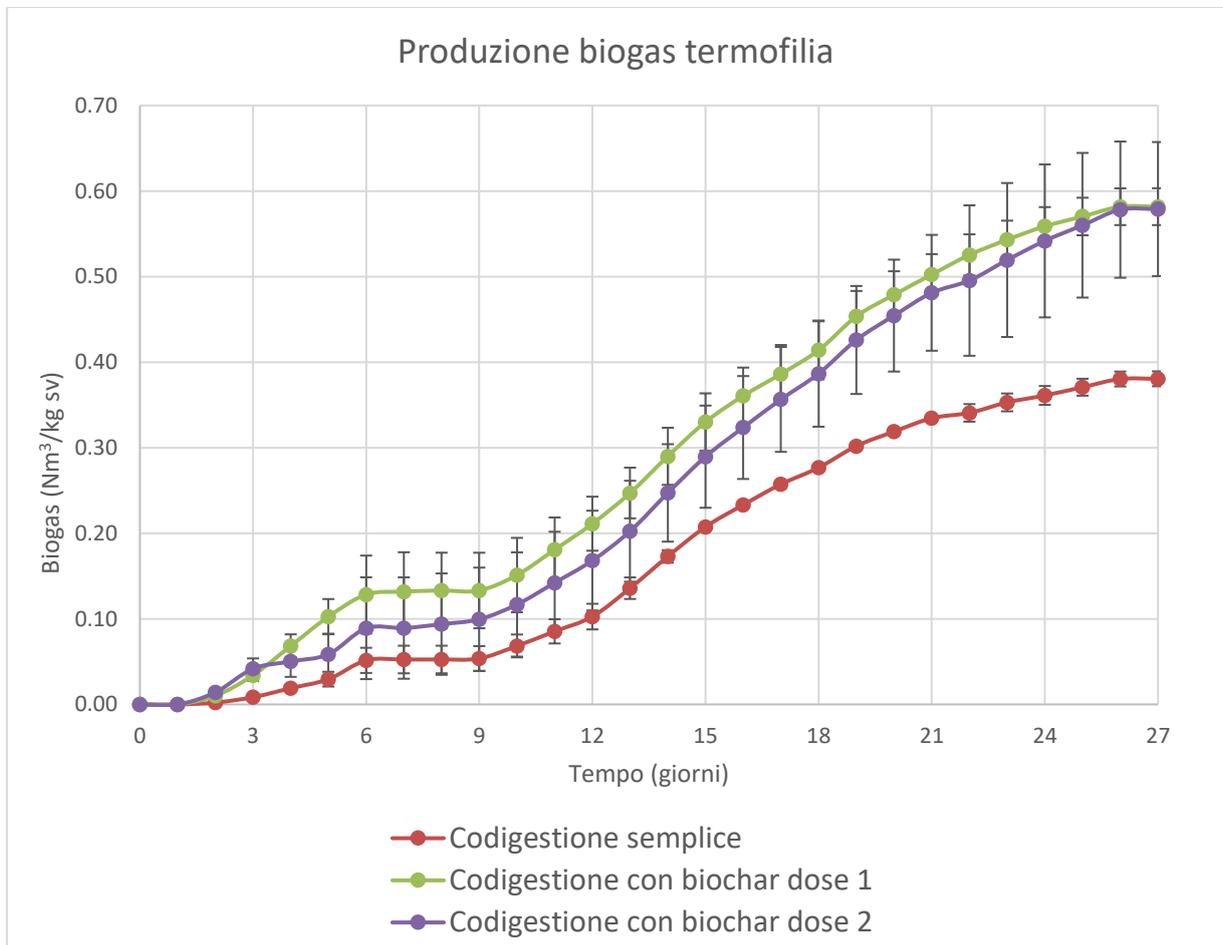


FIGURA 32 - CONFRONTO PRODUZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI TERMOFILE

È possibile notare come la configurazione contenente la dose 1 di biochar abbia prodotto una quantità maggiore di biogas rispetto alle rimanenti due, differendo dalla configurazione con biochar dose 2 per 0.003 Nm³/kg sv di biogas.

L'aggiunta della prima dose di BC, analogamente alle condizioni mesofile, ha quindi favorito la produzione di biogas e, contrariamente alla precedente prova, anche la configurazione contenente la seconda dose ha dato risultati positivi come è possibile notare dai valori presenti in *Tabella 24*.

Da uno studio condotto a 55 °C in un reattore operante con 4 L di volume di lavoro (Shi *et al.*, 2018) contenente SA e paglia sono stati ottenuti 422 NmL/g sv di biogas, valore che, opportunamente scaled-down con un volume di lavoro di 0.4 L registrerebbe 42.2 NmL/g sv risultando largamente inferiore sia alla configurazione semplice sia alle due configurazioni contenenti la dose 1 e la dose 2 di biochar (*Tabella 24*).

TABELLA 24 - VALORI BIOGAS PRODOTTO IN CONDIZIONE TERMOFILE

Configurazione	Volume specifico biogas (Nm ³ /kg sv)	Volume biogas (mL)
Codigestione semplice	0.381 ± 0.009	8861.897 ± 851.651
Codigestione con biochar dose 1	0.582 ± 0.022	11924.731 ± 127.839
Codigestione con biochar dose 2	0.579 ± 0.078	11869.634 ± 213.324

Analizzando le percentuali in peso dei composti contenuti nel biogas (*Tabella 25*) è possibile notare come le configurazioni contenenti BC abbiano la maggiore percentuale di metano, valori che risultano superiori a quelli letti nelle analoghe configurazioni in mesofilia. Il biochar sembra quindi migliorare la resa in metano più alle temperature relative alle condizioni termofile che in quelle adoperate in condizioni mesofile.

TABELLA 25 - COMPOSIZIONE BIOGAS IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazione	H ₂ (% w/w)	O ₂ (% w/w)	N ₂ (% w/w)	CH ₄ (% w/w)	CO ₂ (% w/w)	H ₂ S (% w/w)
Codigestione semplice	0.252	4.144	11.325	53.297	29.174	0.298
Codigestione con biochar dose 1	3.944	2.184	6.417	55.679	29.259	0.135
Codigestione con biochar dose 2	3.226	2.376	5.538	57.624	28.794	0.019

Comparando i valori in *Tabella 24* con i rispettivi riscontrati in condizioni mesofile (*Tabella 12*) è possibile notare una diminuzione nella quantità di biogas prodotta dalla configurazione semplice e un aumento delle produzioni per entrambe le configurazioni contenenti biochar con un incremento del 27.35 % v/v per la configurazione con dose 1 e del 58.63 % v/v per la configurazione contenente la dose 2. Percentuali simili di metano sono emerse durante la prima fase, durata 30 giorni, della codigestione di scarti alimentari e scarti agricoli con valore pari al 58.3 % w/w (Shi *et al.*, 2018).

Un valore pari al 64.4 % w/w è stato invece riscontrato in uno studio inerente la codigestione di letame unito alla frazione organica dei rifiuti solidi urbani durante i primi 30 giorni di campagna (Hartmann and Ahring, 2005) condotto a 55°C e in un volume di reazione pari a 3.01 L.

Con un procedimento analogo a quello utilizzato nei risultati della prova in mesofilia, che prende in considerazione le percentuali in massa in metano derivanti dall'analisi al gas cromatografo, si riporta la produzione di metano relativa alle tre configurazioni (*Figura 33*).

È evidente, dal grafico, la sovrapposizione delle curve relative alle configurazioni contenenti biochar, le quali terminano con una minima differenza evidenziata solo durante gli ultimi tre giorni di campagna sperimentale.

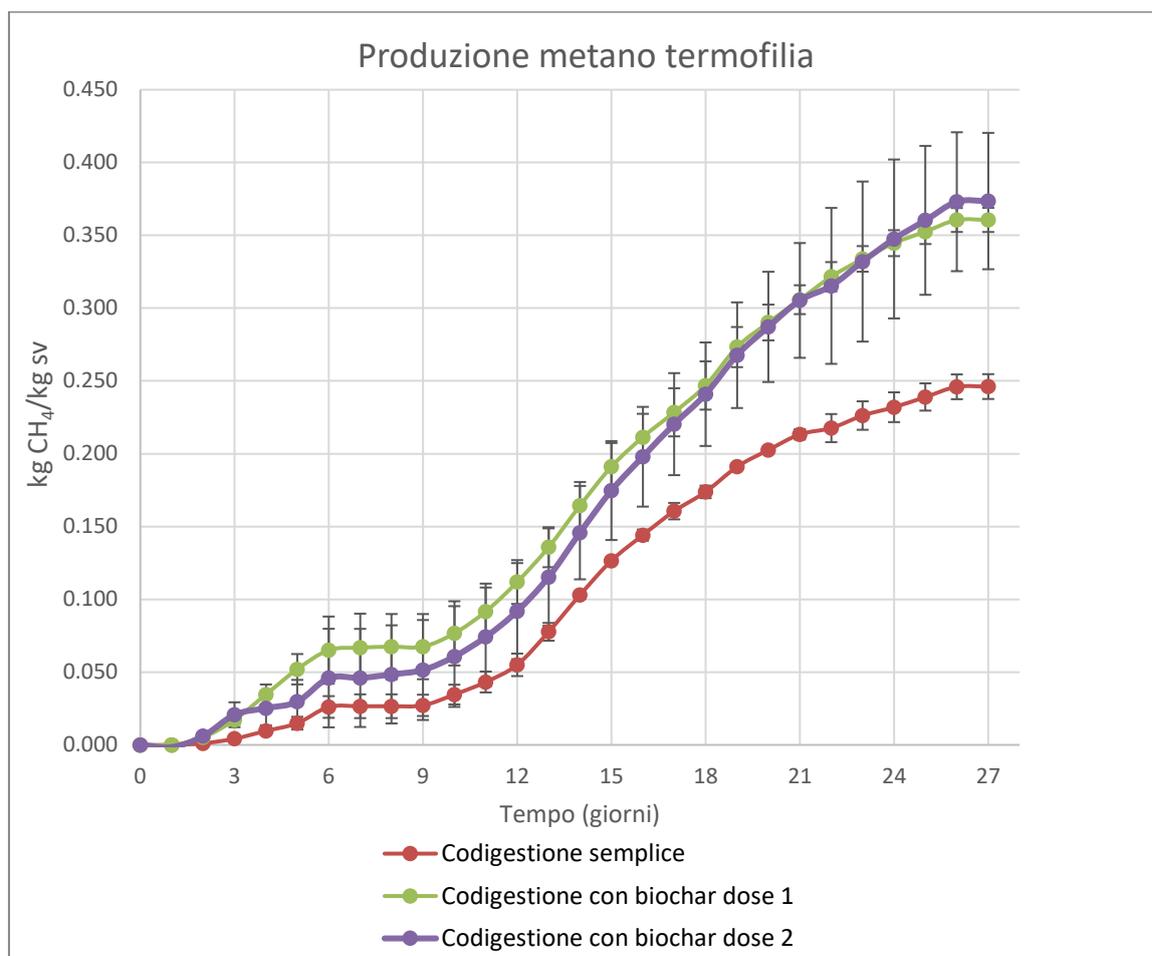


FIGURA 33 - CONFRONTO PRODUZIONE METANO IN CONDIZIONI TERMOFILE

La similarità delle quantità di metano prodotto dalle due configurazioni contenenti BC è confermata dal dettaglio indicato in *Tabella 26* dove è possibile notare la sostanziale differenza delle quantità tra le configurazioni con biochar dose 1-2 e quella semplice.

