



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

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

A.A. 2022/2023

Sessione di laurea: novembre-dicembre 2022

Misure di concentrazione di gas serra in allevamenti bovini e digestori anaerobici

Relatore:

Prof. Rajandrea Sethi

Correlatori:

Prof. Alessandro Casasso

Ing. Fabrizio Manassero

Candidato:

Domenico Ficorilli
(matricola 281768)

Sommario

1	Introduzione.....	3
2	I gas climalteranti	5
2.1	Contesto generale.....	5
2.2	Il biogas	8
2.2.1	Processo di formazione del biogas	9
2.2.2	Proprietà	12
2.2.3	Impatto ambientale	13
2.2.4	Digestori anaerobici	14
2.2.5	Perdite di metano nei digestori anaerobici	18
2.2.6	Biogas da allevamenti intensivi.....	21
2.2.7	Rilascio di biogas da cumuli di effluenti zootecnici	26
3	Metodologie di misura dei GHG	28
3.1	Tecniche di misura delle concentrazioni di gas.....	28
3.1.1	Tecniche non spettroscopiche	28
3.1.2	Tecniche spettroscopiche	31
3.2	Lo strumento utilizzato: FTIR	38
3.3	Lo strumento utilizzato: TDLAS	40
3.4	Preparazione e calibrazione dello FTIR	42
3.4.1	Background e pulizia strumento.....	42
3.4.2	Test su metano.....	44
3.4.3	Configurazione del misuratore FTIR su ConfigLAB.....	45
4	Esperienze di misura dei GHG	47
4.1	Misure in un allevamento di bovini.....	47
4.1.1	Prima Misura	51
4.1.2	Seconda misura.....	53

4.1.3	Terza Misura.....	55
4.1.4	Quarta misura	56
4.1.5	Quinta misura	58
4.1.6	Bianco Ambientale	59
4.1.7	Analisi finale dei dati	59
4.2	Misure in un impianto di digestione anaerobica.....	63
4.2.1	Trincee di stoccaggio.....	66
4.2.2	Digestori	69
4.2.3	Digestato.....	71
4.2.4	Analisi Finale dei dati.....	75
5	Conclusioni.....	80
6	Bibliografia.....	82
7	Ringraziamenti	85

1 Introduzione

Il cambiamento climatico è un problema sempre più attuale, associabile all'emissione in atmosfera di Gas Serra (GHG), noti anche come Gas Climalteranti. La principale organizzazione a livello globale che impegnata nel promuovere le operazioni per la mitigazione ai cambiamenti climatici è l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) istituita nel 1988, con l'obiettivo di fornire una visione più dettagliata del fenomeno in atto e sull'effetto che questo ha sulla società e sull'economia globale; questo obiettivo è raggiunto attraverso una divulgazione sulle problematiche climatiche, con lo scopo di mitigare e provare a migliorare la situazione per un futuro più sostenibile

Sotto questo duplice punto di vista, ovvero mitigare la situazione in atto e andare verso un futuro più sostenibile, rientra sicuramente la produzione di biogas da reflui zootecnici: infatti, considerando questi “rifiuti” come materia prima, il materiale viene valorizzato, sotto un punto di vista sia energetico che economico, ed inoltre si riduce l'impatto che questi hanno sull'ambiente, ovvero il rilascio di sostanze nocive se non correttamente stoccato.

Facendo un passo indietro, analizzando le problematiche principali che hanno portato al cambiamento climatico in atto, le cause scatenanti sono da associare principalmente ad una origine: le emissioni sempre maggiori di gas serra in atmosfera, siano esse controllate, cioè derivanti da processi di produzione, o incontrollate, derivanti da perdite o altro, a seguito dell'attività antropica di svariata natura, con un annesso incremento delle concentrazioni di questi gas in atmosfera.

Nel presente lavoro si è cercato di effettuare una trattazione che parte da una generica descrizione di quelli che sono i gas serra fino a valutare le concentrazioni ed il rilascio di biogas associato allo stoccaggio temporaneo di reflui zootecnici.

Nella prima parte vengono presentati i GHG (Green House Gases), con una breve descrizione sulla natura di tali gas, come questi portino alle suddette problematiche e come sia possibile misurare la loro concentrazione in atmosfera.

A livello normativo, infatti, i parametri di riferimento da valutare sono non solo il quantitativo di gas emessi in atmosfera, ma anche la concentrazione di questi ultimi, al fine di essere in grado di descrivere a livello dettagliato la qualità dell'aria in prossimità del punto di emissione e lontano da quest'ultimo.

Per essere in grado di svolgere queste operazioni bisogna utilizzare dispositivi per il monitoraggio delle concentrazioni adeguati; pertanto, all'interno del secondo capitolo sono stati descritti alcuni dei principali strumenti di misurazioni disponibili sul mercato, andando ad analizzare quali siano le tecniche e i principi dietro ad essi e quali siano i pro o i contro nell'utilizzo di una strumentazione specifica.

Come descritto nel paragrafo 3.1 le tecniche di misurazione si distinguono in relazione alla proprietà del gas che viene sfruttata per valutare la sua concentrazione: si possono distinguere le tecniche spettroscopiche, che valutano la concentrazione di miscele gassose sfruttando il comportamento del gas in seguito all'interazione con radiazioni elettromagnetiche, prodotte generalmente da una sorgente laser, e tecniche non spettroscopiche, che utilizzano altre proprietà dei gas.

È stata quindi realizzata una breve trattazione relativa al biogas, ovvero uno dei prodotti principali della digestione anaerobica, insieme al digestato solido, ovvero la reazione di fermentazione che si sviluppa in ambienti anaerobici, nei quali non è presente ossigeno.

L'industrializzazione di questo processo ha come scopo la valorizzazione di un materiale inizialmente considerato come scarto e si realizza all'interno di digestori anaerobici, ovvero impianti nel quale il materiale viene depositato e si sviluppano le condizioni ideali per la degradazione della sostanza organica presente e la produzione di biogas.

Il biogas prodotto in questo modo rientra nella categoria di fonte di energia rinnovabili, con gli annessi incentivi e vantaggi economici; pertanto, nell'ultimo decennio sta trovando una diffusione sempre maggiore la realizzazione di impianti di questo tipo.

2 I gas climalteranti

Nel seguente capitolo verranno descritti i principali gas climalteranti (GHG), i loro impatti sull'ambiente e il trend di incremento della loro concentrazione, osservato negli ultimi decenni.

Dopo questa descrizione verranno valutate le tecniche per il monitoraggio dei suddetti gas in atmosfera, andando a considerare i principi alla base della strumentazione ed i risultati che si riescono ad ottenere con l'utilizzo di uno specifico strumento.

2.1 Contesto generale

I gas clima alteranti, noti anche con l'acronimo inglese GHG (Green House Gases), sono gas naturalmente presenti che sono in grado di assorbire le radiazioni elettromagnetiche emesse o riflesse dalla superficie terrestre, andando ad intrappolare al loro interno calore attraverso variazioni nello stato di eccitazione della molecola.

Questo comportamento di determinati gas, fa sì che la temperatura terrestre sia idonea per la vita sulla terra.

Negli ultimi anni, e più in particolare a partire dalla rivoluzione industriale, le concentrazioni di questi gas in atmosfera sono aumentate notevolmente, generando una serie di problematiche a livello terrestre, tra le quali la più evidente e pericolosa è sicuramente il riscaldamento globale, che porta con sé tutti fenomeni interconnessi, noti più in generale come cambiamenti climatici.

L'effetto serra fu scoperto la prima volta da Jean-Baptiste Fourier nel 1827, che analizzò come questo fenomeno avrebbe portato ad un incremento della temperatura terrestre superiore rispetto al normale.

Il sole emette delle radiazioni che arrivano fino alla terra e, una volta arrivate alla superficie, vengono trasmesse, assorbite e riflesse.

La terra, a sua volta, a causa del riscaldamento associato all'assorbimento delle radiazioni incidenti, emette altre radiazioni nella regione dell'infrarosso che vengono assorbite dai GHG e accumulate nelle molecole sotto forma di energia successivamente rilasciata come calore, aumentando la temperatura media.

Un incremento nelle concentrazioni di questi gas, che hanno tipicamente un elevato assorbimento nella regione di lunghezze d'onda emesse dalla superficie terrestre, fa sì che si verifichino due fattori principali:

- L'aumento del numero di molecole di uno specifico gas fa sì che l'efficienza di assorbimento del gas aumenti;
- L'aumento del tempo di residenza della specie in atmosfera con annessa maggiore incidenza sull'effetto serra.

I GHG più comunemente rilasciati, provenienti dall'attività antropica, sono l'anidride carbonica (CO_2), il metano (CH_4), il protossido di azoto (N_2O) e i clorofluorocarburi (CFCs).

Per avere una quantificazione più chiara e diretta dell'impatto delle attività valutate, senza dover quantificare singolarmente i gas emessi, si fa riferimento al concetto di equivalente di anidride carbonica equivalente (CO_2eq). Se si considerano i soli gas citati precedentemente, facendo riferimento ad un periodo di 100 anni, il metano ha un potere di riscaldamento globale pari a 21 tonnellate in equivalenti di CO_2 , l'ossido di azoto di 310 di tonnellate equivalenti di CO_2 , mentre i CFCs essendo una classe di composti hanno valori variabili tra le 1700 e le 8500 tonnellate equivalenti di CO_2 in funzione della stabilità della molecola analizzata. [1]. In Fig. 2.1 sono riportate le emissioni di GHG per settore, con un valore totale emesso pari a 49.4 tonnellate CO_2eq . Si può notare come il contributo principale di emissioni di gas serra derivi dal settore energetico, principalmente dall'uso di energia in campo industriale (24,2%) ed in campo domestico (17.5%); a questi valori vanno aggiunte le emissioni prodotte dai trasporti con una quota di circa il 16%. Essere in grado di conoscere e distinguere le emissioni per singolo settore risulta essere di notevole importanza per la gestione e lo sviluppo di piani o programmi atti a ridurre le emissioni annue.

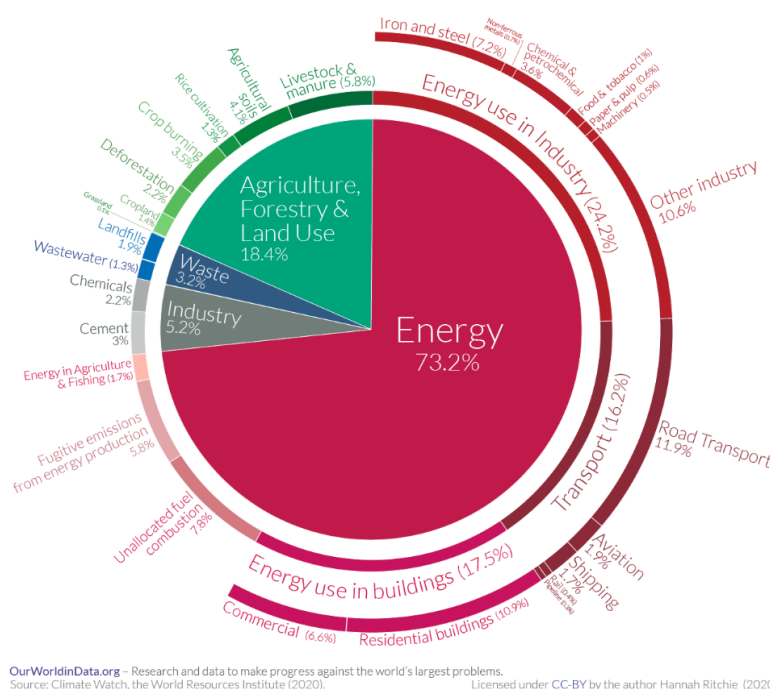


Fig. 2.1 Emissioni di GHG per settore nel 2016

Oltre a valutare le emissioni e le quantità emesse, per comprendere quale possa essere l'impatto di una determinata sostanza emessa in atmosfera -sotto il punto di vista dell'inquinamento atmosferico o per quanto riguarda la salute umana- bisogna essere in grado di valutare la sua concentrazione in atmosfera che risulta essere influenzata da: tipo di inquinante, condizioni metereologiche e velocità del vento.

Le sostanze inquinanti rilasciate in atmosfera infatti tendono a diluirsi, con concentrazioni che possono essere misurate in %, parti per milione (ppm) o parte per bilione (ppb), intese come frazioni volumetriche di sostanze inquinante presente nell'aria.

Questi parametri sono usati come riferimento anche all'interno delle leggi nazionali per quanto riguarda le emissioni: in questo settore i riferimenti normativi si distinguono in normative relative alle emissioni industriali e normative sulla qualità dell'aria.

Entrando nel dettaglio di queste due macrocategorie si aggiungono le norme di dettaglio su particolari sostanze ed emissioni, quali ad esempio quelle di GHG che rientrano nel campo dei cambiamenti climatici.

Le problematiche connesse all'emissioni di agenti inquinanti oltre che l'impatto che ha a livello ambientale, riguarda anche la salute delle persone che entrano in contatto con determinate sostanze, ed in particolare il personale che si trova all'interno di particolari ambienti di lavoro.

Da qui nasce la necessità di monitorare in maniera continua ed in tempo reale la presenza in atmosfera o in ambienti specifici la presenza di particolari sostanze gassose, siano esse inquinanti o particolari sostanze chimiche. Dati i bassi valori di concentrazione richiesti dai valori limite di soglia per la concentrazione di determinate sostanza, è necessario essere in grado di avere dei valori che siano quanto più possibile veritieri ed accurati, anche per quanto riguarda gas che siano presenti solamente in traccia.

Questo ha motivato negli ultimi anni la ricerca e lo sviluppo di tecniche sofisticate e quanto più possibile sensibili nel rilevare diverse specie gassose.

2.2 Il biogas

Il biogas è una miscela di gas prodotti dalla degradazione biologica della sostanza organica in condizioni anaerobiche, cioè in un ambiente privo di ossigeno.

Esso è costituito essenzialmente da metano (tra il 50 e l'80%) e anidride carbonica (20-50%) e la sua composizione varia, però, in relazione alla materia prima impiegata e dalle condizioni alle quali il processo si sviluppa; risulta una concentrazione nella miscela inferiore di CO₂ in quanto, essendo la sostanza solubile, essa si ripartisce anche all'interno della fase liquida prodotta durante la degradazione.