Si ricorda come, in condizione mesofile (*Tabella 14*), non sia presente questa situazione in quanto la configurazione contenente la prima dose di biochar e quella semplice presentavano una produzione di metano che differiva soltanto di 0.001 NmL/g sv mentre la configurazione con biochar dose 2 riportava un valore inferiore di 72 NmL/g sv.

TABELLA 26 - QUANTITÀ DI METANO PRODOTTO IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazioni	Volume specifico metano (NmL/g sv)	Volume metano (NmL)
Codigestione semplice	344.787 ± 11.943	4590.136 ± 152.116
Codigestione con biochar dose 1	505.133 ± 11.600	6720.918 ± 218.372
Codigestione con biochar dose 2	523.418 ± 65.766	6980.091 ± 875.001

I valori riportati differiscono da quelli ottenuti in letteratura (Zhang *et al.*, 2020) in cui, ad una temperatura di 55°C, dosi di biochar pari a 6,12,18,24 e 30 g sono state aggiunte in reattori di volume pari a 1 L contenenti scarti alimentari provenienti dalla mensa. La configurazione contenente la dose di biochar pari a 6 g ha prodotto 978.5 ml/g sv di metano, quantità più alta rispetto alle altre quattro dosi e maggiore dei 960.1 ml/g sv relativi alla configurazione di controllo.

Questo valore è però giustificato dal fatto che il volume di reazione è pari a 0.8 L quindi, in rapporto (489 ml/g sv) al volume di lavoro, la configurazione codigestione con biochar dose 2 ha prodotto una quantità di metano maggiore del 7% v/v durante un arco di tempo molto simile pari a 27 giorni per il lavoro in analisi e 28 giorni per la prova dello studio di confronto.

Un andamento simile a questo studio è visibile in un altro articolo presente in letteratura (Li *et al.*, 2018) in cui 120 mL di volume reattivo, operante a 55°C e contenente scarti alimentari e fanghi derivanti dall'impianto di trattamento acque locale, ha dato come risultati, aggiungendo 10 g/L di biochar per ogni reattore, una produzione cumulata massima di circa 220 mL, quantità che rimane inferiore, anche successivamente all'adeguamento dei rapporti in volume (750 mL di valore corrispondente), ai 6980.091 NmL ottenuti dalla configurazione con dose 2 e 6720.918 NmL ottenuti dalla configurazione con la prima dose di BC.

Hartmann e collaboratori, durante i primi 28 giorni di prova, hanno misurato una quantità di metano prodotta di 300 mL/g sv in reattori da 3.1 L di volume di lavoro e operanti a 55°C. Nonostante un substrato costituito da letame e frazione organica dei rifiuti solidi urbani e quindi affine alla codigestione condotta in questo lavoro di tesi, è emersa una resa molto più bassa (38.71 mL/g sv) di quella riportata in *Tabella 26* se rapportata in base ai volumi di lavoro come nei precedenti casi.

Dalla codigestione di scarti alimentari, letame e fanghi condotta a 55°C da un gruppo di ricercatori spagnoli (Marañón *et al.*, 2012) in cui si sono riscontrati dei valori di metano nel range 329 – 440 mL/g sv in un volume di reazione pari a 5 L e in 30 giorni di prova, valore non molto alto a causa dell'alta presenza di AGV riscontrata. Anche in questo caso si nota come la produzione sia comparabile con quella riportata in *Tabella 26*, tuttavia, adoperando un reattore di 4.5 L superiore a quello inerente i dati della tabella citata precedentemente.

Un sistema costituito da reattori da 0.45 L di volume di reazione, mantenuti a 55°C e contenenti SA e fanghi di depurazione di acque reflue (Gu *et al.*, 2020) ha invece consegnato un confronto interessante in cui è emersa una produzione di metano pari a 500 mL/g sv relativa alla configurazione contenente solo scarti alimentari durante una campagna sperimentale durata 20 giorni. Quantità minori riguardano invece diversi rapporti di SA e fanghi e appartengono al range 350 – 450 mL/ g sv, valori più in linea presenti in *Tabella 26* e che sono assimilabili per il rapporto SA-fanghi uguale a 1:3, alla produzione relativa alla configurazione semplice.

Dalle produzioni emerse nei diversi studi, è possibile notare come le codigestioni di SA e fanghi migliorino le prestazioni del processo aumentando la resa in metano. L'aggiunta di biochar ha anch'essa un ruolo positivo aumentando sia la resa in biogas che la percentuale di metano presente in maniera differente in base alle quantità specifiche aggiunte che variano da 1 g/L fino a 30 g/L.

4.2.1. Analisi di controllo del processo di digestione anaerobica

Per quanto riguarda il pH, esso è rimasto costante per tutta la durata della campagna sperimentale senza manifestare significativi cambiamenti nei valori (*Figura 34*) che rimangono in linea con quelli misurati nella prova in condizioni mesofile fino al quindicesimo giorno (*Figura 23*).

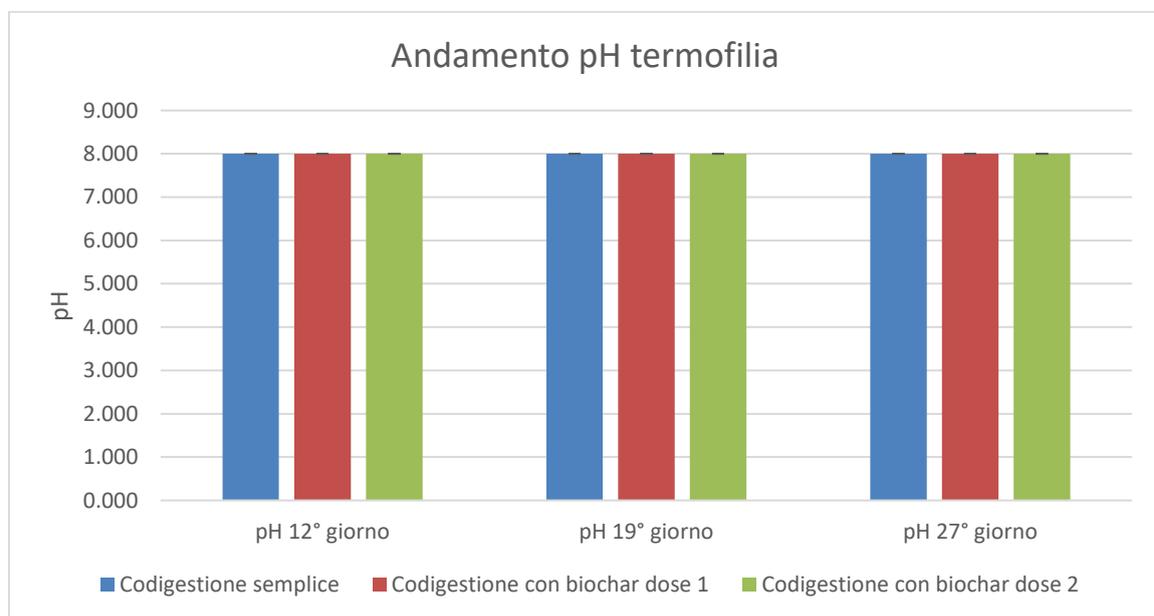


FIGURA 34 - CONFRONTO PH IN CONDIZIONI TERMOFILE

L'andamento è comparabile con lo studio condotto da (Zhang *et al.*, 2020) poiché in entrambi i casi, nelle configurazioni contenenti biochar, la media dei valori si attesta ad 8 durante tutto l'arco della campagna sperimentale. In un altro studio (Liu *et al.*, 2022) il pH subisce varie oscillazioni che appartengono al range 7.2-8.1 per attestarsi al valore di 7.9 per la configurazione di controllo e 7.7-7.8 per le configurazioni contenenti biochar.

Un comportamento diverso si è riscontrato invece nello studio di Li e collaboratori in cui il pH, successivamente ad un periodo in cui ha toccato il valore di 5.5, si è assestato a 7 a partire dal quindicesimo giorno di prova per le configurazioni contenenti biochar.

Dallo studio della codigestione priva di biochar (Hartmann and Ahring, 2005), emergono valori di pH, dopo 28 giorni di prova, uguali a 7.7 mentre nel caso di codigestione di SA, fanghi di depurazione e letame (Marañón *et al.*, 2012) si riscontrano valori nell'intervallo 8.2 - 8.5 dovuti alla presenza di ammoniaca nel sistema.

I dati di Shi e collaboratori riportano invece un valore costante e pari a 7.1 per i primi 30

giorni di processo a causa dell'alta concentrazione di AGV segnalata dal gruppo di ricerca. Nella campagna inerente invece la codigestione di SA e letame derivante dal pollame (Chuenchart *et al.*, 2020) è riportato un pH costante e pari a 7.5

Come si può notare, in tutti gli studi vi è stato un monitoraggio del pH atto ad evitare uno sbilanciamento nel sistema verso condizioni eccessivamente acide o basiche le quali avrebbero inibito risoettivamente le fasi di metanogenesi e acidogenesi con una conseguente diminuzione della resa del sistema. In generale, si sono notati valori di pH intorno al 7.5 per codigestioni di SA e letame senza l'aggiunta di biochar mentre valori poco al di sopra di 8 riguardano la digestione di fanghi di depurazione.