In prima analisi questa miscela, anche se in tracce molto ridotte, comprende anche altri gas quali: idrogeno, azoto, ossigeno ed ammoniaca. Questi componenti, insieme ad altri non citati, risultano essere quelli che conferiscono al biogas le proprietà tossiche e maleodoranti.

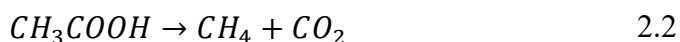
Il processo alla base della formazione di biogas è noto come digestione anaerobica, o fermentazione metanica, e a livello industriale il processo viene realizzato all'interno di impianti dedicati appositamente progettati e realizzati, i digestori.

All'interno dei digestori la sostanza organica viene decomposta ad opera di gruppi batterici specifici in grado di trasformarla in un gas combustibile ad alto potere calorifico.

La scelta di andare a disporre la sostanza organica, sia essa derivante da reflui zootecnici o da scarti nella filiera alimentare, all'interno di digestori chiusi ha un duplice scopo: quello di valorizzare la sostanza attraverso la produzione di un gas energeticamente valido, visto l'alto contenuto di metano al suo interno, e quello di ridurre o addirittura annullare il rilascio incontrollato in atmosfera, che porterebbe con sé notevoli problematiche visto il potere di riscaldamento globale del metano, più di 20 volte superiore a quello della CO₂ (tra 21 e 23). [2]

Un punto chiave, necessario per valutare il quantitativo di biogas generabile dai rifiuti considerati, è quello di capire e quantificare le proprietà dei suddetti rifiuti.

Se si considera il substrato più semplice, ovvero il glucosio, la degradazione segue due reazioni (2.1, 2.2) nelle quali il glucosio viene prima convertito in acido acetico e successivamente in metano e anidride carbonica.



Di seguito sono riportate nel dettaglio tutte le varie fasi che portano alla decomposizione della sostanza organica fino alla formazione del biogas, con un'analisi più dettagliata su quelli che sono i vari microorganismi coinvolti e come questi interagiscono per arrivare al risultato finale.

2.2.1 Processo di formazione del biogas

Come detto nel paragrafo precedente, la digestione anaerobica è un processo naturale che si sviluppa in un ambiente nel quale l'ossigeno non è presente né sotto forma di ossigeno molecolare (O₂), né legato ad altri elementi; lo sviluppo della reazione porta alla formazione di diversi prodotti, dei quali i più abbondanti sono sicuramente metano e anidride carbonica. La conversione di substrati organici segue una catena trofica nella quale sono coinvolti almeno tre gruppi di

microorganismi che si differenziano sia per i substrati che degradano sia per i prodotti che generano.

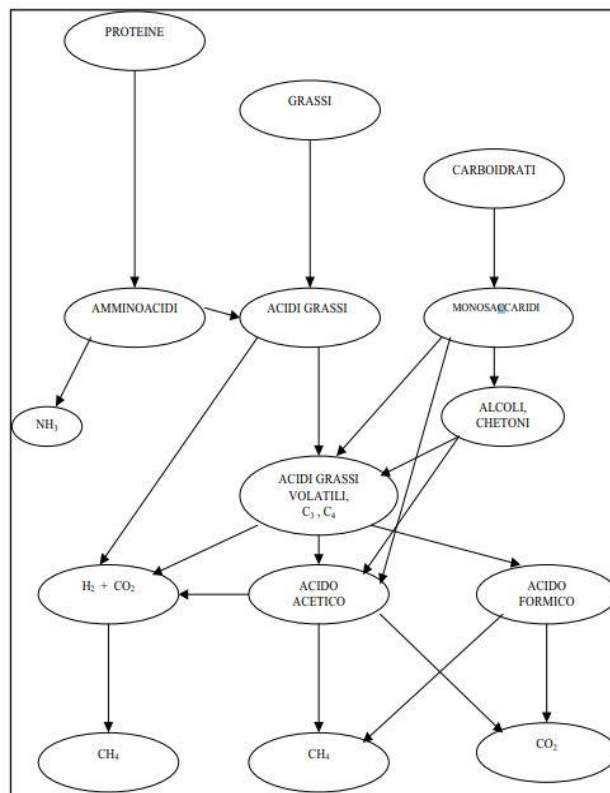


Fig. 2.2 Diagramma delle fasi di digestione anaerobica

In Fig. 2.2 sono riportati i principali substrati coinvolti (come riportato da Gujer and Zehnder, 1983) e come questi si modificano nel corso dell'avanzamento della reazione.

Il processo di digestione anaerobica può essenzialmente essere diviso in quattro fasi principali:

- Idrolisi;
- Acidogenesi;
- Acetogenesi;
- Metanogenesi.

Nella prima fase, ovvero l'idrolisi, si ha la degradazione di substrati solubili o particolati complessi, quali ad esempio proteine o grassi, con la formazione di substrati più semplici solubili.

I microorganismi idrolizzanti possono colonizzare il materiale particolato e quindi degradarlo [3], oppure produrre enzimi extracellulari in grado di scindere la materia organica complessa [4] in oligomeri e monomeri che sono quindi trasportabili all'interno delle cellule di microorganismi acidogenici, nei quali si ha la formazione dei prodotti essenziali allo sviluppo della fase successiva, ovvero l'acetogenesi. Contestualmente al processo idrolitico si sviluppa il processo acidogenico con la degradazione di monomeri e zuccheri con la formazione di acidi grassi volatili. Il processo idrolitico generalmente non implica la crescita di microorganismi [4].

Partendo dai substrati generatosi nelle fasi di idrolisi e acidificazione (acidi volatili), i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO_2 e H_2 . In funzione della lunghezza della catena, gli acidi volatili possono essere distinti in acidi a catena corta, con meno di cinque atomi di carbonio, ed atomi a catena lunga con più di cinque atomi di carbonio. La produzione di acido acetico viene influenzata dalla concentrazione di idrogeno molecolare (H_2), che può essere ridotta ad opera dei batteri metanigeni H_2 ossidanti, che utilizzano idrogeno per la formazione di metano e mantengono le concentrazioni a livelli accettabili.

La parte conclusiva della catena trofica, che può essere ritenuta la più importante visti i prodotti finali, è la formazione del metano a partire dai composti acetati generati nelle fasi precedenti; il metano è l'ultimo prodotto della catena in quanto è l'unico composto non reattivo prodotto e quindi può essere considerato come l'anello terminale della catena.

La formazione di metano può essere essenzialmente suddivisa in due vie, non esclusive, che dipendono dal tipo di batteri che reagiscono e dal modo in cui la reazione si sviluppa: si ha un'ossidazione anaerobica dell'idrogeno o, la via acetoclastica, ovvero la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con la formazione di metano e biossido di carbonio.

Come riportato da Metcalf e Eddy (1991) si ha una prevalenza di metano prodotto a partire dall'acido acetico, con percentuali superiori al 70%.

La sovrapposizione dei due processi fa sì che:

- La degradazione anaerobica dell'idrogeno fa sì che la concentrazione di idrogeno eccessiva non inibisca lo sviluppo della reazione di acetogenesi;

- L'acetoclastica rimuove gli acidi all'interno dei prodotti finali, anch'essi prodotti inibenti che devono essere degradati completamente.

2.2.2 Proprietà

Derivando dalla degradazione di un substrato che ha origine svariate, il biogas è una miscela di vari composti in percentuali variabili da caso a caso, che dipendono essenzialmente dalle condizioni ambientali nelle quali la materia prima considerata è depositata, quali ad esempio umidità, temperatura ecc, e da quelle che sono le caratteristiche effettive, quindi pezzatura, contenuto di determinate sostanze, umidità ecc..

In Tab 2.1 sono riportati i principali componenti del biogas [5].

Tab 2.1 Composizione media Biogas

Componenti Gassose	Range
Metano	35 – 60 %
Anidride carbonica	35 – 55 %
Ossigeno	0 – 2.5%
Azoto	0 – 20%
Idrogeno	0 – 1%
Acqua	1– 10%

La variazione di uno o più componenti all'interno della miscela finale può portare a proprietà e comportamenti del biogas prodotto variabili.

2.2.2.1 Temperatura

La temperatura del biogas può essere considerata in prima analisi pari a circa 40°, ovvero la temperatura media che si ha durante il processo di fermentazione anaerobica, anche se, però, può risultare influenzata dalla temperatura e dall'ambiente circostante.

Non vengono generalmente effettuate valutazioni durante la vita del digestore ma in fase preliminare in quanto la temperatura influenza sia la densità che la pressione del gas; quindi, modifiche del volume possono causare problemi sia alla copertura che all'impianto di estrazione utilizzato per rimuovere il biogas.

2.2.3 Impatto ambientale

A livello di impatti ambientali, oltre alle perturbazioni che si possono avere sulla vegetazione e sulle acque sotterranee, che sono influenzate dalla presenza del biogas ma derivano essenzialmente dal percolato, il biogas ha un grande impatto per quanto riguarda l'inquinamento atmosferico e il riscaldamento globale.

Come riportato dall'EPA vengono emessi dai $4 \times 10^{-4} \text{ kg/m}^2$ a $1 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ di biogas ogni giorno, contenente elevate concentrazioni di metano ed anidride carbonica; la presenza di queste sostanze può spesso risultare problematica non solo per l'ambiente ma anche per la salute umana.

Infatti, le emissioni di VOC possono aumentare il rischio di cancro nelle comunità locali e contribuiscono all'incremento del buco nell'ozono. [6]

Il biogas emesso in atmosfera, considerando le alte quantità di metano e anidride carbonica che contiene al suo interno, ha un forte effetto negativo sotto il punto di vista del riscaldamento globale.

Ricordando quindi che il metano ha un potere di riscaldamento globale più di 20 volte superiore rispetto a quello dell'anidride carbonica, l'impatto annualmente prodotto da una sorgente di biogas incontrollata, quale può essere lo stoccaggio di reflui animali in ambienti non confinati, a livello di riscaldamento globale è notevole.

Al riguardo, si stanno prendendo provvedimenti per essere in grado di ridurre le emissioni alla fonte, andando a valutare soluzioni di stoccaggio alternative, o andando ad impiegare i reflui all'interno di digestori appositamente progettati.

2.2.4 Digestori anaerobici

La degradazione di sostanze organiche può avvenire sia in presenza di aria, quindi in condizioni aerobiche, che in assenza di aria e quindi ossigeno, ovvero in condizioni anaerobiche.

Lo sviluppo di entrambi i processi occorre naturalmente, ma, andando a controllare alcune condizioni, i processi possono essere migliorati, ottenendo delle rese di produzione superiore, ovvero industrializzando una reazione che occorre in natura.

L'applicazione della digestione anaerobia a livello industriale, con la realizzazione di digestori anaerobici, ha il duplice scopo di ottenere un prodotto energeticamente valido, ovvero il biogas, che contiene un tenore di metano superiore al 50%, nonché di valorizzare il materiale finale degradato, ovvero un fango digerito stabilizzato impiegabile o in ambito agricolo o per ripristini ambientali.

Per massimizzare la produzione di biogas e realizzare un impianto ad hoc, devono essere rispettati alcuni parametri, essenzialmente legati a quello che è il substrato impiegato all'interno del processo.

Il substrato, ovvero la materia prima alimentata nel digestore, può essere definito a partire da alcuni parametri quali:

- TS: solidi totali, definiti come il quantitativo di sostanza secca in un campione, ottenuti andando ad essiccare il campione ad una temperatura di 105° per 24 ore;
- TVS: solidi totali volatili, la porzione di solidi che volatilizza per combustione a 550°. Questi rappresentano in prima approssimazione la quantità di sostanza organica presente all'interno di un campione e la differenza tra i TS e i TVS rappresenta i TFS, ovvero i solidi fissi totali;
- Contenuto di nutrienti: tra questi rientrano l'azoto totale, l'azoto ammoniacale, il fosforo ed il potassio.

Per quanto riguarda invece i parametri di gestione di un reattore:

- HRT [giorni]: tempo di residenza idraulico medio, definito come il rapporto tra il volume del reattore e la portata in alimentazione (2.1)

$$HRT = \frac{V}{Q}; \quad 2.1$$

dove V indica il volume del reattore (m^3) e Q la portata volumetrica ($m^3/giorno$).

- OLR [$kg_{substrato}/m^3_{reattore}giorno$]: Carico organico volumetrico, definito come la quantità di substrato entrante nel reattore riferito all'unità di volume del reattore stesso (2.2).

$$OLR = \frac{Q \cdot S}{V} \quad 2.2$$

dove S indica la concentrazione di substrato nella portata influente.

- SGP [$m^3biogas/kg_{substrato}alimentato$]: questo parametro dipende strettamente alla biodegradabilità del substrato alimentano piuttosto che dalle proprietà del processo stesso, anche se viene utilizzato per avere una prima stima di quelle che sono le possibili rese di un impianto, in fase progettuale.

I parametri indicati sono quelli che vengono considerati nelle prime fasi progettuali di un impianto, e sono strettamente correlati alle proprietà del substrato alimentato, in quanto in funzione di questi dipendono quelle che saranno le dimensioni e le proprietà dell'impianto.

Oltre alle valutazioni sul dimensionamento, bisogna tenere in considerazione i parametri di gestione, ovvero le condizioni che si vengono a sviluppare all'interno del reattore durante lo sviluppo della reazione, ed in relazione a queste applicare il sistema di trattamento migliore.

2.2.4.1 Tipi di reattori

In funzione dei parametri valutati in fase progettuali e su quelle che sono le caratteristiche dei substrati alimentabili nel reattore, si possono distinguere tre tipologie di reazioni:

- WET: in una configurazione wet, il tenore di acqua all'interno del reattore viene valutata in funzione di quelli che sono i solidi totali presenti (TS). Per questo tipo di reattore si ha un tenuto di solidi totali che deve essere inferiore a 10% in massa.
- SEMI-DRY: il tenore di solidi all'interno del reattore deve essere compreso tra il 15% e il 20%.
- DRY: la percentuale di solidi totali deve essere superiore al 20%.

- In relazione al tipo di reazione sviluppata dipendono i vari parametri di dimensionamento considerati precedentemente.

Per quanto riguarda invece il processo effettivo, questo può essenzialmente essere suddiviso in due tipologie: reattori continui e reattori discontinui.

Nei reattori continui l'impianto è alimentato in modo continuo o semi continuo per il tempo di permanenza del substrato all'interno del reattore pari al tempo di residenza idraulico (HRT).

Questa configurazione può a sua volta essere suddivisa in due classi: processi continui senza ricircolo e processi continui con ricircolo; nei processi con ricircolo una percentuale del materiale digerito viene reintrodotta nuovamente all'interno del digestore, con lo scopo di completare la digestione per quei substrati con un elevato contenuto di sostanza secca, difficilmente degradabile in un solo ciclo di trattamento

Nei reattori discontinui invece il substrato viene alimentato in una singola fase, rimane nel digestore per un tempo tale che tutta la sostanza organica venga degradata e successivamente il digestato prodotto viene rimosso dal digestore. Una volta svuotato il reattore questo viene nuovamente caricato con substrato "fresco" che viene trattato in maniera analoga a quanto spiegato precedentemente.

Tra le varie configurazioni, a livello industriale, vista la natura dei substrati attualmente vantaggiosi sotto un punto di vista energetico ed economico, i reattori continui completamente miscelati sono quelli più impiegati, all'interno dei quali, il materiale viene alimentato e rimosso con la stessa portata in continuo.

2.2.4.2 Gestione del digestore anaerobico

Il digestore anaerobico, dopo la sua realizzazione e messa in opera, richiede alcune accortezze al fine di garantire un regolare funzionamento dell'impianto e la produzione costante di biogas con buone caratteristiche.

I punti chiave da considerare, quando si vuole ottenere una resa ottimale in termini di biogas prodotto, sono essenzialmente:

- La temperatura all'interno dell'impianto, in relazione al tipo di reazione da sviluppare;
- Gli effluenti devono poter essere caricati e il digestato scaricato;

- Il biogas prodotto deve essere correttamente collezionato e trattato in impianti di pulizia, per la rimozione dei vari componenti, e l'ottenimento di una percentuale di metano nella miscela idonea.

Per il raggiungimento dei suddetti obiettivi, sono richiesti alcuni accorgimenti specifici in fase progettuale, che riguardano l'idraulica del sistema e lo sviluppo della flora batterica in relazione alla cinetica di degradazione che si viene a sviluppare in impianto.

Il parametro principale all'interno del reattore, che va monitorato in maniera costante, è la temperatura, in quanto lo sviluppo della reazione è fortemente temperatura dipendente. Il range di temperatura ottimale è tra i 30-38°C, in condizioni mesofile, o tra 44-57°C in condizioni termofile.[7]

La cinetica della reazione è associata alla temperatura, quindi una temperatura crescente genera un incremento nella velocità di reazione; va però considerato che, all'aumentare della temperatura la reazione diventa più instabile, con la necessità di dover introdurre quantità sempre maggiori di calore dall'esterno.

Un altro parametro chiave da tenere in considerazione è il pH; in condizioni ottimali il valore deve essere prossimo a 7, con un range di variabilità tra i 6 e gli 8.

Nelle prime fasi del processo, nelle quali si ha la produzione di grassi acidi, il pH tende a diminuire, ma l'annessa produzione di CO₂, che è solubile in acqua, forma ioni HCO₃, che tendono a bilanciare il pH, rendendo la reazione nel complesso bilanciata in termini di pH. Un incremento però nel pH, porta ad un'inibizione della reazione, con un biogas contenente principalmente anidride carbonica.

Sotto un punto di vista fisico invece, all'interno del reattore il materiale deve essere correttamente miscelato, al fine di ottenere condizioni omogenee sia a livello di substrato, per evitare la sedimentazione della componente solida, che per quanto riguarda la temperatura. Esistono in sede industriale essenzialmente due tecniche che possono essere utilizzate per il miscelamento del substrato nel digestore, un mixing di tipo meccanico attraverso l'utilizzo, ad esempio, di pale o strumenti simili, o attraverso il ricircolo del biogas prodotto.

L'industrializzazione del processo ha come scopo principale, oltre che sicuramente a ridurre il quantitativo di rifiuti mandati a discarica, il rientro economico per il gestore dell'impianto.

I costi principali sono associati al costo delle materie prime per la realizzazione delle strutture, i costi di manutenzione ordinaria e straordinaria, i costi per l'acquisizione delle materie prime, ove necessario, da utilizzare come substrato per il processo ed infine i costi associati agli impianti utilizzati per la pulizia del biogas e per il cogeneratore utilizzato per la produzione di energia elettrica.

Attualmente, a livello nazionale, con il nuovo PNRR, sono stati introdotti nuovi incentivi con lo scopo di favorire la realizzazione di impianti, e l'uso di biometano come fonte di energia rinnovabile.

Sono stati stanziati fondi per un totale di circa 1.92 miliardi di euro, con l'obiettivo di migliorare di 2.5 miliardi di metri cubi la produzione di biometano, che permetterebbe la riduzione di circa l'80 per cento dell'uso di gas ad effetto serra.

Sono previste più linee di intervento:

- Convertire gli impianti già insediati nel territorio a impianti per la produzione di biometano;
- Sostenere economicamente la realizzazione di nuovi impianti;
- Diffondere pratiche ecologiche nella fase di produzione del biogas, riducendo l'uso di fertilizzanti sintetici e aumentando l'approvvigionamento di materia organica nel territorio.
- Questi obiettivi hanno come scadenza giugno 2026, con i primi target da raggiungere entro dicembre 2023. [8]

2.2.5 Perdite di metano nei digestori anaerobici

Considerando lo scopo primario della realizzazione di un digestore anaerobico, ovvero la produzione di biogas, la presenza di perdite all'interno dell'impianto è da evitare, non solo per quello che è l'impatto del gas una volta rilasciato in atmosfera, ma anche per le perdite economiche che si hanno, in quanto viene persa una porzione di prodotto che potrebbe essere successivamente utilizzato/venduto.

All'interno di un impianto di digestione anaerobica le perdite possono essere associate a diverse aree, partendo dal punto nel quale viene stoccato il materiale da alimentare nei digestori fino ad arrivare all'impianto di upgrading.

Essere in grado di quantificare le perdite risulta di fondamentale importanza, poiché queste possono derivare da svariate componenti di un impianto e da ognuna di queste il rilascio di biogas può essere più o meno maggiore.

Da alcuni studi infatti è emerso come, in linea generale, le perdite di metano che si vengono a sviluppare all'interno di un impianto sono dell'ordine del 0.05%, per singola perdita, sul totale prodotto, ma con dei picchi che possono arrivare fino al 5% [9], con quindi, in funzione del quantitativo perso, incrementi più o meno significativi della concentrazione che si misura in impianto; infatti le perdite per singolo segmento dell'impianto sono state ottenute andando in primo luogo a valutare la concentrazione di metano con l'utilizzo di FTIR e TDLAS e successivamente, andando ad applicare metodi di inversione, è stata calcolata l'effettivo rilascio di metano.

Pertanto, essere in grado di costruire una mappa all'interno della quale venga riportata la concentrazione del gas target è il primo punto dal quale partire per poter svolgere poi successive analisi con svariati obiettivi finali.

Di recente sono state investigate le perdite di metano da impianti di digestione anaerobica nei quali vengono alimentati reflui zootecnici [10], ed è emerso che le maggiori perdite di biogas si vengono a sviluppare all'interno di valvole nelle quali le pressioni non sono correttamente controllate.

In particolare [11], si è valutato che le perdite di metano all'interno di un impianto (andando ad escludere le fasi finali di gestione del biogas prodotto, cioè l'upgrading o la cogenerazione) possono essere assunte pari all'1% del totale del biogas prodotto.

Andando ad effettuare un'analisi qualitativa sulle aree ritenibili critiche dell'impianto emerge che [9]:

- Stoccaggio del substrato e alimentazione: si vengono a generare perdite legate a stoccaggi a cielo aperto, operazioni di mixing dei vari substrati ed eventuali perdite all'interno dei sistemi di movimentazione del substrato in alimentazione;

- Digestori: perdite generali (tubazioni, sfoghi ecc), variazioni di pressioni e di portate all'interno di valvole, diffusione del biogas prodotto attraverso la membrana di stoccaggio;
- Stoccaggio del digestato prodotto; stoccaggio all'aperto con la perdita di gas associata a residui presenti in seguito alla digestione non completa, operazioni di separazione, denitrificazione nella crosta del cumulo;
- Utilizzo del biogas: perdite nelle tubazioni o nelle valvole in seguito a variazioni di pressione o di portata, perdite all'interno del tank per lo stoccaggio di biogas a causa del sistema di ventilazione.

Ad oggi però, vista la svariata natura delle perdite che si possono generare all'interno di un impianto di biogas, non esiste una metodologia verificata utilizzata per andare a valutare le fuoriuscite in maniera corretta e completa, ma, per l'ottenimento di risultati quanto più attendibili e ottimali, è necessario un continuo monitoraggio e una manutenzione di quelli che sono i punti che vengono valutati più critici e problematici e, dove possibile andare ad applicare le migliori precauzioni per ridurre al minimo o eliminare addirittura le perdite di biogas.

In linea di massima, vista la forte variabilità che si viene a sviluppare quando si vuole valutare la perdita di biogas da un impianto di digestione anaerobica, possono comunque essere individuate quelle che sono le aree più nevralgiche in un impianto: lo stoccaggio a cielo aperto di prodotti in alimentazione o del digestato finale, la presenza di un cogeneratore e le valvole di pressione.

Inoltre, essere in grado di dare una stima media che sia valida per tutti gli impianti è molto difficile. Prima di tutto, i risultati che si ottengono dipendono dal modo nel quale il campionamento viene eseguito, ed inoltre ogni impianto risente delle condizioni al contorno che si vengono a sviluppare, rendendo molto difficile la stima di un valore medio che risulti essere descrittivo per più configurazioni.

2.2.6 Biogas da allevamenti intensivi

I reflui zootecnici stanno trovando sempre più applicazione per la produzione di biogas all'interno di digestori appositamente realizzati. In relazione al tipo di allevamento che ha portato alla formazione del refluo, si possono delineare i macronutrienti e le caratteristiche che si devono tenere in considerazione per la realizzazione di un impianto ottimale.

Nel presente lavoro di tesi si è cercato di andare a valutare la produzione di biogas a partire dal refluo scaricato in maniera provvisoria dopo la sua produzione, andando a valutare le concentrazioni di metano e anidride carbonica, per valutare l'impatto a livello ambientale di un deposito temporaneo.

In generale le biomasse provenienti dal comparto agricolo possono essere estremamente differenti tra di loro, anche se si vanno a considerare deiezioni zootecniche generate da allevamenti di diversi animali.

Per quanto riguarda gli effluenti zootecnici, secondo il D.lgs. 11 maggio 1999, n. 152 e successive modifiche ed integrazioni, per effluente di allevamento si intendono "le deiezioni del bestiame o una miscela di lettiera e di deiezione di bestiame, anche sotto forma di prodotto trasformato".

All'interno di allevamenti di bovini, suini e avicoli l'effluente prodotto può avere una diversa composizione in funzione del regime alimentare della specie, lo stato fisiologico dell'animale ecc.; il materiale così prodotto viene distinto in palabile (letame) o non palabile (liquame).

In Tab. 2.1 il contenuto di solidi totali, solidi volatili e il rendimento in biogas di effluenti zootecnici provenienti da diversi allevamenti.

In Italia nel 2019 erano presenti circa 1300 impianti per una potenza installata di 1000 MWe; nel 2013 l'energia elettrica prodotta dal settore biogas da digestione anaerobica copriva il 10% circa di quella totale da fonti rinnovabili.

Oltre al vantaggio ambientale associato alla riduzione di rifiuti prodotti e la valorizzazione di un materiale di scarto, l'utilizzo di effluenti zootecnici all'interno della filiera di digestione anaerobica risulta vantaggioso anche per i produttori iniziali del rifiuto in quanto i materiali finali derivanti dalla digestione sono biogas, e digestato un prodotto utilizzabile come fertilizzante o altri usi agronomi.

Tab. 2.1 Rendimento in biogas di diversi substrati organici (A. Pavidi 2005)

Tipo di materiale	Contenuto di TS	SV (%TS)	Resa di biogas (m³/sostanza organica)
Liquame bovino	6-11	68-85	200-260
Letame bovino	11-25	65-85	200-230
Liquame suino	2.2-9.7	60-85	260-450
Letame suino	20-25	75-90	450
Liquame avicolo	10-29	75-77	200-400
Letame avicolo	32,0-32,5	70-80	400
Letame ovino	25-30	80	240-500
Letame equino	28	75	200-400

Per favorire lo sviluppo di impianti atti alla produzione di biogas a partire da reflui di natura alimentare o agronomica, è stato emesso un Decreto-legge il 5 agosto 2022, nel quale vengono imposti gli obiettivi da raggiungere, in conformità con il piano Europeo *REPowerEU* che ha come scopo il raggiungimento di una produzione di biometano pari a 35 miliardi di metri cubi entro il 2030.

Attualmente l'Italia a livello globale è terza nel settore, dietro a Cina e Germania, con un sempre maggiore interesse nella realizzazione di impianti e l'incremento di energia prodotta, grazie ad incentivi e opportunità disponibili sul mercato. [12]

Limitatamente agli impianti che impiegano reflui zootecnici trasformati in biogas, attualmente in Italia, con i dati più recenti al 2018, sono presenti 615 impianti con una potenza installata di 238'469 KW, ovvero il 16.5% del totale di quella prodotta da impianti di digestione anaerobica.

Tra le varie tipologie di allevamento attualmente presenti in Italia, quelle che presentano un maggiore interesse sotto il punto di vista del recupero energetico, a partire dalle deiezioni, sono quelle bovine, suine ed avicunicole.