TABELLA 27 - VALORI PH DIGESTATI IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazioni	pH 12° giorno	pH 19° giorno	pH ultimo giorno
Codigestione semplice	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 1	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 2	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000	8.000 ± 0.000

Dal primo prelievo, effettuato il dodicesimo giorno di prova, è possibile notare come in tutte le configurazioni il valore del rapporto FOS/TAC (*Figura 35*) ricada nel range ottimale del processo e pari a 0.3-0.4.

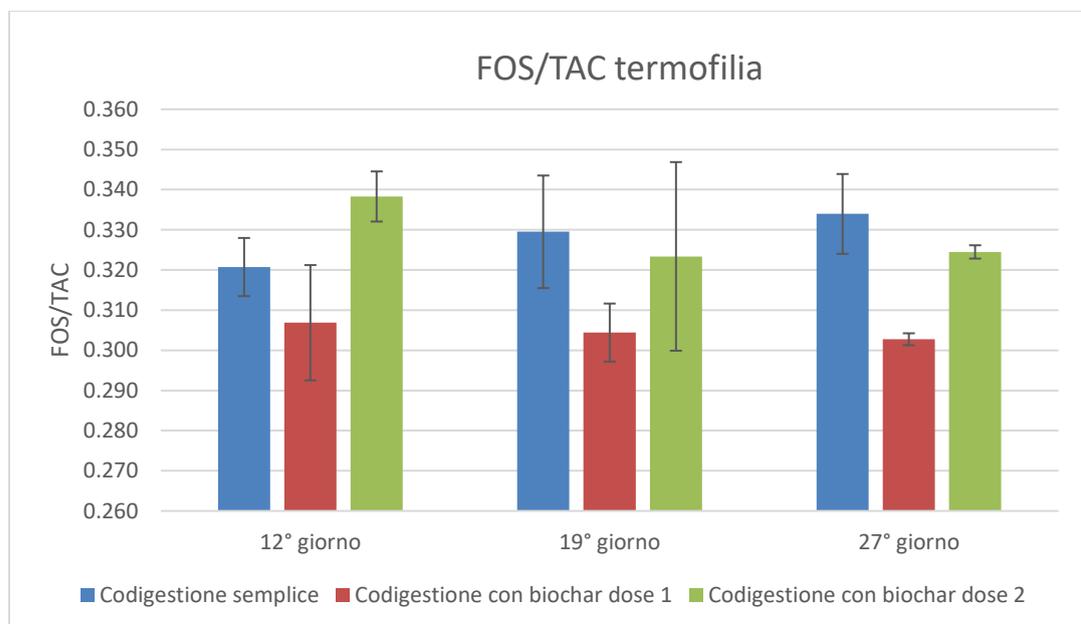


FIGURA 35 - CONFRONTO FOS/TAC IN CONDIZIONI TERMOFILE

Nel secondo prelievo, effettuato al diciannovesimo giorno di prova, la situazione che si presenta è analoga alla precedente come è possibile vedere in dettaglio nella *Tabella 28*. L'analisi del campione relativo al ventisettesimo e ultimo giorno di campagna sperimentale conferma le condizioni ottimali viste nelle altre due colonne precedenti, segno che la seconda metà della campagna è stata condotta nelle condizioni ideali del sistema.

Una situazione simile si denota in condizione mesofila (*Tabella 16*) in cui il valore ottimale (0.3-0.4) è stato mantenuto dalle configurazioni contenenti biochar.

Dallo studio thailandese, l'analisi FOS/TAC ha riportato valori compresi tra 0.4 e 1.3 per i primi 10 giorni del processo mentre per i successivi venti esso ha assunto valori di circa 0.1.

Si è passati quindi da una prima condizione in cui era consigliato ridurre l'apporto di materia prima al sistema ad una in cui vi era la situazione opposta in cui era necessario aumentare la massa alimentata.

TABELLA 28 - VALORI FOS/TAC IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazioni	FOS/TAC 12° giorno	FOS/TAC 19° giorno	FOS/TAC ultimo giorno
Codigestione semplice	0.321 ± 0.007	0.330 ± 0.014	0.334 ± 0.010
Codigestione con biochar dose 1	0.307 ± 0.014	0.304 ± 0.007	0.303 ± 0.001
Codigestione con biochar dose 2	0.338 ± 0.006	0.323 ± 0.023	0.324 ± 0.002

I valori del rapporto FOS/TAC calcolato durante la campagna hanno quindi confermato le corrette condizioni operative appartenenti alle tre configurazioni. Dagli studi è emerso invece come il passaggio da condizioni favorevoli a sfavorevoli e viceversa possa avvenire nell'arco di pochi giorni ed è spesso associato alle difficoltà di gestire reattori di dimensioni maggiori (Chuenchart *et al.*, 2020) rispetto a quelli utilizzati nel presente studio.

Seguendo le medesime modalità della mesofilia, si è indagato sul contenuto di elementi quali carbonio, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno delle varie configurazioni a partire dal dodicesimo giorno di prova fino all'ultimo giorno.

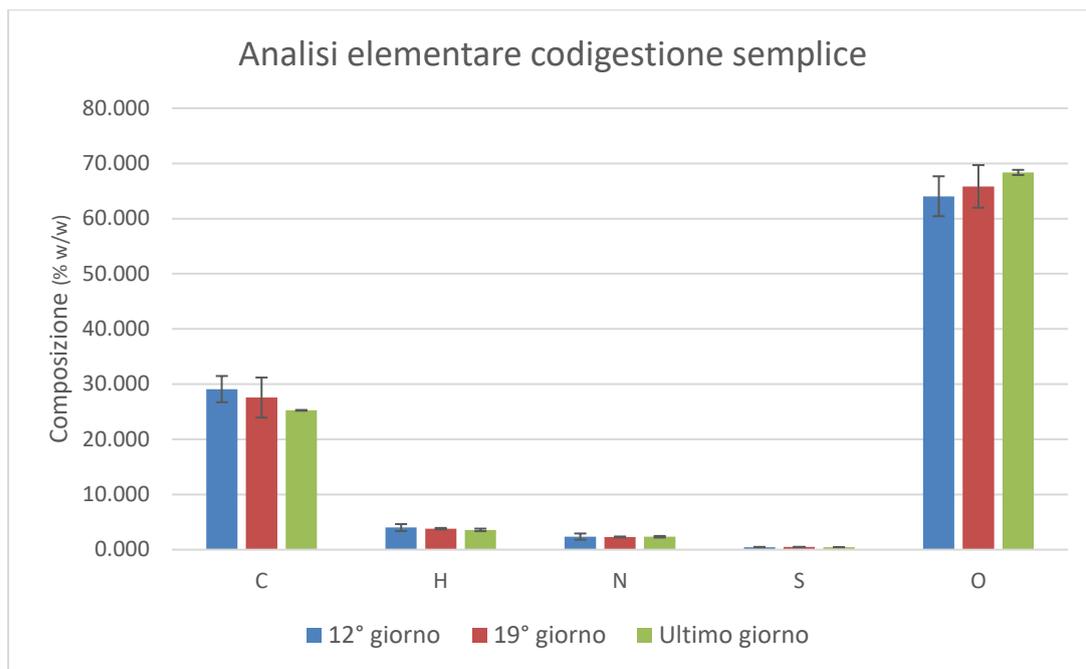


FIGURA 36 – CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE SEMPLICE IN CONDIZIONI TERMOFILE

Da una prima osservazione dei dati si nota come il contenuto energetico, deducibile dalla presenza di carbonio, sia più basso rispetto a quello ritrovato a fine mesofilia già dal dodicesimo giorno di prova.

Questo dimostra come le velocità di degradazione siano maggiori nelle condizioni termofile a parità di substrati utilizzati e che dopo i primi undici giorni di campagna sono state idrolizzate e convertite più molecole a base carboniosa rispetto a quelle degradate in condizioni mesofile durante tutta la campagna sperimentale.

I dati in dettaglio contenuti nella *Tabella 29*, comparati con l'omologa *Tabella 17* permettono di visualizzare le sostanziali differenze.

TABELLA 29 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CODIGESTIONE SEMPLICE CONDIZIONI TERMOFILE

	C (% w/w)	H (% w/w)	N (% w/w)	S (% w/w)	O (% w/w)	C/N (-)
12° giorno	29.100 ± 2.376	4.010 ± 0.634	2.370 ± 0.566	0.467 ± 0.040	64.054 ± 3.616	12.515 ± 1.985
19° giorno	27.565 ± 3.627	3.798 ± 0.136	2.305 ± 0.078	0.497 ± 0.019	65.836 ± 3.680	11.939 ± 1.171
Ultimo giorno	25.250 ± 0.071	3.581 ± 0.231	2.340 ± 0.141	0.458 ± 0.023	68.372 ± 0.467	10.809 ± 0.623

Durante l'ultimo giorno di campagna, la differenza tra mesofilia e termofilia nella configurazione semplice si può notare nel contenuto in carbonio, pari al 25.25 % w/w in condizioni termofile e al 37.895 % w/w nelle mesofile. Un'altra osservazione va fatta sul

contenuto in ossigeno pari al 68.372 % w/w in termofilia contro il 53.424 % w/w della mesofilia.

Dalla codigestione di letame e scarti alimentari (Marañón *et al.*, 2012) sono riportati valori compresi tra 16 e 18, superiori a quelli riscontrati già dal dodicesimo giorno di prova come è possibile leggere in *Tabella 29* nella codigestione di liquami e scarti alimentari (Liu *et al.*, 2022) il valore si attesta invece a 9.22 nella configurazione di controllo.

Un discorso analogo al precedente è possibile farlo anche per la configurazione contenente la prima dose di biochar (*Figura 37*).