Vista la dieta ed il regime al quale sono sottoposti gli animali in allevamento le caratteristiche chimiche e fisiche degli effluenti prodotti risultano essere

facilmente implementabili all'interno di digestori anaerobici, senza la necessità di utilizzare ulteriori materiali.

Di seguito verranno illustrate le caratteristiche chimico fisiche delle biomasse sopracitate, valutate successivamente anche con prove e misurazioni in campo.

2.2.6.1 Bovini

La produzione di biogas, a partire da reflui bovini, risulta essere molto vantaggiosa vista la particolare composizione che presenta il refluo prodotto; infatti, la microbiologia presente nel digestore è molto simile a quella che si viene a sviluppare negli animali, potendo quindi comparare il refluo prodotto al digestato in uscita da un impianto e avendo così una materia prima da inoculare nel digestore con tutta la flora batterica necessaria per sviluppare un processo corretto ed equilibrato.[13]

In considerazione di questa particolarità nel refluo, il materiale digerito nell'impianto, può essere nuovamente utilizzato all'interno dell'azienda con le stesse caratteristiche e proprietà iniziali del materiale; pertanto, si ha un duplice vantaggio in quanto il materiale può essere stoccato all'interno della stessa area nella quale verrebbe stoccato se non trattato in un digestore, ed inoltre si ha un materiale stabilizzato e digerito che non produce, o comunque produce in maniera ridotta, biogas con una forte riduzione degli odori.

La produzione specifica per tonnellata di solidi volatili varia tra i 300 m³ e i 450 m³, con un tenore di metano tra il 55% e il 60%. Considerando una vacca da latte del peso vivo medio di 500 kg, dal liquame prodotto da essa si possono ottenere mediamente 0.750 m³ di metano al giorno.[14]

Facendo riferimento a studi condotti dal CRPA (Centro Ricerche Produzioni Animali), in Tab. 2.2 vengono riportate le caratteristiche medie delle deiezioni bovine, con valori variabili in relazioni al contenuto di solidi totali e di conseguenza il tenore di acqua.

A livello nazionale, lo sviluppo del settore è principalmente associato ad aziende presenti al nord Italia, con una percentuale superiore al 70% di capi.[14]

Tab. 2.2 Caratteristiche chimiche delle deiezioni Bovine

Proprietà	Unità di misura	Valore
pH	Unità pH	7.5-7.7
Solidi Totali (TS)	%	5.7-10 (liquame) 12-15 (liquiletame) >20 (letame)
Solidi Volatili	%TS	64-82
Azoto Totale (NTK)	%TS	2.8-6.6
Azoto ammoniacale (N-NH ₄)	%NTK	50
Fosforo-P	%TS	0.8
Potassio-K	%TS	5.1

2.2.6.2 Suini

A differenza delle deiezioni di natura bovina, per quanto riguarda quelle suine queste risultano essere di composizione fortemente variabile, con tenori di acqua spesso molto elevati; questa caratteristica fa sì che la gestione del materiale all'interno dell'azienda detentrica risulti essere problematico, viste le difficoltà nello stoccaggio, nel trasporto e nella distribuzione.

La problematica principale quindi nella gestione del refluo è essenzialmente legata all'ispessimento del materiale, con l'obiettivo di ridurre il tenore d'acqua contenuto al suo interno.

Questa caratteristica rende anche problematica la gestione e l'utilizzo del materiale all'interno di impianti in quanto, se il materiale viene precedentemente trattato, con stoccaggi intermedi, la resa in biogas risulta essere inferiore rispetto a quella nominale che si potrebbe raggiungere con un prodotto "fresco".

Come per i reflui di natura bovina anche per le deiezioni suine il trattamento in digestori porta alla produzione di un materiale ancora valido, ovvero il digestato che però non presenta più le caratteristiche maleodoranti tipiche dei reflui suinicole.

In Tab. 2.3 vengono riportate le caratteristiche delle deiezioni suinicole.
La resa in biogas specifica varia tra i 450 e i 550 m³/tSV.

Tab. 2.3 Caratteristiche chimiche delle deiezioni suine.

Proprietà	Unità di misura	Valore
pH	Unità pH	7.0-7.5
Solidi Totali (TS)	%	2.8-6
Solidi Volatili	%TS	63-77
Azoto Totale (NTK)	%TS	6.3-9.7
Azoto ammoniacale (N-NH ₄)	%NTK	60
Fosforo-P	%TS	2.4
Potassio-K	%TS	4.6

2.2.6.3 Avicunicoli

Le deiezioni di natura avicola prendono comunemente il nome di *pollina* e risultano essere palabili, ovvero con un contenuto di solidi totali superiore al 20%.

L'aumento della richiesta di prodotti di natura avicunicola ha portato con sé un incremento della produzione di reflui di questa natura: tale prodotto è uno dei migliori fertilizzanti esistenti, ma un uso eccessivo sui suoli può portare ad uno sversamento di fosforo anche nelle acque limitrofe con annesse problematiche associate.

La pollina, a differenza di altri reflui impiegati all'interno della digestione anaerobica, risulta essere un materiale eterogeno, essendo composto da diverse componenti quali ad esempio letame, mangime di scarto, piume ecc.

La varietà nel contenuto di determinate sostanze, quali ad esempio solidi totali, dipendono dal contenuto variabile di lettiera: infatti la lettiera, a differenza delle deiezioni, presenta una concentrazione molto superiore di solidi, ma comunque ha un buon contenuto di sostanze impiegabili all'interno della digestione anaerobica, rendendo fortemente vantaggioso l'utilizzo di questo prodotto come materia prima all'interno di digestori anaerobici.

In Tab. 2.4 vengono riportate le concentrazioni dei vari nutrienti presenti all'interno di un refluo di natura avicunicola. [15]

Tab. 2.4 Caratteristiche chimiche delle deiezioni Avicunicole

Proprietà	Unità di misura	Valore
pH	Unità pH	6.0-7.5
Solidi Totali (TS)	%	35-77*
Azoto Totale (NTK)	%TS	4.2
Azoto ammoniacale (N-NH ₄)	%TS	0.12
Fosforo-P	%TS	6.03
Potassio-K	%TS	6.09

(*) l'ampio range di variazione nel contenuto in acqua, come spiegato precedentemente, dipende dal contenuto di lettiera all'interno del refluo considerato. Possono essere ottenute delle percentuali di solidi totali inferiori andando ad aggiungere al refluo un quantitativo di acqua variabile, che non va ad intaccare il buon funzionamento di un impianto in fase esecutiva.

2.2.7 Rilascio di biogas da cumuli di effluenti zootecnici

Come riportato da ISPRA, il settore agricoltura rappresenta circa il 7% delle emissioni nazionali di gas serra, è su questa percentuale l'impatto della categoria animale è pari a circa l'80%, se si tiene conto di tutta la catena trofica.

Se si considera invece la tipologia di gas rilasciati, più del 60% (dati ISPRA) risulta essere metano.

In Fig. 2.3 viene riportata una stima sul contributo per singola categoria animale.

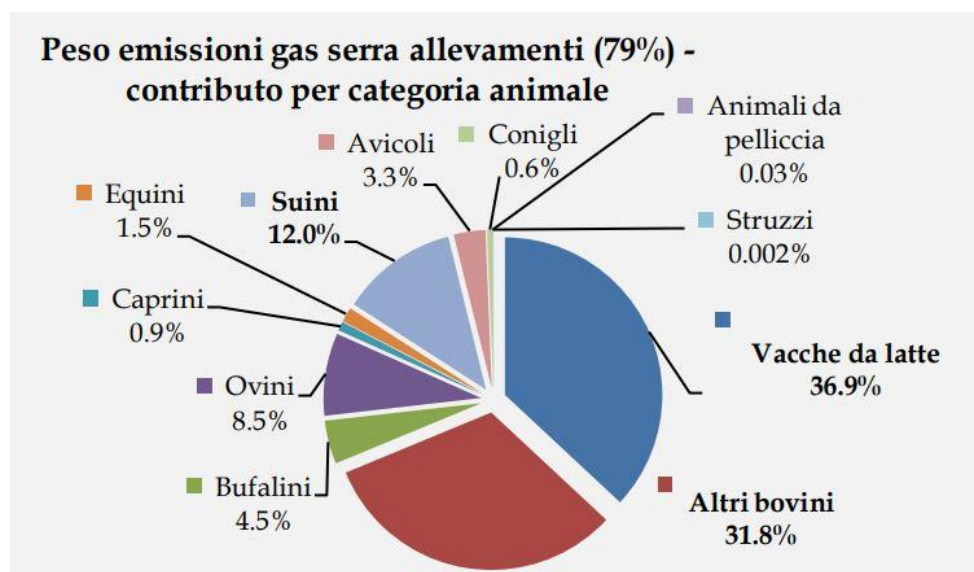


Fig. 2.3 Contributo per categoria animale sull'emissioni di gas serra da agricoltura

Per quanto riguarda la sola componente connessa alla gestione delle deiezioni zootecniche, si è registrato un calo in termini di GHG rilasciati, passando da circa 6765 Gg CO₂eq emessi nel 1990 a 5670 Gg CO₂eq nel 2018.

A livello globale, invece, è stato stimato che il settore è responsabile per il 15% sulle emissioni di GHG di natura antropica, con una componente del 5% di metano proveniente dallo stoccaggio di effluenti zootecnici.[16]

Quantificare l'effluente che viene prodotto per singola categoria e fornendo una stima su quelle che sono le caratteristiche del refluo, attraverso stime sul modo in cui i capi vengono alimentati, come vengono gestite le deiezioni e tutti i parametri di gestione, risulta essere fondamentale per valutare l'impatto che questo prodotto ha sull'ambiente e come, se correttamente gestito ed implementato all'interno di digestori anaerobici, si abbia una netta riduzione del contributo in termini di GHG emessi. [17]

Lo stoccaggio di effluenti zootecnici, oltre che svantaggioso in termini di rilasci di GHG, con conseguenti incrementi nelle concentrazioni in prossimità dell'area, risulta essere sconsigliato anche se si vuole utilizzare il prodotto all'interno di una successiva digestione anaerobica; infatti, è stato valutato che lo stoccaggio porta alla degradazione di componenti utili alla digestione anaerobica, con una riduzione di quello che è il potenziale di biogas producibile a partire dal refluo, indipendentemente da quelle che sono le condizioni di stoccaggio. [16]

3 Metodologie di misura dei GHG

3.1 Tecniche di misura delle concentrazioni di gas

Il monitoraggio di gas in atmosfera, siano essi inquinanti o meno, ricopre un ruolo importante e richiede tecniche specifiche e all'avanguardia per essere in grado di riscontrare variazioni di concentrazioni molto basse al fine di garantire risultati chiari e che siano quanto più rappresentativi, vista la continua variazione dei suddetti gas e la peculiarità con la quale questi producono i loro effetti.

Gli obiettivi possono essere raggiunti solamente attraverso l'utilizzo di strumenti di misura che siano caratterizzati da elevata sensibilità (ovvero arrivare a misurare concentrazioni nell'ordine dei ppb) e selettività (ogni strumento deve essere in grado di distinguere diverse specie presenti all'interno di miscele composte da più elementi).

Ad oggi sono disponibili sul mercato svariate strumentazioni in grado di ottenere gli obiettivi sopracitati, che si basano su tecniche di rivelazione differente: tra queste possiamo distinguere due classi: le tecniche non spettroscopiche e le tecniche spettroscopiche [18].

La scelta di selezionare la tecnica adeguata a monitorare un campione gassoso dipende da diversi fattori, come ad esempio la sostanza che si vuole analizzare o la necessità di dover svolgere misurazioni direttamente in campo.

Di seguito sono descritte alcune di queste tecniche, le più diffuse ed utilizzate, con i relativi vantaggi e svantaggi.

3.1.1 Tecniche non spettroscopiche

Una delle metodologie non spettroscopiche che permette di effettuare misurazioni dirette in atmosfera, fortemente sviluppata, è quella basata sulla ionizzazione; si possono distinguere due categorie principali di strumenti che sfruttano la suddetta tecnica, ovvero la fotoionizzazione (PID) e la ionizzazione a fiamma (FID).

La tecnica si basa principalmente sulla produzione di ioni a partire dagli atomi di carbonio presenti nel campione, in seguito all'interazione che questi hanno

con la sorgente energetica, che può essere una fiamma ad idrogeno (FID) (Fig. 3.1) o una sorgente ultravioletta (PID).

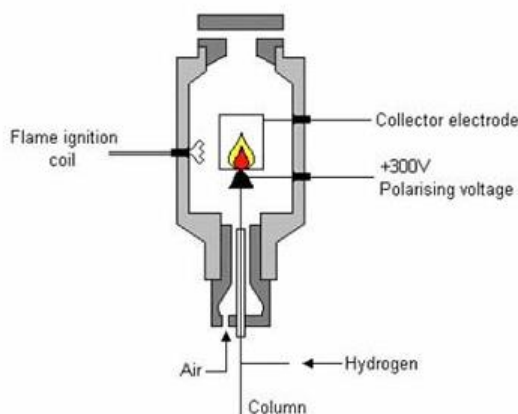


Fig. 3.1 Schema di un rilevatore FID

La presenza di determinate sostanze, e l'annessa concentrazione, viene ottenuta mediante un elettrodo presente all'interno dello strumento, che assorbe gli ioni generati e produce una corrente, proporzionale proprio al quantitativo di ioni.

Un PID è composto generalmente da una camera, nella quale viene introdotto il campione gassoso, una lampada UV, ovvero la sorgente di energia, che deve essere sufficiente per ionizzare i composti organici o inorganici ricercati, un elettrodo, un amplificatore ed un rilevatore. [19]

Entrambe le tecniche sono poco selettive ma risultano essere molto sensibili.

Ampiamente diffuse sono anche le tecniche basate sulla gas cromatografia.[20]

In Fig. 3.2 viene riportato un gascromatografo, lo strumento all'interno del quale viene analizzato il campione in esame con la tecnica della cromatografia.



Fig. 3.2 Gascromatografo

La cromatografica è una tecnica basata sulla separazione dei componenti una miscela di gas su due fasi, una mobile, che contiene il campione da analizzare, ed una fissa, nella quale fluisce la prima. La fase mobile può essere rappresentata da un gas carrier inerte (N_2 o He), mentre quella stazionaria può essere o un solido (cromatografia gas-solido) o un liquido con bassa tensione di vapore adsorbito su un mezzo poroso (cromatografia gas-liquido).

La fase fissa è contenuta all'interno di una colonna; le fasi principali dell'analisi possono essere essenzialmente distinte in due operazioni principali: nella prima fase viene fatto fluire il campione all'interno del mezzo fisso attraverso l'utilizzo del gas carrier, con la ripartizione dei componenti presenti tra il mezzo fisso e quello mobile, in relazione alle proprietà chimiche e fisiche dei due mezzi, con il raggiungimento dell'equilibrio a partire dal punto di iniezione, fino a raggiungere l'equilibrio completo su tutta la colonna.

È importante notare come la tecnica si basi sulla vaporizzazione dei componenti della miscela da analizzare, ad una temperatura massima non superiore ai 300° .

I componenti così separati vengono successivamente analizzati da un rilevatore, che fornisce un cromatogramma, nel quale i vari picchi indicano un composto, mentre l'altezza indica la sua concentrazione.

Tra le varie tecniche non spettroscopiche, la cromatografia è la più selettiva e sensibile; risulta però inadatta per effettuare misurazioni in situ in quanto i risultati non possono essere ottenuti in tempo reale ed inoltre, al raggiungimento della saturazione della colonna questa non può più essere usata.

La chemiluminescenza consiste nell'emissione di luce nel visibile da parte di composti in seguito a reazioni chimiche che portano al rilascio di elettroni dopo il ritorno delle molecole allo stato fondamentale, dopo un'eccitazione generata dalla sorgente. La concentrazione delle sostanze presenti è proporzionale al quantitativo di luce emessa.

La tecnica è selettiva e sensibile e viene utilizzata normalmente per determinare la concentrazione di ozono (O_3) o di ossidi di azoto (NO_x). [18]

La cattura elettronica si basa sulla cattura di elettroni da parte della miscela gassosa; la miscela viene investita da un fascio di elettroni e la riduzione della corrente dipende dal numero e dalle caratteristiche dei gas presenti nel campione. Questa tecnica è caratterizzata da un limitato intervallo dinamico e necessità di operazioni preliminari per evitare la presenza di vapore d'acqua nella miscela.

3.1.2 Tecniche spettroscopiche

Le tecniche spettroscopiche nascono dalla necessità di riuscire a monitorare miscele multicomponenti in maniera dettagliata, precisa e con risultati riscontrabili in tempistiche non eccessivamente lunghe.

La spettroscopia si basa sullo studio dell'interazione tra radiazioni elettromagnetiche (luce) e materia, ed è utilizzata in svariati settori scientifici, sia con tecniche ben sviluppate che per la ricerca.

Il fenomeno è basato sull'assorbimento o emissione di energia in seguito a transizioni tra i livelli energetici degli elettroni, in termini di vibrazioni di legami, di rotazioni molecolari e di transizioni di spin nucleari o elettronici di atomi e molecole.

Queste variazioni vengono prodotte in modo controllato con l'utilizzo di strumentazioni specifiche, quali ad esempio spettroscopi, spettrofotometri e sorgenti di radiazioni elettromagnetiche.

Le radiazioni elettromagnetiche possiedono una doppia natura: in alcuni fenomeni si comporta come un'onda, con oscillazioni di un campo elettrico ed un campo magnetico all'interno di due piani perpendicolari, mentre in altri casi si comporta come un fascio di particelle, ovvero i fotoni.

L'energia trasportata da questa radiazione è pari a (3.1);

$$E = h \cdot \nu \quad 3.1$$

dove h indica la costante di Planck (6.626×10^{-34} Js) mentre ν indica la frequenza.

Quando una radiazione interagisce con la materia, il numero di fotoni che lo attraversa risulta essere inferiore al numero di fotoni iniziali: una porzione di essi risulta essere *assorbita*.

Il comportamento di un generico campione di riferimento in relazione all'interazione con una radiazione elettromagnetica viene misurato dal suo spettro di assorbimento, ovvero un grafico nel quale viene riportato, in relazione alla lunghezza d'onda o del suo reciproco (il numero d'onda), l'assorbimento del suddetto campione.

In Fig. 3.3 è riportato lo spettro di assorbimento di ammoniaca, monossido e biossido di carbonio, metano ed acqua nello spettro dell'infrarosso.

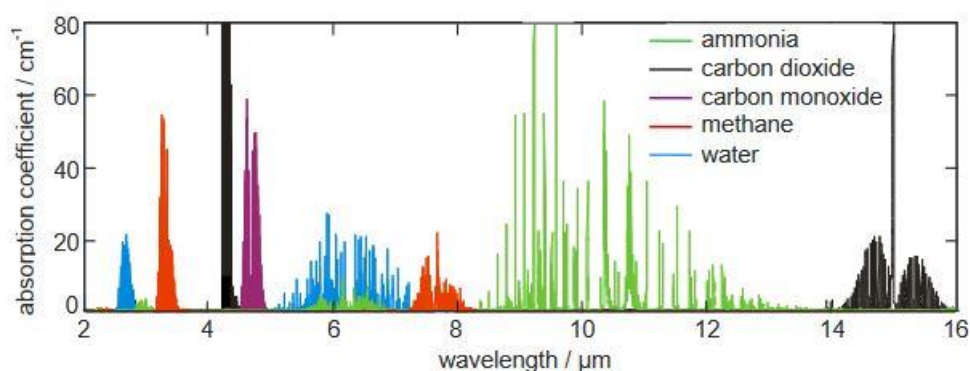


Fig. 3.3 Spettro di assorbimento di cinque gas nell'infrarosso.

Noti quindi gli spettri di assorbimento dei gas che si vogliono analizzare, generando all'interno di specifici strumenti radiazioni a determinate lunghezze d'onda in maniera controllata, è possibile andare a calcolare l'assorbimento del campione selezionato.

Attraverso l'utilizzo di spettrometri, spettroscopi e spettrofotometri, la radiazione generata viene misurata prima e dopo il passaggio attraverso il campione.

Si fa quindi riferimento a valori misurati di assorbanza (A) o trasmittanza (T), che risultano essere legati dall'equazione (3.2).

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad 3.2$$

Per essere in grado di valutare la concentrazione del gas analizzato, viene utilizzata la legge sviluppata da Lambert-Beer (3.3):

$$A = \epsilon lc \quad 3.3$$

nella quale:

- A indica l'altezza dei picchi di assorbimento;
- ϵ l'assorbidività molare;
- c la concentrazione;
- l la lunghezza del cammino che la radiazione compie nel campione.

È importante però sottolineare che l'equazione di Lambert-beer è valida solamente per valori di concentrazione non elevate, ovvero quando molecole isolate interagiscono con la radiazione; per alti valori di concentrazione la proporzionalità diretta tra assorbimento e concentrazione non risulta più valida, rendendo non attendibile la legge (3.3).

L'assorbimento di radiazioni ad opportuna frequenza da parte delle molecole gassose è il processo ottico più importante per la rivelazione di inquinanti gassosi.

Ogni gas atmosferico assorbe radiazioni a determinate lunghezze d'onde mentre risulta trasparente ad altre; pertanto, conoscere quali sono le lunghezze d'onde alle quali i gas da analizzare assorbono ha reso possibile lo sviluppo di strumenti selettivi ed in grado di misurare le concentrazioni con un grado di sensibilità molto elevato.

La maggior parte degli inquinanti gassosi e dei gas principali presenti in atmosfera assorbe radiazioni elettromagnetiche nella regione dell'infrarosso, in particolare nel medio infrarosso (MID).

Tutte le molecole possiedono dei modi normali di vibrazioni, ma non tutti sono attivi nell'infrarosso; per far sì che una vibrazione risulti attiva (cioè l'energia trasportata dalla radiazione venga effettivamente trasferita alla molecola), bisogna che il momento dipolo della molecola vari durante la vibrazione. Per questo motivo, gas biatomici quali ad esempio O_2 ed N_2 ed i gas nobili non hanno bande di assorbimento nell'infrarosso.

Di seguito verranno descritte alcune delle tecniche spettroscopiche più diffuse e sviluppate, in grado di fornire sia misurazioni accurate su miscele multicomponente, sia misurazioni selettive su singoli elementi.

3.1.2.1 FTIR

La *spettroscopia ad infrarosso a trasformata di Fourier (FTIR)* è una metodologia che consente la misurazione attraverso la generazione di un interferogramma mediante l'uso di un interferometro e la trasformazione di Fourier (FT) sull'interferogramma.

Risulta essere una delle tecniche di analisi spettroscopiche più efficienti nell'ambito del monitoraggio di componenti ed inquinanti gassosi, vista l'elevata sensibilità delle sostanze nell'area dell'infrarosso.[21]

Lo strumento è formato da alcuni elementi chiave che sono: la sorgente di radiazioni infrarosse, l'interferometro, il campione all'interno di una cella ottica, il rilevatore della radiazione uscente dalla cella e l'elaboratore finale dei dati.

La presenza dell'interferometro fa sì che tutto l'arco di frequenze e lunghezze d'onda sia ricoperto, essendo così in grado di rintracciare tutti i gas presenti.

In Fig. 3.4 è riportata una schematizzazione di un interferometro.

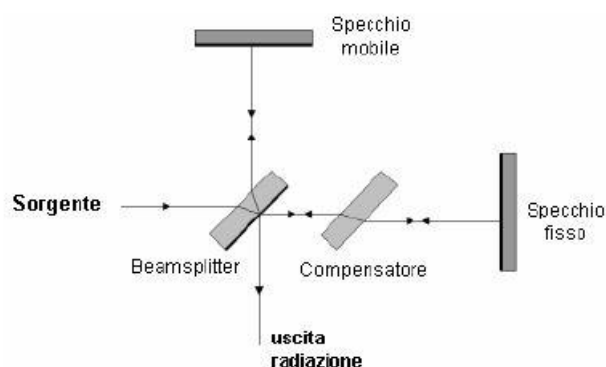


Fig. 3.4 Schematizzazione dell'interferometro di Michelson

La sorgente genera una radiazione che attraversa un *beamsplitter* posto a 45° rispetto all'inclinazione della sorgente; la luce viene quindi parzialmente riflessa e trasmessa.

La porzione riflessa colpisce lo specchio mobile mentre la porzione trasmessa colpisce lo specchio fisso.

La lastra compensatrice ha il compito di “compensare” (da cui il nome) il diverso cammino ottico della porzione di luce riflessa dal beamsplitter rispetto a quella riflessa.

La presenza di uno specchio mobile all'interno di un interferometro di Michelson fa sì che in uscita dallo strumento ci siano radiazioni con intensità variabili nel tempo, riportate all'interno dell'interferogramma incidente, che sono quelle usate come sorgente per valutare le concentrazioni di gas nel campione.

L'utilizzo della trasformata di Fourier fa sì che, partendo dagli spettri presenti nell'interferogramma, si possa risalire agli spettri di assorbimento delle sostanze presenti nel campione.

La radiazione generata passa poi all'interno di una cella ottica nella quale è posizionato il campione; la cella può essere di varia natura ma, vista la 3.3, massimizzando il percorso ottico, si ottengono valori di assorbimento maggiori quindi con una precisione nel risultato migliore.

Una cella nella quale si ha la massimizzazione del percorso compiuto dalla radiazione è una cella multipasso ove, vista la disposizione degli specchi sulla superficie e l'angolo incidente della radiazione, si massimizza il numero di riflessione e quindi il percorso ottico [22].

Una cella di questo tipo è la cella di White, con una schematizzazione riportata in Fig. 3.5.

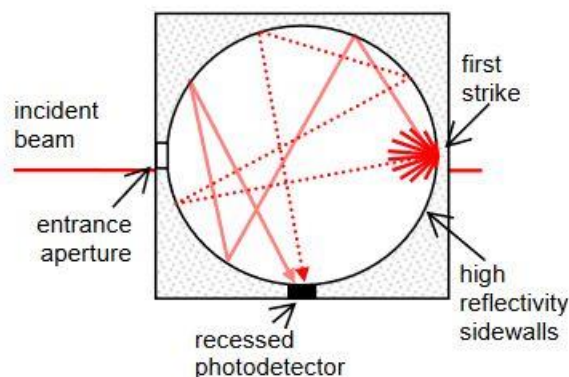


Fig. 3.5 Schema di una cella multipasso

In uscita dalla cella viene registrato un altro interferogramma che, come detto precedentemente, viene convertito in uno spettro di assorbimento attraverso la trasformata di Fourier svolta direttamente da calcolatori presenti nello strumento o esterni ad esso; e, confrontandolo con quello prodotto inizialmente dall'interferometro, restituisce l'assorbimento del campione alle varie lunghezze d'onda e, utilizzando la 3.3, si ottengono le concentrazioni dei vari componenti.

Pertanto, è importante che l'interferogramma iniziale prodotto dall'interferometro sia quanto più possibile rappresentativo della cella pulita, ovvero priva di altre tracce di gas esterne.

L'operazione appena citata prende il nome di background, ovvero di produzione di uno spettro di riferimento della cella, partendo dal quale è poi possibile analizzare lo spettro generato dall'interazione con il campione.

I vantaggi nell'utilizzo di uno FTIR, se idoneamente calibrato, rispetto ad altre tecniche spettroscopiche sono:

- Alte risoluzioni spettrali;
- Alti valori del rapporto segnale-rumore;
- Vantaggio multiplex (possibilità di registrare simultaneamente tutte le frequenze ottiche grazie all'uso dell'interferometro);
- Vantaggio Jacquinot (non sono richieste fenditure o altri dispositivi per limitare la sorgente incidente sul campione).

3.1.2.2 TDLAS

La tecnica TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) utilizza diodi laser con frequenze variabili in relazione al gas che si vuole analizzare, con strette righe di emissione nell'infrarosso, accoppiate a celle multipasso che contengono il campione da analizzare. [23]

In funzione del gas che si vuole analizzare, note le sue righe di assorbimento, viene modificata la lunghezza d'onda alla quale viene modulato il laser utilizzato dalla sorgente.