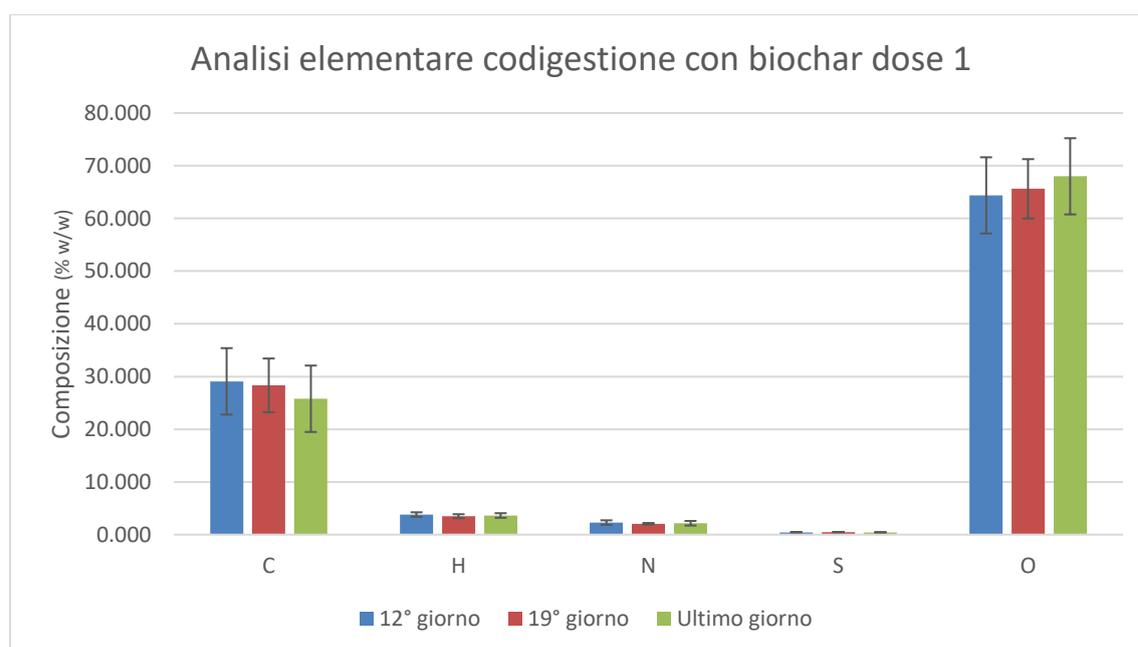


FIGURA 37 CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE CON BC DOSE 1 IN CONDIZIONI TERMOFILE

Il 40.935% w/w di carbonio riscontrato in condizioni mesofile nell'ultimo giorno di prova, se confrontato con il 28.320% w/w presente in *Tabella 30* e relativo alle condizioni termofile, dimostra la differenza nella degradazione dei substrati e il conseguente aumento di metano prodotto indicato in *Figura 33*.

Anche in questo caso, è presente un divario nel contenuto in ossigeno che si attesta al 15 % w/w tra le due condizioni operative dovuto probabilmente alla presenza di gruppi carbossilici e ossidrilici presenti nel digestato.

TABELLA 30 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CON BIOCHAR DOSE 1 CONDIZIONI TERMOFILE

	C (% w/w)	H (% w/w)	N (% w/w)	S (% w/w)	O (% w/w)	C/N
12° giorno	29.090 ± 0.834	3.808 ± 0.173	2.290 ± 0.170	0.439 ± 0.011	64.374 ± 1.166	12.724 ± 0.579
19° giorno	28.320 ± 5.105	3.503 ± 0.375	2.070 ± 0.141	0.485 ± 0.010	65.622 ± 5.631	13.629 ± 1.535
Ultimo giorno	25.785 ± 6.300	3.637 ± 0.433	2.165 ± 0.431	0.419 ± 0.067	67.995 ± 7.232	11.855 ± 0.548

Nella terza ed ultima configurazione relativa alla seconda dose di biochar aggiunta (*Figura 38*), la situazione rimane analoga alle precedenti.

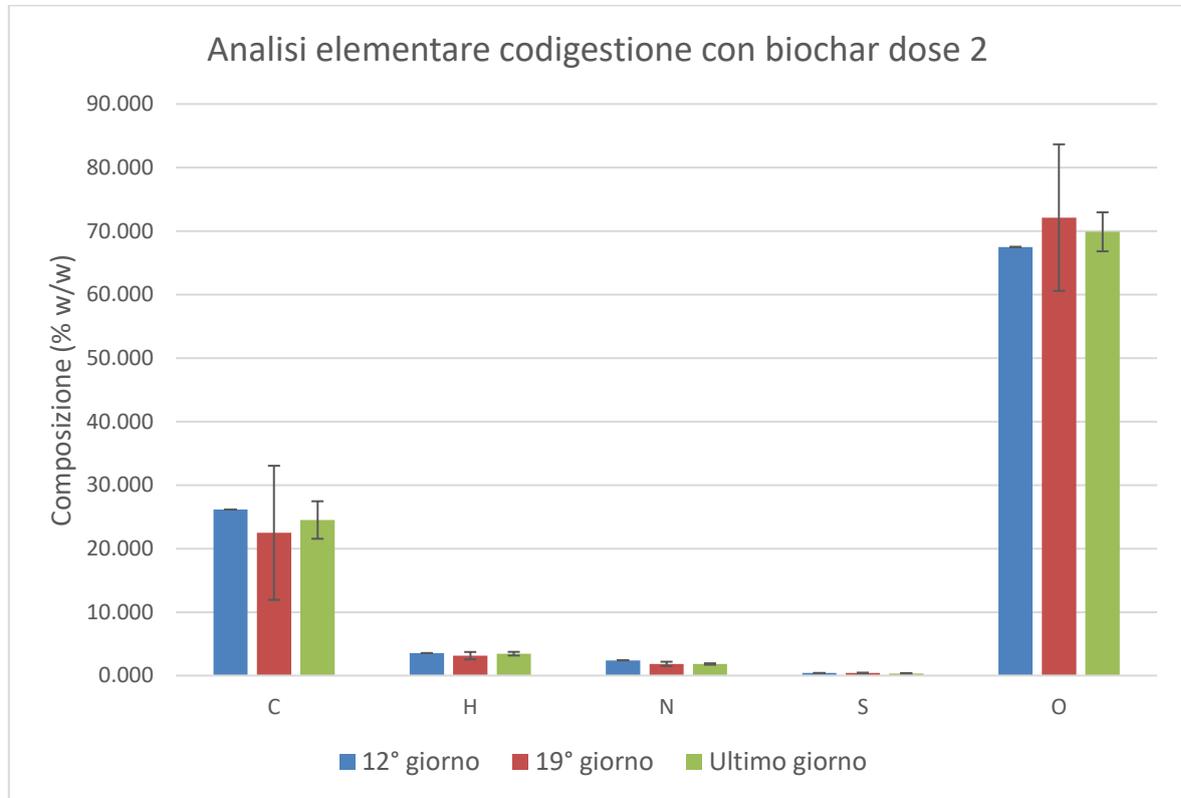


FIGURA 38 - CONFRONTO CHNSO CODIGESTIONE CON BC DOSE 2 IN CONDIZIONI TERMOFILE

In questo caso, la differenza nel contenuto in carbonio tra le due configurazioni (mesofilia e termofilia) raggiunge il 15% w/w mentre per l'ossigeno arriva quasi al 20% w/w, rimane invece quasi invariata la quantità di zolfo presente pari allo 0.343 % w/w in termofilia e 0.380 in mesofilia.

Questo accade probabilmente per la cinetica del sistema termofilo, la quale, favorita dalla temperatura di 15 °C maggiore rispetto a quella in mesofilia, ha come risultato una maggiore degradazione del substrato tradotta in una minore presenza di carbonio.

La maggiore presenza di ossigeno è invece dovuta al fenomeno più spinto di acidogenesi il quale, oltre ad essere responsabile della produzione di AGV, porta ad una produzione di ioni bicarbonati. Il contributo dell'ossigeno contenuto in queste due classi di composti giustifica quindi il valore letto in *Tabella 3*.

TABELLA 31 - VALORI ANALISI ELEMENTARE CONFIGURAZIONE CON BIOCHAR DOSE 2 CONDIZIONI TERMOFILE

	C (% w/w)	H (% w/w)	N (% w/w)	S (% w/w)	O (% w/w)	C/N
12° giorno	26.150 ± 0.000	3.544 ± 0.000	2.410 ± 0.000	0.410 ± 0.000	67.486 ± 0.000	10.851 ± 0.000
19° giorno	22.485 ± 10.557	3.139 ± 0.584	1.850 ± 0.339	0.412 ± 0.058	72.114 ± 11.539	11.830 ± 3.536
Ultimo giorno	24.500 ± 2.956	3.451 ± 0.288	1.830 ± 0.113	0.343 ± 0.058	69.877 ± 3.072	13.464 ± 2.448

In maniera analoga a quanto effettuato al termine della prova in condizioni mesofile, si è proceduto ad analizzare solidi totali e solidi volatili dei digestati delle tre configurazioni al termine della prova in termofilia ottenendo i risultati sottoindicati (Figura 39).

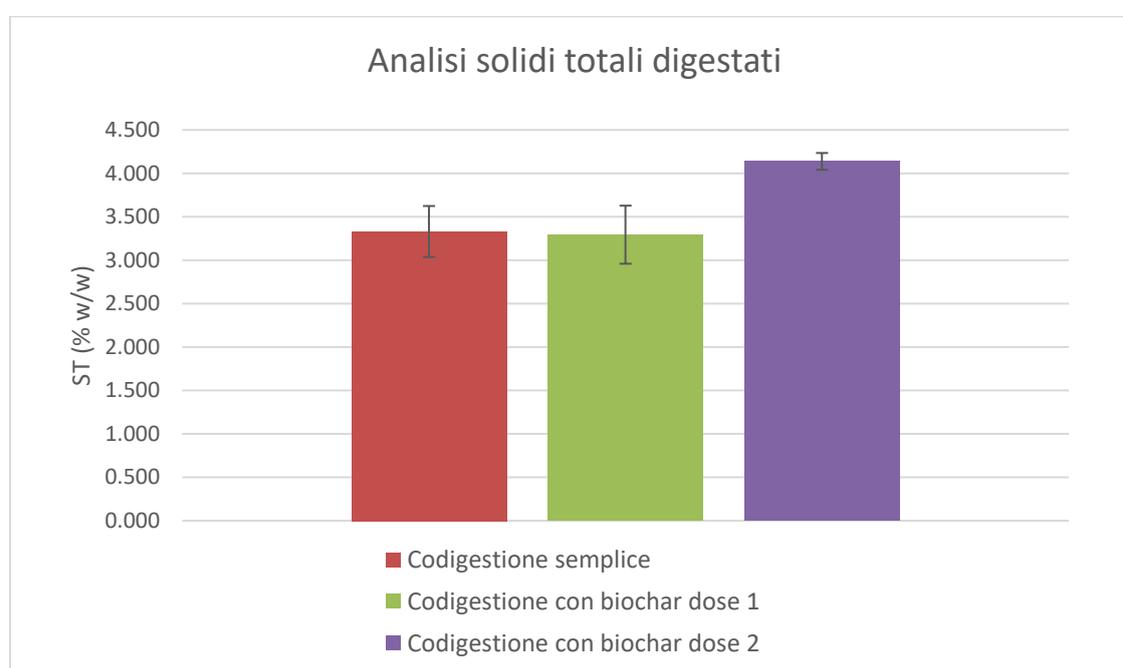


FIGURA 39 – CONFRONTO SOLIDI TOTALI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI TERMOFILE

In questo caso, per le tre configurazioni, troviamo valori (Tabella 32) leggermente maggiori rispetto alla mesofilia (Tabella 18) il che dimostra una minore quantità di acqua presente nei digestati in condizioni termofile, in parte dovuta al fenomeno di evaporazione favorito dalla temperatura di lavoro maggiore dei 35 °C adoperati in mesofilia.