In Fig. 3.6 è riportato uno schema di uno strumento basato sul TDLAS.

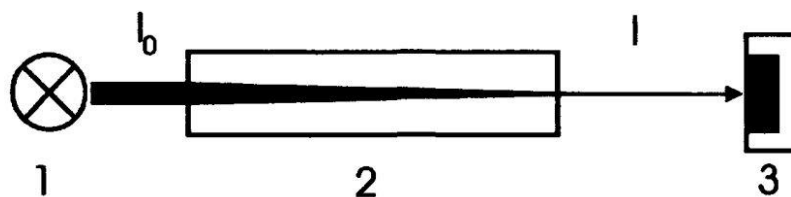


Fig. 3.6 Schema di un TDLAS

Lo strumento è formato essenzialmente da tre elementi chiave: una sorgente di radiazioni infrarosse, una cella multipasso nella quale è posizionato il campione da analizzare ed un detector finale che confronta lo spettro iniziale con quello trasmesso dal campione e fornisce i valori di assorbimento alle diverse lunghezze d'onda, necessari poi per l'applicazione della legge di Lambert-Beer e per la valutazione sulla concentrazione del gas ricercato.

I risultati di concentrazione ottenuti attraverso l'utilizzo di un TDLAS risultano essere più accurati di quelli ottenuti attraverso l'utilizzo di uno FTIR in quanto i valori misurati sono direttamente quelli associati allo spettro di trasmissione del campione.

Viceversa, risulta svantaggioso l'uso di un TDLAS in situazioni nelle quali l'obiettivo è quello di monitorare la presenza contemporanea di più inquinanti in quanto lo strumento, vista la sua configurazione, risulta essere selettivo per una sola specie.

3.2 Lo strumento utilizzato: FTIR

Lo FTIR utilizzato nel presente lavoro di tesi per lo svolgimento dei test è stato programmato e realizzato da ETG. (Fig. 3.7)



Fig. 3.7 FTIR modello 9500 ETG

In particolare, il modello è il 9500, che lavora in un range di lunghezze d'onda tra 830 cm^{-1} a 5000 cm^{-1} ; la scelta di lavorare in questo intervallo dell'infrarosso risulta essere un giusto compromesso tra la qualità dei risultati ottenibili e la quantità, associata al numero di gas teoricamente rilevabili, con risultati dai ppm fino a valori percentuali.

Lo strumento restituisce valori di concentrazione e accuratezza della misurazione in funzione della somiglianza tra gli spettri misurati e gli spettri disponibili nel database; lo strumento, attraverso l'utilizzo di un software dedicato realizzato da ETG, può essere configurato al fine di valutare la concentrazione di fino a 30 gas contemporaneamente.

ETG ha inoltre munito lo strumento di trasmettitori con i quali è possibile connettersi al tablet sul quale è installato il software per la gestione dello strumento, avendo così la possibilità di vedere in tempo reale i valori di concentrazione dei gas analizzati, gli spettri ottenuti dallo strumento ed inoltre andare a modificare alcune impostazioni, quali ad esempio la temperatura, il modo in cui vengono acquisite le misurazioni (in maniera continua o discontinua) ecc.

All'interno del modello implementato dallo strumento, vengono caricati gli spettri associati ai vari gas che si vogliono analizzare, in funzione della temperatura alla quale questi sono stati misurati e l'analizzatore, in fase operativa, va a confrontare l'assorbanza misurata a determinate lunghezze d'onda per i vari gas (ad esempio per il metano i picchi di riferimento sono valutati a 2900 cm^{-1} e 3150 cm^{-1}) ed in funzione dell'altezza del picco e della sua posizione, utilizzando l'equazione di Lambert-Beer, valuta la concentrazione del gas in esame.

Lo strumento risulta essere fortemente fruibile in quanto è possibile caricare diversi modelli, contenenti i soli gas che si vogliono analizzare, ed inoltre è possibile variare la temperatura all'interno della cella.

Non disponendo di una batteria interna, per poter essere utilizzato direttamente in campo, lo strumento necessita di una batteria portatile, da utilizzare come fonte di energia.

In particolare, in relazione alla temperatura di riferimento selezionata, la durata della batteria collegata allo strumento può essere variabile: quando si seleziona una temperatura pari a 180°C , ovvero il massimo impostabile, l'autonomia arriva fino ad un massimo di 2h/2.5h; viceversa, impostando la temperatura a valori inferiori, sufficienti comunque ad evitare che si verifichino fenomeni di condensazione del vapor d'acqua, l'autonomia dello strumento sale fino a 7 h circa.

I risultati restituiti dallo strumento, facilmente scaricabili e utilizzabili, sono i valori di concentrazione misurati in funzione del tempo di analisi, ed inoltre possono essere scaricati e analizzati gli spettri ottenuti, analizzabili o trattabili attraverso l'utilizzo del software *SpectraLAB*, realizzato da ETG.

L'utilizzo del software fa sì che:

- È possibile trattare gli spettri ottenuti, andando a modificare la scala, correggere i picchi ed altre operazioni;
- Sfruttando il database, confrontare gli spettri con quelli di altri gas, non presenti nel modello utilizzato, per valutare se durante le misurazioni fossero presenti altri gas inizialmente non considerati. (l'operazione è analoga a quella che svolge lo strumento in automatico, solamente va effettuata in maniera manuale andando a selezionare i singoli gas di interesse e valutare i picchi di interesse).

Di seguito vengono riportate le caratteristiche tecniche dell'analizzatore:

- Risoluzione 0.5 cm^{-1} ;
- Frequenza di scannerizzazione: 1 s^{-1} ;
- Signal-to noise ratio $>5000:1$;
- Sorgente luminosa: Broadband SiC, 1550 K;
- Range Spettrale: $5000\text{-}830\text{ cm}^{-1}$;
- Cella:
 - Lunghezza percorso: 5 m;
 - Volume interno: 0.2 l;
 - Temperatura: da -20°C a 180°C ;
- Consumi: 50W 50/60 Hz.

3.3 Lo strumento utilizzato: TDLAS

Il TDLAS è uno strumento per il monitoraggio in continuo di un singolo gas target, che nel presente lavoro di tesi è il metano. (Fig. 3.8)



Fig. 3.8 TDLAS

Il sistema è basato sul monitoraggio di un flusso continuo all'interno di una cella, nella quale la sorgente emette radiazioni ad una lunghezza d'onda specifica, caratteristica del gas da analizzare, che nel caso del metano risulta essere pari a 3150 cm^{-1} .

Vengono di seguito riportate le specifiche dello strumento:

- Volume della cella [ml]: 19;
- Flusso [ml/min]: 100-3000;
- Temperature [$^{\circ}\text{C}$]: $-10 - +65$;
- Consumi [W]: ≤ 1 a T_{amb} , fino a 3 in condizioni estreme;

- Range di concentrazione (*) [ppm]: 0-100;
- Frequenza [s^{-1}]: 0.5.

(*) il range di concentrazione è quello impostato in fase di calibrazione dello strumento; andando a modificare questo settaggio lo strumento può restituire valori di concentrazioni fino a valori in %.

Lo strumento risulta essere fortemente reattivo, restituendo un valore di concentrazione ogni 0.5 s, ed i risultati sono forniti come valore di concentrazione nel tempo al quale la misurazione è stata effettuata.

Il sistema ha una selettività molto elevata per il gas target, restituendo dei valori di concentrazione molto accurati e precisi.

Inoltre, visto il basso volume della cella all'interno della quale viene analizzato il campione di gas, lo strumento risulta essere fortemente maneggevole e utilizzabile in svariati contesti.

Le concentrazioni del gas analizzato possono essere visualizzate durante la prova in maniera istantanea, andando ad installare il software connesso ai trasmettitori presenti sullo strumento. (Fig. 3.9)

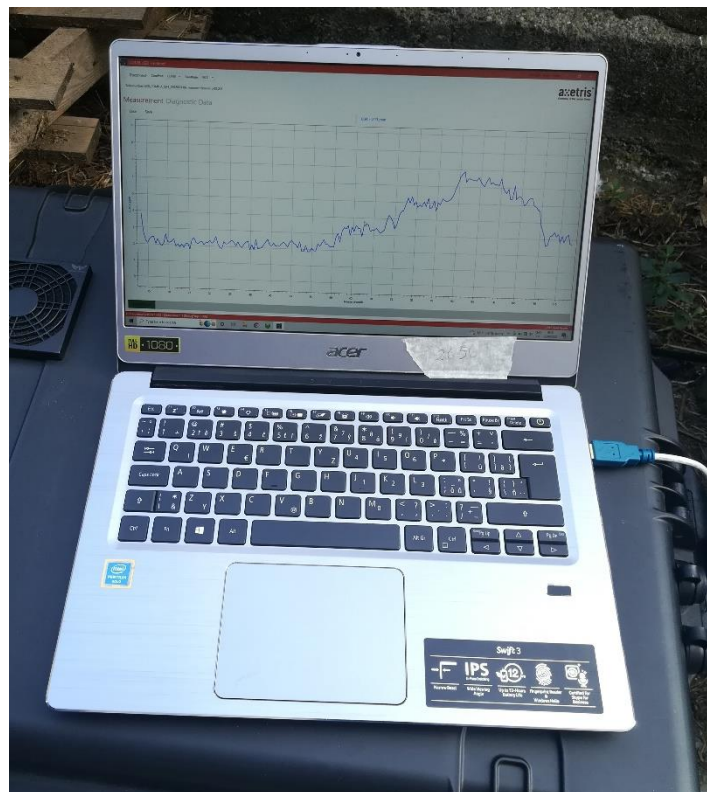


Fig. 3.9 Software TDLAS

3.4 Preparazione e calibrazione dello FTIR

In data 20/09/2022 presso ETG sono stati svolti dei test preliminari sullo FTIR con lo scopo di valutare l'efficienza dello strumento e quello di preparare lo strumento per le successive misurazioni svolte in campo.

Di seguito vengono riportate le varie operazioni eseguite, andando a descrivere le procedure adoperate e quali sono gli scopi dei singoli passaggi.

3.4.1 Background e pulizia strumento

La prima operazione svolta è stata quella di pulizia dello strumento e realizzazione di un nuovo background; lo FTIR presenta al suo interno, tra le varie componenti, una cella all'interno della quale il gas aspirato dall'esterno attraverso la pompa viene analizzato e successivamente rilasciato in atmosfera. Quando però lo strumento viene utilizzato per tempo prolungato ed entra in contatto con vari gas la cella può parzialmente contaminarsi, rendendo le analisi successive parzialmente incorrette.

Pertanto, la prima operazione svolta, attraverso l'utilizzo di una bomba di azoto molecolare puro (N_2), è stata quella di far circolare all'interno della cella azoto puro con un flusso di 800 cc/min; l'azoto puro può essere considerato inerte alle radiazioni generate all'interno dello FTIR in quanto, vista la sua composizione biatomica, lo strumento non è in grado di alterare il gas e quindi non è neanche in grado di analizzarlo.

Oltre che per pulire la cella all'interno dello FTIR, nel quale viene analizzato il gas, il flusso di N_2 è necessario per effettuare il background dello strumento; è fondamentale all'interno dello strumento avere realizzato un background in maniera corretta ed aggiornato in maniera periodica.

Lo FTIR, andando a valutare lo spettro di trasmissione prodotto dall'interferenza tra le radiazioni prodotte dalla sorgente e dal gas presente all'interno della cella, utilizza lo spettro di background come condizioni iniziali; allo spettro prodotto in fase esecutiva va a sottrarre lo spettro di background memorizzato nello strumento, per andare ad eliminare le componenti dello spettro associate alle caratteristiche della cella utilizzata.

In Fig. 3.10 si può osservare la configurazione dei vari strumenti utilizzati per svolgere le due operazioni sopra elencate, che possono essere svolte in contemporanea.



Fig. 3.10 Background e pulizia dello strumento

Come si può evincere dalla Fig. 3.10 vengono essenzialmente utilizzati tre diverse apparecchiature più un computer connesso allo FTIR per valutare gli avanzamenti delle operazioni.

Partendo dalla sinistra si può notare la bombola di azoto puro, questa non viene direttamente connessa allo FTIR ma l'azoto passa prima attraverso un flussimetro, anch'esso realizzato da ETG, che ha il duplice scopo di andare ad impostare un flusso di gas specifico per l'operazione richiesta ed inoltre valutare se effettivamente c'è un flusso di gas che fuoriesce dalla bomba per entrare all'interno dello FTIR.

Dopo il passaggio all'interno del flussimetro il gas va all'interno dello FTIR; con l'utilizzo del PC, connesso in tempo reale allo strumento, attraverso il software che fornisce un'interfaccia grafica per selezionare le operazioni da svolgere nello FTIR, viene selezionato il modo più idoneo per la realizzazione del Background, quali ad esempio il numero di cicli o il volume di azoto in funzione delle dimensioni della cella.

Al completamento delle operazioni di realizzazione di background, in automatico lo strumento sostituisce nella memoria il nuovo con l'ultimo valutato

ed è quindi possibile utilizzare lo strumento per successivi test o prove effettive in campo.

3.4.2 Test su metano

Essendo lo scopo principale del lavoro la valutazione del metano rilasciato da diverse attività, si è deciso di effettuare un test preliminare, per valutare i risultati forniti dallo strumento.

Pertanto, con una configurazione analoga a quella riportata in Fig. 3.10, sostituendo la bombola di azoto con una di metano (CH_4), con una concentrazione di 100 ppm ed un flusso di 800 cc/min, sono stati eseguiti i vari test.

In Fig. 3.11 vengono riportati i risultati delle varie misurazioni. Lo strumento restituisce una misurazione ogni 90 secondi, per far sì che il singolo risultato risulti dalla media degli spettri ottenuti nei 90 secondi per ridurre al minimo il rumore ed avere dei risultati più accurati.

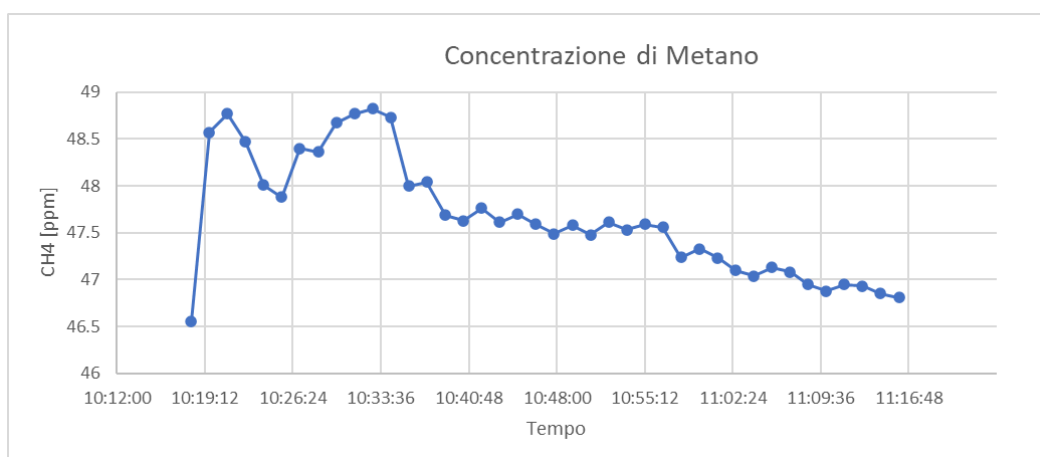


Fig. 3.11 Test su metano

Come si evince dalla Fig. 3.11 la concentrazione di metano risulta essere costante all'incirca tra i 46 e i 49 ppm (considerando una precisione dello strumento di 0.1 ppm), valori che però risultano essere inferiori rispetto a quelli che dovrebbero essere restituiti, pari ai 100 ppm di concentrazione di metano nella bombola.

Il modello applicato all'interno dello strumento risulta essere quindi incorretto per quanto concerne il metano.

Nel paragrafo successivo verrà quindi descritto in che modo viene raggiunta la precisione richiesta e che cosa si intende quando si parla di modello applicato all'interno dello strumento.

3.4.3 Configurazione del misuratore FTIR su ConfigLAB

Lo FTIR, utilizzando un interferometro per ricoprire tutte le lunghezze d'onda presenti all'interno dello spettro elettromagnetico, è in grado di analizzare contemporaneamente tutti i gas che assorbono a quelle determinate lunghezze d'onda. Pertanto, nel range di lunghezze d'onda selezionate, lo strumento è in grado di restituire la concentrazione di diversi gas; nelle analisi in campo però non sempre si vuole andare a misurare la concentrazione di tutti i gas presenti nello spettro restituito ma solamente alcuni.

L'ETG ha sviluppato un software, interconnesso con lo FTIR, attraverso il quale viene modificato il modello implementato all'interno dello FTIR: il modello viene realizzato attraverso l'utilizzo del programma ConfigLAB, nel quale vengono selezionati quali sono gli spettri da analizzare, qual è la temperatura di esercizio della cella e, avendo alcuni gas spettri sovrapponibili in alcune lunghezze d'onda, quali sono le lunghezze d'onda caratteristiche per singolo componente, dalle quali valutare la concentrazione del gas considerato. Gli spettri di riferimento vengono inseriti all'interno del software o in seguito a prove sul campo o attraverso l'acquisizione di database.

In Fig. 3.12 viene riportata la schermata principale del programma ConfigLAB, dove si può vedere rappresentato lo spettro di assorbimento del metano.

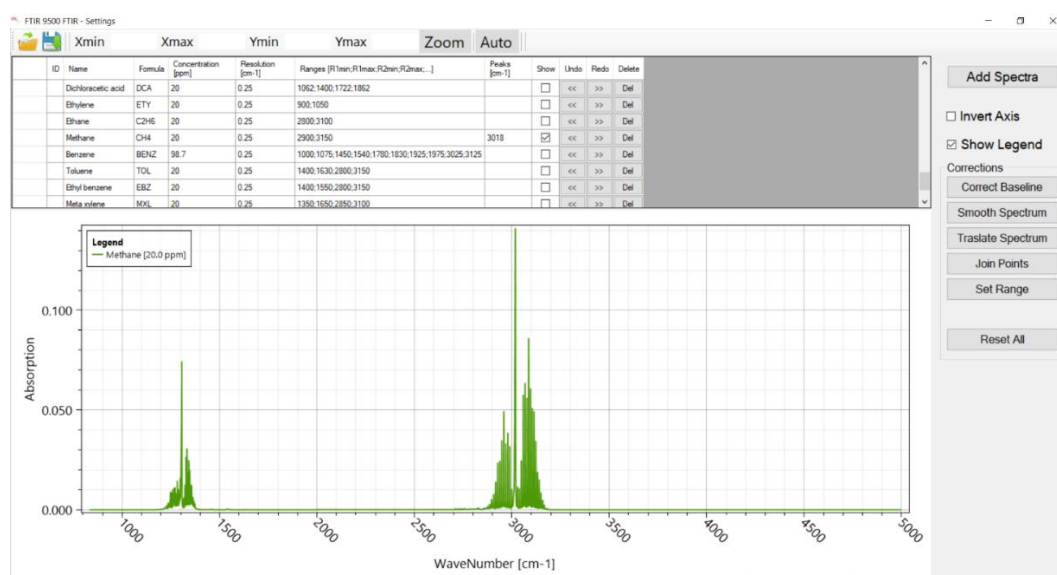


Fig. 3.12 ConfigLAB

Come riportato nel paragrafo precedente, in seguito alle misurazioni sul metano si è riscontrato come la concentrazione restituita fosse inferiore rispetto a quella effettiva. Si è deciso quindi di utilizzare lo spettro misurato durante il test come riferimento e di introdurlo nel modello, andando a sostituire lo spettro precedentemente implementato, in quanto parzialmente scorretto.

Prima di procedere alla sostituzione sono però necessarie alcune operazioni preliminari derivanti dalla natura dello spettro restituito dallo FTIR: infatti, lo strumento come già spiegato, restituisce uno spettro su tutta la lunghezza d'onda considerata, con quindi dei picchi di assorbimento non derivanti solamente dal metano.

Con l'utilizzo di ConfigLAB è possibile eliminare tutti i picchi indesiderati, in questo caso quelli al di fuori del range di assorbimento del metano, e generare uno spettro tipico del metano, da utilizzare successivamente come riferimento.

Dopo le modifiche al modello e la sua implementazione all'interno dello strumento sono state eseguite nuovamente le prove sul metano, con l'utilizzo della bombola con una concentrazione di 100 ppm, con ottimi risultati.

4 Esperienze di misura dei GHG

Di seguito vengono presentati i risultati delle due sessioni di misurazione condotte in questa tesi, presso un allevamento bovino (paragrafo 4.1) e presso un impianto di digestione anaerobica (paragrafo 4.2).

4.1 Misure in un allevamento di bovini

In data 22 settembre 2022, sono stati eseguiti dei test per valutare la bontà dello strumento, senza l'utilizzo di ulteriori strumentazioni, quali anemometro o GPS, in un allevamento di bovini nei pressi di ETG.

Il test aveva come scopo quello di valutare la concentrazione di metano in prossimità del cumulo, in diverse zone di questo e nel suo perimetro, per valutare in prima battuta come il metano si ripartisca in aria in seguito alla sua generazione e al rilascio dal cumulo e formulare delle prime ipotesi sulla generazione di quest'ultimo.

Il cumulo di letame (Fig. 4.1) viene collezionato in uno spazio aperto; il cumulo copre una superficie di circa 150 m² (15x10m), con altezze variabili fino a 1.6 m.



Fig. 4.1 Cumulo di letame analizzato.

Sono stati eseguite diverse misurazioni, nelle quali si è variata la distanza dal cumulo e l'area analizzata.

La strumentazione utilizzata (riportata in Fig. 4.3 e Fig. 4.2) è stata:

- FTIR;
- TDLAS;
- Batteria da 200 Ah e 12 V
- Computer;
- Tablet;
- Aste.



Fig. 4.2 Computer, FTIR, TDLAS e batteria.

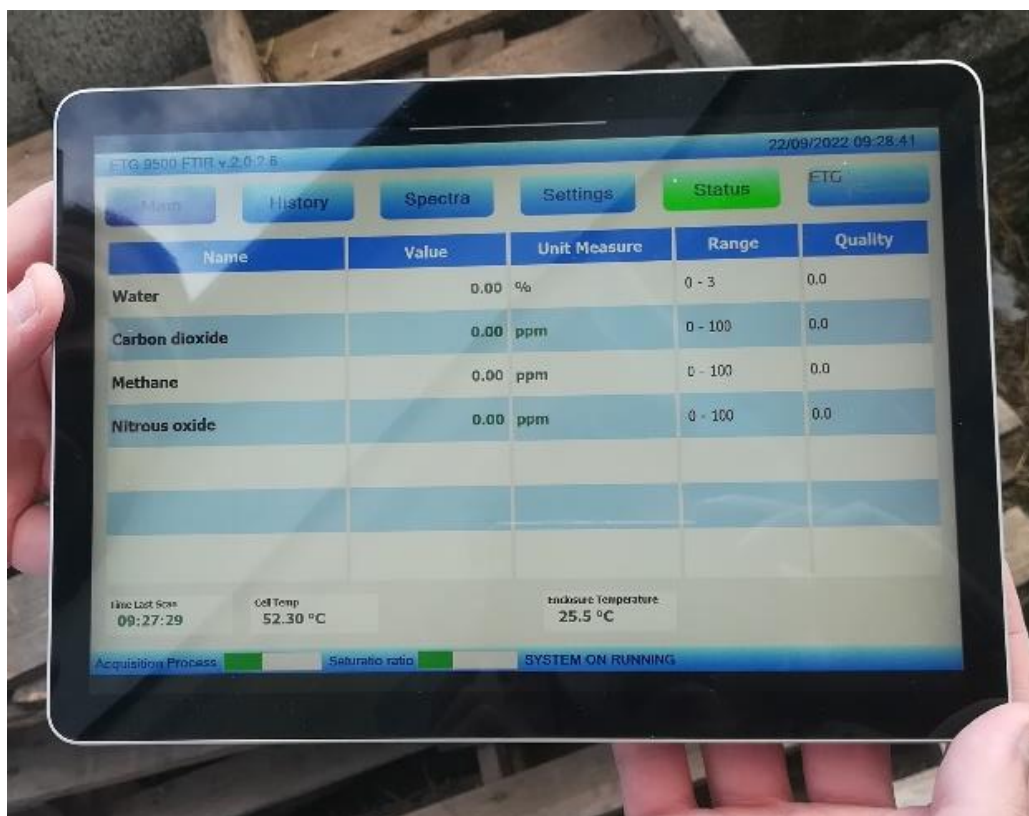


Fig. 4.3 Tablet per FTIR.

Il TDLAS, a differenza dello FTIR, è uno strumento selettivo, in grado di restituire i valori di concentrazione solamente su un singolo componente, in questo caso il metano.

La scelta di accoppiare due strumentazioni in serie ha lo scopo principale di avere un feedback istantaneo sui risultati ottenuti; infatti, lavorando in serie, i due strumenti in tempo reale restituiscono valori di concentrazione sullo stesso campione gassoso, avendo così a disposizione una prima valutazione sull'effettiva riuscita della prova.

Il tablet e il computer sono stati necessari in quanto il primo era connesso allo FTIR mentre il secondo al TDLAS, ma anche utili per attivare gli strumenti e per avere dei risultati visivi immediati.

La batteria è stata utilizzata come fonte di energia per alimentare tutte le varie strumentazioni.

L'uso di aste è stato necessario per eseguire misurazioni a diverse altezze in quanto il tubo utilizzato per il campionamento del gas, essendo flessibile, non era da solo sufficiente per raggiungere zone e altezze lontane dallo strumento.

In Fig. 4.4 viene riportato l'andamento della concentrazione della CO₂ (Rosso) e del CH₄ (Blu) misurate durante tutte le varie prove svolte con lo FTIR.

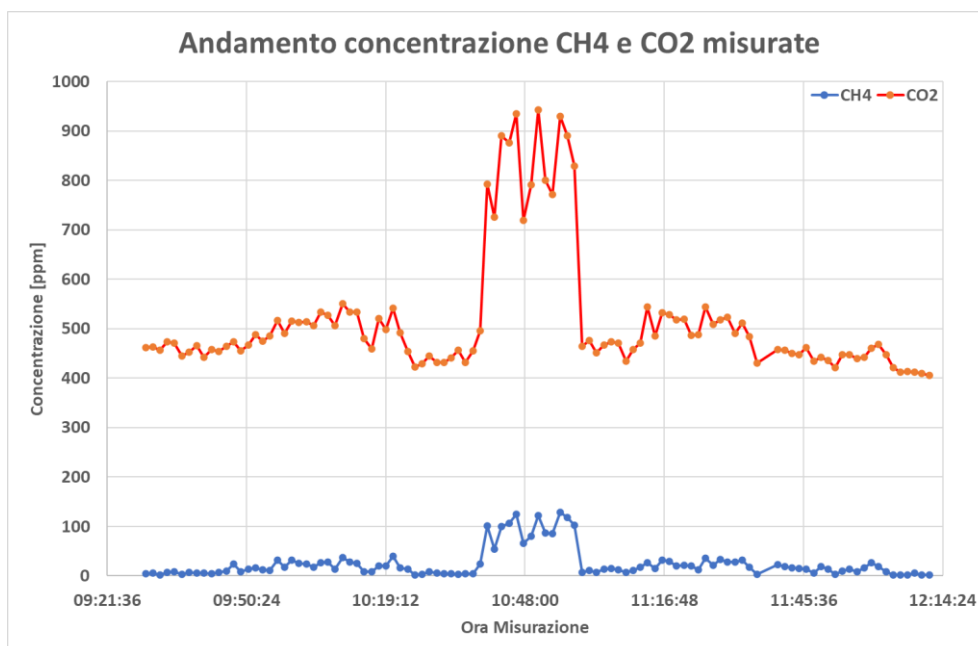


Fig. 4.4 Concentrazione di CH₄ e CO₂ nel tempo.