TABELLA 32 - VALORI ANALISI SOLIDI TOTALI DIGESTATI IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazione	ST (% w/w)
Codigestione semplice	3.330 ± 0.294
Codigestione con biochar dose 1	3.293 ± 0.334
Codigestione con biochar dose 2	4.137 ± 0.097

Come da prassi, i solidi totali sono stati collocati in muffola per il calcolo dei solidi volatili i cui valori sono riportati in *Figura 40*.

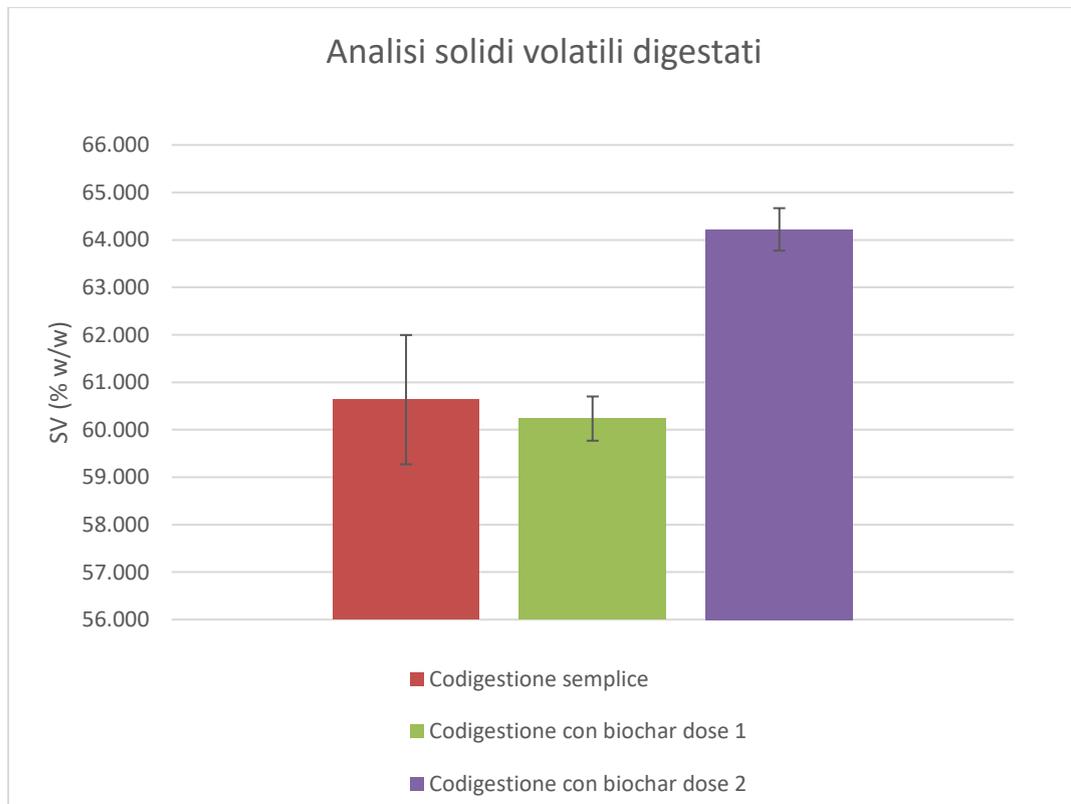


FIGURA 40 – CONFRONTO SOLIDI VOLATILI RELATIVI AI DIGESTATI FINE PROVA IN CONDIZIONI TERMOFILE

Dalle analisi emerge come nelle tre configurazioni il valore dei SV è alquanto alto ed è da attribuire alla progressiva idrolisi del substrato e quindi ad una minore presenza di molecole articolate nella massa reagente le quali risultano difficili da eliminare a temperature di 550°C.

Si nota infatti come le differenze con le analisi condotte in condizioni mesofile (*Tabella 19*) risultino in un 10 % w/w in tutte le configurazioni.

TABELLA 33 - VALORI ANALISI SOLIDI VOLATILI DIGESTATI CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazione	SV (% w/w)
Codigestione semplice	60.633 ± 1.362
Codigestione con biochar dose 1	60.236 ± 0.466
Codigestione con biochar dose 2	64.222 ± 0.447

4.2.2. Cinetica del primo ordine

Al pari della mesofilia, è stata valutata la cinetica del primo ordine secondo Angelidaki (Angelidaki *et al.*, 2009) al fine di poter calcolare la costante di degradazione in condizioni termofile (Figura 41).

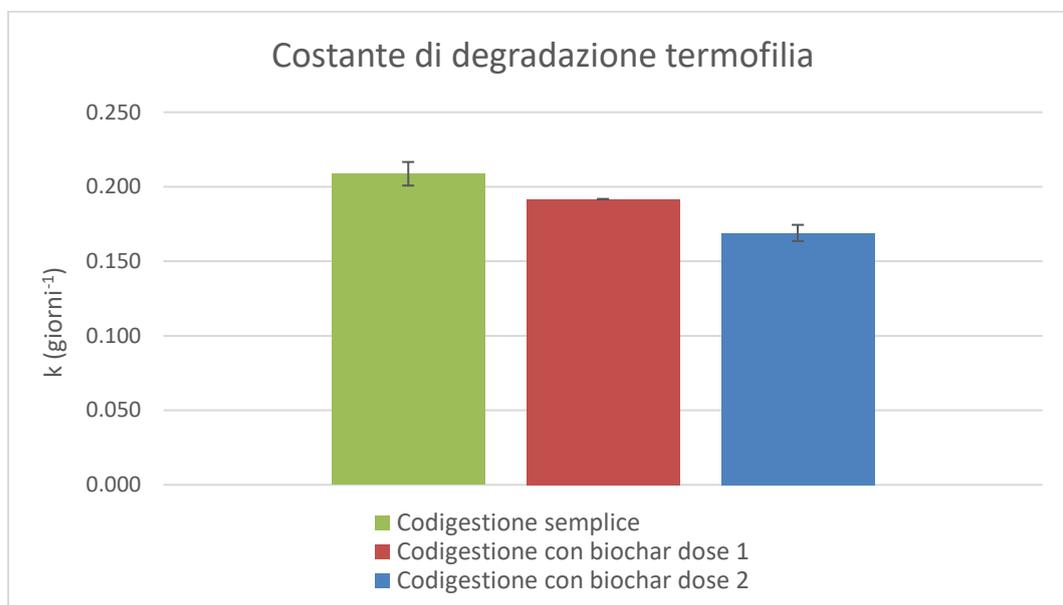


FIGURA 41 - CONFRONTO VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE IN CONDIZIONI TERMOFILE

Le costanti cinetiche delle configurazioni in termofilia (Tabella 34) risultano maggiori di quasi il doppio delle omologhe relative alla prova in mesofilia, questo perché la costante dipende esponenzialmente dalla temperatura secondo la legge di Arrhenius, quindi, è prevedibile trovare un aumento del valore della k parallelamente ad un aumento della temperatura di lavoro.

TABELLA 34 - VALORI COSTANTE DI DEGRADAZIONE CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazione	k (giorni ⁻¹)
Codigestione semplice	0.209 ± 0.008
Codigestione con biochar dose 1	0.192 ± 0.000
Codigestione con biochar dose 2	0.169 ± 0.005

Dai dati disponibili in letteratura (Zhang *et al.*, 2020), le costanti risultano differenti di un ordine di grandezza rispetto ai valori riportati in Tabella 34 in cui il valore più vicino ai 0.088 giorni⁻¹ della configurazione R2 contenente 12 g di biochar, è quello relativo alla configurazione contenente la dose 2 e pari a 0.169 giorni⁻¹.

4.2.3. Energy Sustainable Index

Infine, si è valutato l'Energy Sustainable Index per ottenere informazioni sull'autosufficienza del sistema e sulla sua resa energetica (*Figura 42*).

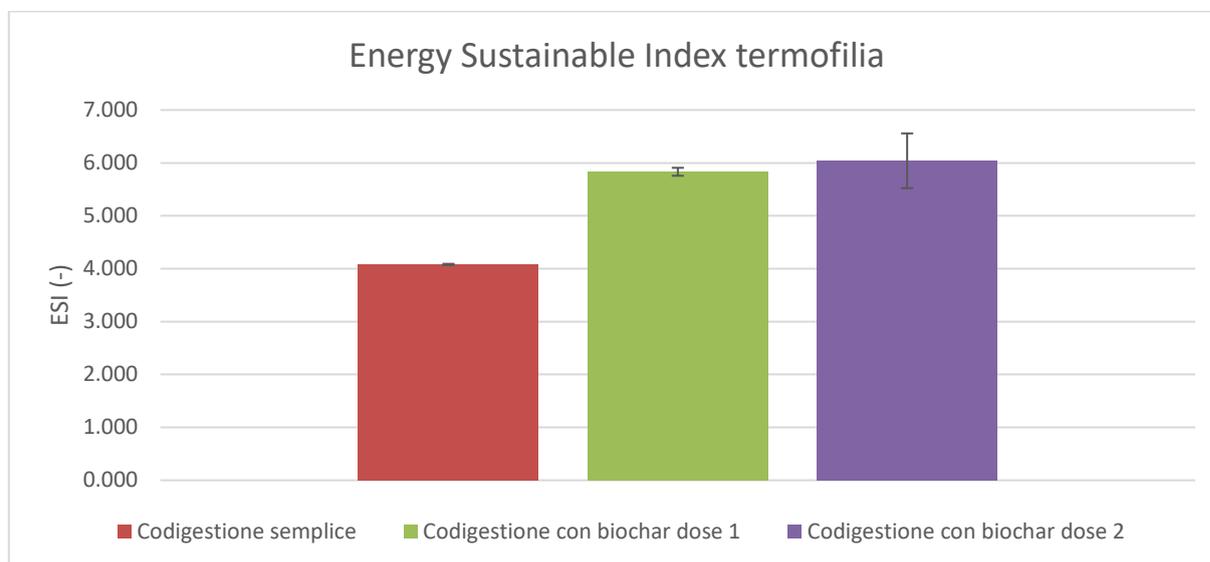


FIGURA 42 - CONFRONTO ENERGY SUSTAINABLE INDEX IN CONDIZIONI TERMOFILE

L'andamento che si osserva è circa simile alle condizioni mesofile. Le tre configurazioni presentano tutte un valore superiore ad 1, in particolare, la configurazione contenente la seconda dose di biochar presenta l'indice più alto, pari a 6.040, per via della maggiore quantità di metano prodotta nell'arco dei ventisette giorni di campagna sperimentale

TABELLA 35 - VALORI ESI IN CONDIZIONI TERMOFILE

Configurazioni	ESI (-)
Codigestione semplice	4.081 ± 0.011
Codigestione con biochar dose 1	5.832 ± 0.075
Codigestione con biochar dose 2	6.040 ± 0.518

I valori riscontrati per la termofilia e la mesofilia sono allineati con i valori riportati in letteratura e pari, per la produzione di biogas, a 5.67 (Ciotola, Lansing and Martin, 2011).

4.3. Confronto dati di produzione relativi a biogas e metano

I risultati ottenuti dagli studi condotti sugli effetti dell'aggiunta di biochar al processo di digestione anaerobica in condizioni mesofile e termofile hanno dimostrato come le produzioni specifiche di metano delle configurazioni contenenti biochar siano superiori in un range che va dal 7 al 147 % v/v rispetto alle configurazioni prive dell'aggiunta.

In condizioni mesofile e pari a 37 °C (Wang *et al.*, 2022), 1.2 L di volume di lavoro contenente 15 g/L di BC diversa origine e un substrato costituito da letame di origine suina e scarti alimentari. Queste configurazioni hanno prodotto circa 290 mL/g sv di metano utilizzando biochar derivante da gusci di noci mentre le altre due tipologie di BC derivanti dalla lolla di riso e dal bamboo hanno prodotto quantità di metano pari rispettivamente a 280 e 275 mL/g sv a fronte dei 250 mL/g sv della configurazione di controllo. Quantità che risultano inferiori del 21% v/v rispetto al volume prodotto dalla configurazione contenente la prima dose di biochar in questo studio.

In un'altra campagna sperimentale (Świechowski *et al.*, 2022), ha utilizzato reattori da 500 mL a 37°C per testare due diversi tipi di biochar, prodotti a 300 - 400°C in quantità pari a 3.96 g. Lo studio di (Świechowski *et al.*, 2022) ha dimostrato una produzione di metano, derivante dalla digestione di scarti alimentari, compresa tra i 357 e i 362 mL/g sv rispetto ai 351 mL/g sv della configurazione di controllo priva di biochar.

Da quest'ultimo studio è possibile notare come le quantità di metano riportate siano simili a quelle indicate in *Tabella 14*, dovuto al fatto che le quantità di biochar aggiunte, i volumi di reazione e i substrati utilizzati siano molto simili tra loro. Considerazioni analoghe possono essere svolte per quanto concerne gli incrementi nella produzione, forniti dall'aggiunta di biochar, pari al 3% per lo studio citato e 0.5% per le quantità emerse dalla configurazione con la prima dose di BC di questo lavoro di tesi.

In Francia, uno studio (Capson-Tojo *et al.*, 2019) ha testato la digestione di scarti alimentari aggiungendo tre diverse concentrazioni di biochar in un range compreso tra 10, 55 e 100 g/L in volumi di lavoro compresi tra 487 - 529 mL a 37°C. La produzione di metano più alta raggiunta appartiene alla configurazione contenente 10 g/L di biochar pari a 505 mL/g sv seguita dalla configurazione con la dose di 55 g/L che ha prodotto 458 mL/g sv. In questo caso si nota una produzione maggiore del 29 % v/v rispetto alla configurazione contenente la prima dose di BC, un incremento minore di quelli registrati nel caso della configurazione biochar dose 1 e dose 2 probabilmente dato dall'eccessiva quantità di BC introdotto, parecchio superiore alle quantità presenti in altri studi e appartenenti all'intervallo 1 - 15 g/L.

(Jiang *et al.*, 2020) ha ottenuto una produzione massima di metano pari a 250.8 mL/g sv aggiungendo 1.5 g/g sv di biochar in 500 mL di volume di lavoro contenente scarti alimentari della mensa universitaria e liquami di depurazione originati nell'impianto della stessa città. Tali quantità risultano pari a più del doppio di quella relativa alla configurazione di controllo che ha riportato un valore di 101.2 mL/g sv ad una temperatura uguale a 35°C per entrambe le configurazioni.

Anche in questo studio appena descritto, è possibile notare una somiglianza con i valori riportati in *Tabella 14* dovuta ai substrati utilizzati e alle dosi di biochar aggiunto che tuttavia, nello studio di Jiang e collaboratori, hanno permesso un aumento della produzione di metano pari al 147% v/v rispetto al 0.5 % relativo alla configurazione contenente 2.82 g di BC relativa a questo elaborato.

(Ambaye et al., anno) riportano i risultati di un'analisi condotta a 37 °C, di configurazioni contenenti quattro dosi di biochar: 0.5, 1, 1.5 e 2 g aggiunti ai residui misti di frutta e fanghi di depurazione in volumi di lavoro pari a 400 mL e con tre rapporti inoculo-substrato diversi pari a 1, 1.5 e 2.

I risultati mostrano la produzione maggiore di metano, uguale a 225 mL/g sv nella configurazione con rapporto inoculo-substrato uguale a 1, in cui è stata aggiunto 1 g di biochar prodotto tramite pirolisi a 550 °C mentre la configurazione di controllo ha registrato 150 mL/g sv.

La causa della minore quantità di metano prodotta, rispetto ai valori riportati in *Tabella 14* è da individuare nell'esigua quantità di BC aggiunto il quale non ha permesso un miglioramento al pari degli altri studi.

In un altro studio condotto a 35 °C (Wang *et al.*, 2020), 15 g/L di biochar aventi caratteristiche differenti sono stati aggiunti in 150 mL di volume di reazione contenente scarti alimentari e fanghi di depurazione provenienti dall'impianto locale. I risultati mostrano una produzione cumulata maggiore nel caso del BC derivante da pirolisi a 500 °C con un valore pari a 168.9 mL rispetto ai 157.7 relativi alla configurazione di controllo e ai 163.0 e 167.2 mL relativi ai BC prodotti rispettivamente a 700 e 300 °C

Anche in questo caso le differenze dovute all'aggiunta del biochar sono inferiori al 7% v/v, incremento in linea con i valori percentuali indicati in precedenza e pari al 3 e allo 0.5 %.

(Martínez *et al.*, 2018).ha eseguito la codigestione di scarti alimentari costituiti da agrumi e fanghi di depurazione. Il sistema è stato realizzato con reattori da 250 mL mantenuti a 37°C e con un rapporto substrato-inoculo pari a 1:1 in g di solidi volatili alimentari ai quali sono stati aggiunti due dosi di BC distinte e pari a 10 e 30 g/L.

Al trentacinquesimo giorno di prova, la configurazione contenente 10 g/L di biochar ha prodotto circa 450 mL/ g sv di metano, 200 in più della configurazione di controllo e 250 in meno della configurazione contenente 30 g/L di BC. In quest'ultimo caso, l'incremento nella produzione di metano dovuto all'aggiunta del biochar è pari all'80% rispetto alla configurazione di controllo. Confrontando invece con la configurazione contenente la prima dose di BC (2.82 g) si notano incrementi rispetto a quest'ultima pari al 27% v/v per la configurazione contenente 10 g/L di BC e al 98 % v/v per quella contenente 30 g/L.

Per quanto riguarda le condizioni termofile, confrontando lo studio in cui è stata condotta la digestione anaerobica in reattori con volume di lavoro nel range di 0.7-0-8 L, mantenuti a 55°C e con dosi di BC aggiunte in dosi da 6 g a 30 g (Zhang *et al.*, 2020), è emerso come la configurazione più efficiente sia stata quella contenente 6 g di biochar la quale ha prodotto 978 mL/g sv di metano a fronte dei 960.1 mL/g sv della configurazione di controllo con un incremento della produzione pari a circa il 2% v/v.

Da notare come quantità simili (previo down-scale delle quantità di Zhang *et al.*, 2020) siano state raggiunte dalla configurazione biochar dose 2 la quale registra una produzione di metano pari a 523.418 NmL/g sv e superiore alla configurazione digestione semplice che ha prodotto 344.787 NmL/g sv con un incremento del 51.8 % v/v.

In altri studi disponibili di (Li *et al.*, 2018), 120 mL di volume di lavoro, a 55°C e contenente scarti alimentari e fanghi, ha dato come risultati, dopo l'aggiunta di 10 g/L di BC, un massimo di 16.06 NmL/g sv di metano, quantità nettamente inferiore ai 523 NmL/g sv ottenuti dalla configurazione con dose 2 operante con 5.64 g di BC.

Sono inoltre presenti studi in cui i volumi di lavoro sono maggiori a più del doppio di quelli riportati in questo elaborato.

Ad una temperatura di 55 °C, 3.1 L di volume di lavoro hanno prodotto 300 mL/g sv di metano (Hartmann and Ahring, 2005) derivanti da una codigestione di letame e frazione solida di rifiuti solidi urbani, quantità minore del 13% v/v rispetto alla configurazione codigestione semplice.

In un secondo articolo (Marañón *et al.*, 2012), dalla codigestione di scarti alimentari, letame e fanghi condotta a 55°C si sono riscontrati dei valori di metano nel range 329 – 440 mL/g sv in un volume di reazione pari a 5 L e in 30 giorni di prova.

Anche in questo caso si nota come la produzione sia comparabile con quella riportata in *Tabella 26*, tuttavia, ciò accade adoperando un reattore di 4.5 L, volume superiore a quello utilizzato nel presente studio e pari a 0.4 L che, producendo quantità superiori del 16%, dimostra l'efficienza delle condizioni operative adottate.

Infine, un confronto interessante emerge dallo studio in cui reattori da 0.45 L di volume di lavoro, mantenuti a 55°C e contenenti SA e fanghi di depurazione di acque reflue (Gu *et al.*, 2020) hanno riportato una produzione di metano pari a 500 mL/g sv relativa alla configurazione contenente solo scarti alimentari. Le altre configurazioni contenenti invece SA e fanghi in diversi rapporti, hanno registrato produzioni appartenenti al range 350 – 450 mL/g sv, valori che ben si allineano a quelli presenti in *Tabella 26* con la quale, rispetto alla configurazione semplice, denotano un incremento che va dal 2 al 31 % v/v.

Prendendo in considerazione le configurazioni contenenti biochar, l'incremento rispetto ai 450 mL/g sv dallo studio di confronto raggiunge il 15.2 % v/v per la configurazione contenente la seconda dose di biochar e il 12.2 % per la prima dose di BC.

Le conclusioni che derivano dai parallelismi effettuati tra lo studio condotto in questo lavoro di tesi e i precedenti disponibili in letteratura hanno dimostrato come, in generale, l'aggiunta di biochar migliori le prestazioni del sistema dal punto di vista della produzione di biogas e di metano e di come la conduzione della campagna sperimentale sia in mesofilia che in termofilia sia stata condotta in maniera ottimale, come dimostrano le rese ottenute in entrambi i casi e le analisi del FOS/TAC viste in precedenza. Questo vantaggio impiantistico ha un risvolto soprattutto economico-ambientale in quanto permette di valorizzare maggiormente la frazione organica dei rifiuti per la produzione di energia dedicata sia all'autosostentamento del reattore, quantificata tramite il calcolo dell'Energy Sustainable Index, sia all'immissione nella rete nazionale della quantità eccedente.

5 Conclusioni

Il lavoro svolto e presentato in questo elaborato è stato incentrato sulla digestione anaerobica e sulla valutazione di una sua ottimizzazione attraverso l'aggiunta di biochar. Nonostante le attuali pratiche di impiego del biochar atte a migliorare la fertilità del terreno di coltura, una sua aggiunta al processo digestivo può migliorare la resa in biogas del processo, a patto che le quantità utilizzate siano proporzionali al substrato alimentato per evitare effetti inibitori o rese limitate in biometano.

Partendo dalle analisi dei ST e dei SV si sono progettati ambe due i sistemi delle campagne sperimentali decidendo di condurre le prove in condizioni mesofile e termofile rispettivamente alle temperature di 35°C e 50°C con un carico di solidi totali pari al 5 % w/w, facendo rientrare la prova in condizioni wet.

La durata ha visto contrapporsi i 35 giorni della mesofilia contro i 27 della termofilia durante i quali sono stati effettuati vari prelievi per monitorare parametri come pH, FOS/TAC e principali elementi del digestato. Collegando delle specifiche sacche dotate di valvola ai reattori da 500 ml è stato possibile seguire la composizione del biogas prodotto e le quantità giornaliere prodotte mediante la tecnica dello spiazzamento.

Tali misure, hanno mostrato come, in condizioni mesofile, sia la configurazione codigestione semplice sia quella contenente la dose 1 di biochar abbiano prodotto una quantità di metano tra loro confrontabili e pari a circa 355.495 NmL/g sv per la prima configurazione e 354.017 NmL/g sv per la seconda mentre la configurazione contenente la dose 2 di biochar si registra una produzione di 283.413 NmL/g sv risultando inferiore del 20% v/v se confrontata con la configurazione di controllo.

Una differenza rilevante è da individuare nella quantità di biogas netto prodotto, pari a 0.457 Nm³/kg sv per la codigestione con la dose 1 di BC la quale risulta maggiore del 7% v/v rispetto alla configurazione senza biochar. La produzione di biogas relativa alla dose 2 di BC è pari a 0.365 Nm³/kg sv, inferiore del 14% v/v rispetto alla configurazione senza biochar.

In condizioni termofile i dati sono circa simili in quanto la configurazione contenente la prima dose di biochar ha prodotto 0.582 Nm³/kg sv di biogas, valore di poco superiore alla configurazione contenente la dose 2 la quale ha registrato un 0.579 Nm³/kg sv.

Proprio questa configurazione, però, ha registrato una produzione di 523.418 NmL/g sv di metano superando la configurazione con la prima dose che ha riportato un valore pari a 505.133 NmL/g sv, una differenza del 4% v/v rispetto a quest'ultima mentre dalla configurazione semplice è emerso un valore pari a 344.8 NmL/g sv.

Si nota quindi come le configurazioni con BC dose 1 e BC dose 2 abbiano ottenuto incremento di metano uguale rispettivamente al 47 e al 52 % v/v rispetto alla configurazione semplice.

Dai dati ottenuti e dalle successive analisi è possibile affermare come l'effetto dell'aggiunta di biochar al sistema favorisca più la produzione di biogas che la resa in metano che risulta paragonabile al sistema privo dell'aggiunta di biochar. Si nota inoltre, come le quantità

prodotte di biogas e di metano siano maggiori in condizioni termofile rispetto alle mesofile, da ciò deriva infatti una differenza nella sostenibilità del processo attraverso il calcolo dell'ESI.

In condizioni mesofile, risulta più autosufficiente la configurazione contenente la dose di biochar 1 con un valore pari a 5.559, strettamente legato alla quantità di metano prodotto mentre per quanto riguarda la termofilia, la configurazione contenente la dose 2 di biochar supera le altre due con un valore di 6.040 simile al valore di 5.832, calcolato per la configurazione con dose 1.

Per concludere, si è implementato in entrambe le campagne sperimentali il modello cinetico del primo ordine avanzato da Angelidaki al fine di ricavare, mediante la linearizzazione dell'equazione cinetica, la costante di degradazione del substrato.

L'impiego del biochar del processo di digestione anaerobica può dunque, essere una valida scelta per migliorare le prestazioni del processo traendo beneficio da una maggiore quantità di biogas prodotto il quale, una volta purificato, può essere immesso in rete o adoperato dall'impianto stesso per altre funzioni.

Lo studio è stato condotto in scala di laboratorio, pertanto, al fine di verificare l'efficacia dell'ottimizzazione, occorre eseguire uno scale up e implementare il processo su un impianto pilota di medie dimensioni eseguendo opportune valutazioni energetiche ed economiche per comprendere il potenziale costo di investimento dell'impianto e i ricavi che esso potrebbe portare in un panorama europeo e mondiale dove si avrà sempre più l'esigenza di smaltire rifiuti di natura organica e mediante metodi innovativi riducendo al minimo l'impatto ambientale dei trattamenti di smaltimento.

Questa necessità è dettata da una crescente domanda energetica, la quale richiede un impegno sempre maggiore nella ricerca di fonti rinnovabili in cui il biogas può assumere il titolo di uno dei candidati favoriti.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

Abdalla, N. *et al.* (2022) 'Biomethane in Europe', *Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg*, 49(May), p. 23. Available at: www.ifeu.de.

Abdollahi Saadatlu, E., Barzinpour, F. and Yaghoubi, S. (2022) 'A sustainable model for municipal solid waste system considering global warming potential impact: A case study', *Computers and Industrial Engineering*, 169(January 2021), p. 108127. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cie.2022.108127>.

Akmaliyah, M. (2013) 'Presenza di CO₂ e H₂S in ambienti indoor: attuali conoscenze e letteratura scientifica Gaetano', *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), pp. 1689–1699.

Ambaye, T.G. *et al.* (2020) 'Anaerobic Digestion of Fruit Waste Mixed With Sewage Sludge Digestate Biochar: Influence on Biomethane Production', *Frontiers in Energy Research*, 8(March), pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00031>.

Analyzer, G.A.S. (no date) 'Micro GC Fusion ® Massima produttività e funzionamento semplificato per prendere rapide decisioni quando più contano'.

Angelidaki, I. *et al.* (2009) 'Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays', *Water Science and Technology*, 59(5), pp. 927–934. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>.

Cabbai, V., De Bortoli, N. and Goi, D. (2016) 'Pilot plant experience on anaerobic codigestion of source selected OFMSW and sewage sludge', *Waste Management*, 49, pp. 47–54. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.014>.

Capson-Tojo, G. *et al.* (2019) 'Addition of biochar and trace elements in the form of industrial FeCl₃ to stabilize anaerobic digestion of food waste: dosage optimization and long-term study', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(2), pp. 505–515. Available at: <https://doi.org/10.1002/jctb.5797>.

Chuenchart, W. *et al.* (2020) 'Enhancement of food waste thermophilic anaerobic digestion through synergistic effect with chicken manure', *Biomass and Bioenergy*, 136(June 2019), p. 105541. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105541>.

Ciotola, R.J., Lansing, S. and Martin, J.F. (2011) 'Emergy analysis of biogas production and electricity generation from small-scale agricultural digesters', *Ecological Engineering*, 37(11), pp. 1681–1691. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.06.031>.

Codignole Luz, F. *et al.* (2018) 'Biochar characteristics and early applications in anaerobic digestion-a review', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), pp. 2892–2909. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.015>.

Cruz Viggi, C. *et al.* (2017) 'Enhancing methane production from food waste fermentate using biochar: The added value of electrochemical testing in pre-selecting the most effective type of biochar', *Biotechnology for Biofuels*, 10(1), pp. 1–13. Available at: <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0994-7>.

Dhs, D. and S, H. (no date) 'pH 8+ DHS'.

- Elgarahy, A.M. *et al.* (2023) ‘Sustainable management of food waste; pre-treatment strategies, techno-economic assessment, bibliometric analysis, and potential utilizations: A systematic review’, *Environmental Research*, 225(November 2022), p. 115558. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115558>.
- Giwa, A.S. *et al.* (2019) ‘Effect of biochar on reactor performance and methane generation during the anaerobic digestion of food waste treatment at long-run operations’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), p. 103067. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103067>.
- Gu, J. *et al.* (2020) ‘Anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge under mesophilic and thermophilic conditions: Focusing on synergistic effects on methane production’, *Bioresource Technology*, 301(January), p. 122765. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122765>.
- Hartmann, H. and Ahring, B.K. (2005) ‘Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Influence of co-digestion with manure’, *Water Research*, 39(8), pp. 1543–1552. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.001>.
- Heitkamp, K. *et al.* (2021) ‘Monitoring of seven industrial anaerobic digesters supplied with biochar’, *Biotechnology for Biofuels*, 14(1), pp. 1–14. Available at: <https://doi.org/10.1186/s13068-021-02034-5>.
- Jiang, Q. *et al.* (2020) ‘Effects of citrus peel biochar on anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge and its direct interspecies electron transfer pathway study’, *Chemical Engineering Journal*, 398(May). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125643>.
- Kainthola, J., Kalamdhad, A.S. and Goud, V. V. (2019) ‘A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques’, *Process Biochemistry*. Elsevier Ltd, pp. 81–90. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>.
- Kumar, M. *et al.* (2021) ‘A critical review on biochar for enhancing biogas production from anaerobic digestion of food waste and sludge’, *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127143>.
- Li, Q. *et al.* (2018) ‘Biochar assisted thermophilic co-digestion of food waste and waste activated sludge under high feedstock to seed sludge ratio in batch experiment’, *Bioresource Technology*, 249(October 2017), pp. 1009–1016. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.002>.
- Liem, Y.F. *et al.* (2023) ‘Municipal Solid Waste Management in the Top 25 Most Populated Countries: A Review on the Application of LCA to Select Appropriate System in Reducing Greenhouse Gas Emissions’, *Future Cities and Environment*, 9(1), pp. 1–33. Available at: <https://doi.org/10.5334/fce.179>.
- van der Linden, A. and Reichel, A. (2020) *Bio-waste in Europe: Turning challenges into opportunities*, *EEA Report No 04/2020*. Available at: <https://www.eea.europa.eu/publications/bio-waste-in-europe>.
- Liu, Dawei *et al.* (2006) ‘Hydrogen and methane production from household solid waste in

the two-stage fermentation process', *Water Research*, 40(11), pp. 2230–2236. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.03.029>.

Liu, H. *et al.* (2022) 'Enhancing thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and food waste with biogas residue biochar', *Renewable Energy*, 188, pp. 465–475. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.044>.

Di Lonardo, M.C., Lombardi, F. and Gavasci, R. (2012) 'Characterization of MBT plants input and outputs: A review', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 11(4), pp. 353–363. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11157-012-9299-2>.

Lossie, U. and Pütz, P. (2008) 'Targeted control of biogas plants with the help of FOS/TAC', *Practice Report Hach-Lange*, p. 4. Available at: <https://tr.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611361>.

Ma, Y. and Liu, Y. (2019) 'Turning food waste to energy and resources towards a great environmental and economic sustainability: An innovative integrated biological approach', *Biotechnology Advances*, 37(7), p. 107414. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.013>.

Marañón, E. *et al.* (2012) 'Co-digestion of cattle manure with food waste and sludge to increase biogas production', *Waste Management*, 32(10), pp. 1821–1825. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.05.033>.

Di Maria, F. *et al.* (2014) 'Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity', *Waste Management*, 34(9), pp. 1603–1608. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.017>.

Martínez, E.J. *et al.* (2018) 'Codigestion of sludge and citrus peel wastes: Evaluating the effect of biochar addition on microbial communities', *Biochemical Engineering Journal*, 137, pp. 314–325. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.06.010>.

Neshat, S.A. *et al.* (2017) 'Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, pp. 308–322. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.137>.

Pan, J. *et al.* (2019) 'Achievements of biochar application for enhanced anaerobic digestion: A review', *Bioresource Technology*, 292(August), p. 122058. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122058>.

Peng, X. *et al.* (2023) *Recycling municipal, agricultural and industrial waste into energy, fertilizers, food and construction materials, and economic feasibility: a review*, *Environmental Chemistry Letters*. Springer International Publishing. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01551-5>.

Rasapoor, M. *et al.* (2020) 'Effects of biochar and activated carbon on biogas generation: A thermogravimetric and chemical analysis approach', *Energy Conversion and Management*, 203(November 2019), pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112221>.

- Rico, C. *et al.* (2015) ‘High-load anaerobic co-digestion of cheese whey and liquid fraction of dairy manure in a one-stage UASB process: Limits in co-substrates ratio and organic loading rate’, *Chemical Engineering Journal*, 262, pp. 794–802. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.050>.
- Salehiyoun, A.R. *et al.* (2020) ‘Anaerobic co-digestion of sewage sludge and slaughterhouse waste in existing wastewater digesters’, *Renewable Energy*, 145, pp. 2503–2509. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.001>.
- Salminen, E.A. and Rintala, J.A. (2002) ‘Semi-continuous anaerobic digestion of solid poultry slaughterhouse waste: Effect of hydraulic retention time and loading’, *Water Research*, 36(13), pp. 3175–3182. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00010-6).
- Shah, H.H., Amin, M. and Pepe, F. (2023) ‘Maximizing resource efficiency: opportunities for energy recovery from municipal solid waste in Europe’, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25(5), pp. 2766–2782. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01733-5>.
- Shi, X. *et al.* (2018) ‘A comparative study of thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion of food waste and wheat straw: Process stability and microbial community structure shifts’, *Waste Management*, 75, pp. 261–269. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.004>.
- Srisowmeya, G., Chakravarthy, M. and Nandhini Devi, G. (2020) ‘Critical considerations in two-stage anaerobic digestion of food waste – A review’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109587>.
- Sunyoto, N.M.S. *et al.* (2016) ‘Effect of biochar addition on hydrogen and methane production in two-phase anaerobic digestion of aqueous carbohydrates food waste’, *Bioresource Technology*, 219, pp. 29–36. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.089>.
- Świechowski, K. *et al.* (2022) ‘The Influence of Low-Temperature Food Waste Biochars on Anaerobic Digestion of Food Waste’, *Materials*, 15(3). Available at: <https://doi.org/10.3390/ma15030945>.
- Wambugu, C.W. *et al.* (2019) ‘Role of biochar in anaerobic digestion based biorefinery for food waste’, *Frontiers in Energy Research*, 7(MAR). Available at: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00014>.
- Wang, G. *et al.* (2019) ‘Sawdust-Derived Biochar Much Mitigates VFAs Accumulation and Improves Microbial Activities to Enhance Methane Production in Thermophilic Anaerobic Digestion’, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(2), pp. 2141–2150. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04789>.
- Wang, G. *et al.* (2020) ‘Redox-active biochar facilitates potential electron transfer between syntrophic partners to enhance anaerobic digestion under high organic loading rate’, *Bioresource Technology*, 298(November 2019). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122524>.

Wang, Z. *et al.* (2022) ‘Stimulatory effects of biochar addition on dry anaerobic co-digestion of pig manure and food waste under mesophilic conditions’, *Environmental Science and Pollution Research*, 29(13), pp. 19212–19223. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17129-7>.

Watanabe, R. *et al.* (2013) ‘Enhancing methane production during the anaerobic digestion of crude glycerol using Japanese cedar charcoal’, *Bioresource Technology*, 150, pp. 387–392. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.030>.

Yenigün, O. and Demirel, B. (2013) ‘Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review’, *Process Biochemistry*, 48(5–6), pp. 901–911. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.04.012>.

Zhang, C. *et al.* (2013) ‘The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure’, *Bioresource Technology*, 129, pp. 170–176. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.138>.

Zhang, L. *et al.* (2020) ‘Biochar enhanced thermophilic anaerobic digestion of food waste: Focusing on biochar particle size, microbial community analysis and pilot-scale application’, *Energy Conversion and Management*, 209(January), p. 112654. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112654>.

ISPRA, 2023. Catasto rifiuti sezione Nazionale. <https://www.catasto-rifiuti.isprambiente.it/index.php?pg=gestregione&aa=2021®id=&areaid=Italia&mappa=2&width=1280&height=720&advice=si>. Ultima consultazione 28/08/2023

Gruppo AB, 2021. Un’interessante esperienza nel campo della bio-cogenerazione al servizio delle imprese agricole: il caso di Cooperativa Speranza. <https://www.gruppoab.com/it/stories/un-interessante-esperienza-nel-campo-della-bio-cogenerazione-al-servizio-delle-im/>. Ultima consultazione 20/05/2023

Acea Pinerolese Industriale Spa, 2020. Video visita virtuale al polo ecologico di acea pinerolese industriale. [https://www.aceapinerolese.it/ambiente/il-polo-ecologico-aceapinerolese-trattamento-rifiuti-organici-2/](https://www.aceapinerolese.it/ambiente/il-polo-ecologico-acea-pinerolese-trattamento-rifiuti-organici-2/). Ultima consultazione 28/08/2023.

Elementar, 2023. <https://www.elementar.com/it/prodotti/analizzatori-elementari-organici/vario-macro-cube>. Ultima consultazione 19/04/2023.

Giulia C., 2022. Microbiologiaitalia.it, [https://www.microbiologiaitalia.it/strumentazioni/ph-metro-comefunziona/#:~:text=La%20misura%20si%20ottiene%20grazie,\(7\)%20del%20campion e%20in%20esame](https://www.microbiologiaitalia.it/strumentazioni/ph-metro-comefunziona/#:~:text=La%20misura%20si%20ottiene%20grazie,(7)%20del%20campion e%20in%20esame). Ultima consultazione 06/09/2023.

Wikipedia Commons, 2010. https://commons.m.wikimedia.org/wiki/File:Glass_electrode_scheme-1.jpg. Ultima consultazione 06/09/2023

RINGRAZIAMENTI

Per il completamento di questo lavoro mi sento di ringraziare il Professor Fabio Alessandro Deorsola per avermi dato la possibilità di cimentarmi in questa esperienza e la Prof.ssa Francesca Demichelis, la quale non si è mai sottratta dal chiarire ogni mio dubbio di natura teorica o pratica, dimostrando professionalità, disponibilità e una grande pazienza.

Un ringraziamento va fatto anche alla Dott.ssa Loredana Tarraran per avermi supportato durante le analisi condotte e alle Dott.sse Gaia e Melania per avermi affiancato nel monitoraggio durante entrambe le campagne sperimentali fornendomi qualche dritta su vari aspetti pratici e teorici.

Un percorso lungo cinque anni, pieno di alti e bassi, che si conclude con un traguardo tanto atteso e da sempre sognato.

Grazie anche a te, Marco, per avercela fatta anche questa volta.

Marco Di Noto