Il TDLAS, come detto precedentemente, viene utilizzato in serie con lo FTIR, con l'obiettivo di avere un confronto diretto sulla qualità dei dati ottenuti; il primo strumento, infatti, a differenza del secondo, restituisce dei valori di concentrazione di metano con una frequenza di 2 Hz, quindi un valore ogni 0.5 s, mentre nel caso dello FTIR i valori di concentrazione vengono restituiti ogni 90 s; quindi, valori più accurati ottenuti dalla media di più spettri ottenuti nei novanta secondi.

È stato inoltre realizzato uno scatterplot, nel quale viene riportata la concentrazione (ppm) di metano registrata in ascissa mentre in ordinata la concentrazione (ppm) di anidride carbonica (Fig. 4.5).

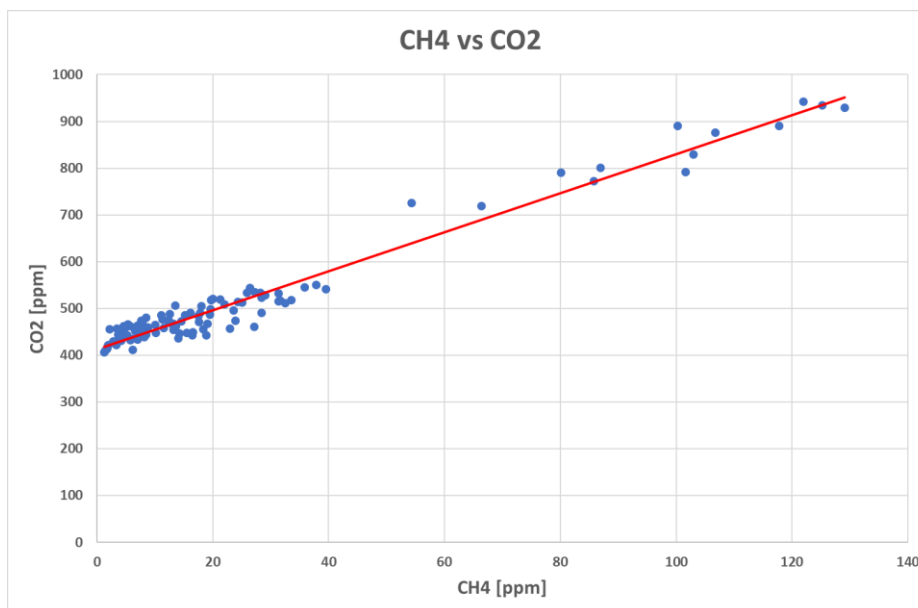


Fig. 4.5 Scatterplot CH4 vs CO2

Come si può evincere dal grafico riportato in Fig. 4.5, c'è una buona correlazione tra i valori di CH₄ e quelli di CO₂ misurati dallo FTIR: il legame tra le due concentrazioni è maggiore per valori più bassi di entrambi i componenti, metano fino a 35/40 ppm e anidride carbonica fino a 500/550 ppm. Si nota come però tra tutti i valori c'è una correlazione lineare, cioè al crescere della concentrazione di uno aumenta anche l'altro e viceversa, sinonimo della produzione di biogas dal cumulo di letame analizzato.

Infatti, avendo considerato un cumulo abbastanza omogeneo di letame bovino, le percentuali di componenti presenti nel biogas, in questo caso CO₂ e CH₄ si mantengono circa costanti e, avendo considerato anche le stesse condizioni al contorno, allontanandosi dal cumulo le due componenti risentono in maniera circa analoga della diluizione che si genera in atmosfera.

Nei paragrafi seguenti verranno descritte più nel dettaglio le singole misurazioni eseguite, con una breve discussione sui risultati ottenuti e sulla metodologia delle prove.

4.1.1 Prima Misura

La prima misura è stata svolta andando a posizionare il tubo di aspirazione in prossimità del muretto (Fig. 4.7) utilizzato come contenimento per il cumulo. Lo scopo era quello di avere una valutazione preliminare sul coordinamento dei due strumenti e per valutare se effettivamente fossero presenti gas alternati.

Avendo come riferimento la Fig. 4.1, il muro sulla sinistra è alto circa 140 cm, e il punto nel quale viene prelevato il campione è a circa 80 cm dal cumulo di letame su un lato.



Fig. 4.6 Prima misura a bordo muro

Sono stati misurati valori di metano tra i 4 e i 7 ppm, con valori più costanti nell'ordine dei 5.5 ppm. Le oscillazioni sono associate, in prima battuta, a perturbazioni dovute al vento; infatti, ad ogni folata di vento si sono misurate concentrazioni di metano sia nel TDLAS che nello FTIR. Inoltre, vista la forma e la disposizione del tubo di aspirazione, le folate di vento possono produrre dei movimenti che vanno a modificare la sua posizione.

In Fig. 4.7 viene riportato l'andamento della concentrazione di metano, con i valori puntuali riportati in blu, mentre viene riportato il valore medio associato alla misurazione pari a 5.5 ppm.

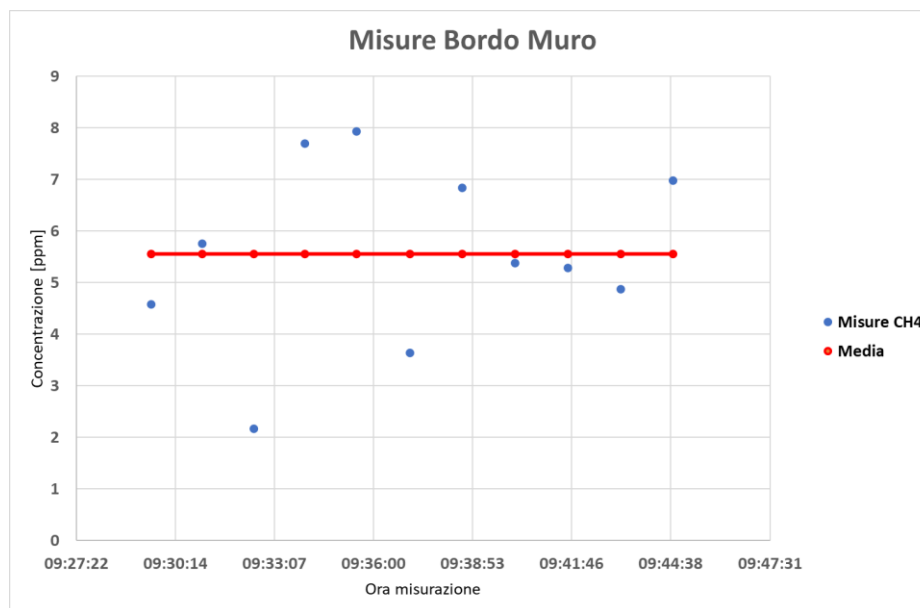


Fig. 4.7 Misura a bordo Muro

4.1.2 Seconda misura

Con l'aiuto dell'asta (Fig. 4.8), si è avvicinato il tubo al cumulo, ad una distanza di circa 30/35 cm e successivamente ad una distanza inferiore (circa 10 cm) (Fig. 4.9). Come prevedibile, i valori di concentrazione di metano sono cresciuti con valori superiori ai 10 ppm, variabili tra 11 e 13 ppm, nel primo caso, mentre sono cresciuti ancora a fino a 25 ppm nel secondo caso.

Vengono riportati in Fig. 4.10 e Fig. 4.11 l'andamento delle concentrazioni misurate alle due distanze rispettivamente, con in arancione il valore medio di concentrazione ottenuto.



Fig. 4.8 Prova a 30 cm dal cumulo sul bordo



Fig. 4.9 Prova a 10 cm

I valori minori sono stati misurati in condizioni di vento superiore rispetto a quelle normali.

Vengono riportati in Fig. 4.10 e Fig. 4.11 gli andamenti delle concentrazioni misurate dallo FTIR per le due misurazioni.

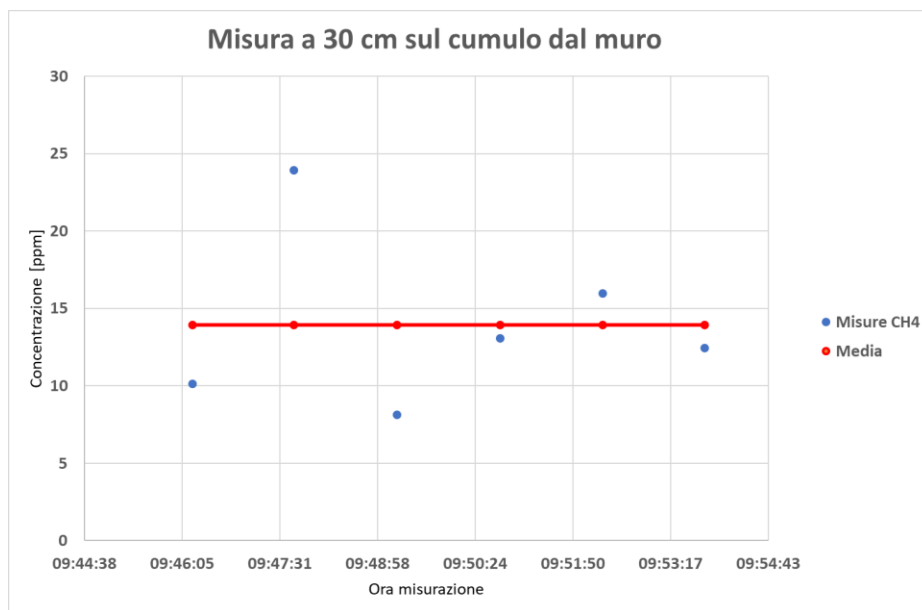


Fig. 4.10 Misura a 30 cm dal cumulo sul muro

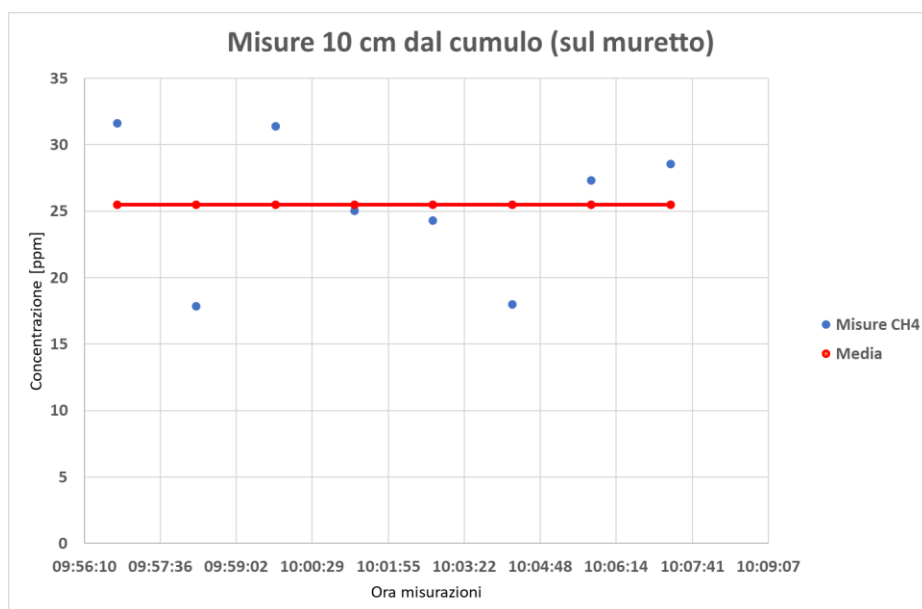


Fig. 4.11 Misura a 10 cm dal cumulo sul muro

4.1.3 Terza Misura

Un'ulteriore misura, posizionando il punto di aspirazione in corrispondenza della posizione del muretto, si è realizzata alzandolo a circa 4 metri dal cumulo, considerando un'asta lunga 3 m, più gli 80 cm che separano il bordo del muretto dal cumulo.

I valori di concentrazione di metano ottenuti sono nell'ordine dei 4 ppm (Fig. 4.12), ovvero una concentrazione circa doppia rispetto a quella normalmente misurata in condizioni ambientali standard.

A quest'altezza, pertanto, si riscontra ancora una dipendenza dal cumulo sottostante, con però una diluizione maggiore rispetto a distanze inferiori, come analizzato nei paragrafi precedenti.

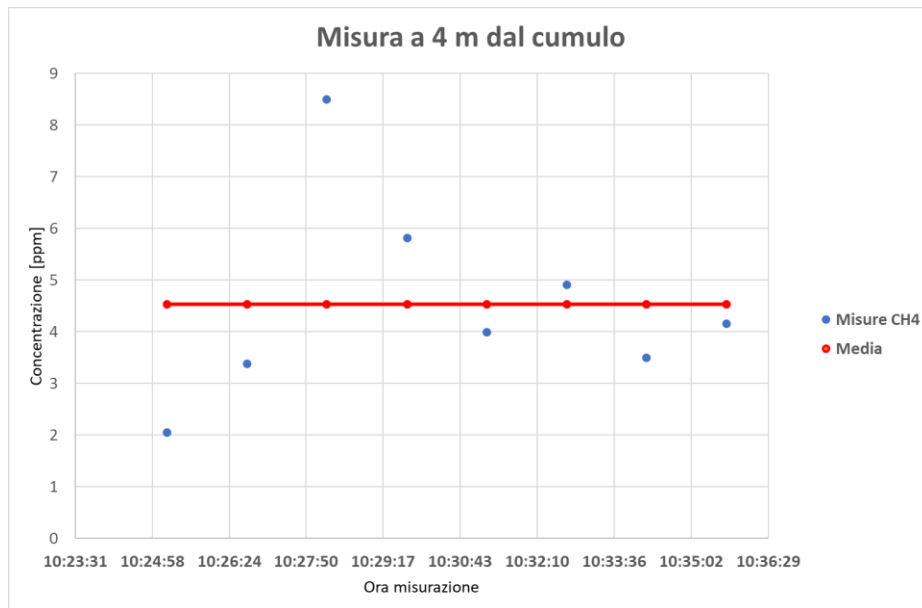


Fig. 4.12 Misura a 4 m dal cumulo

4.1.4 Quarta misura

Sfruttando l'asta, si è deciso di spostare il punto di aspirazione in una zona più centrale del cumulo, per valutare se le concentrazioni misurate risultassero superiori poiché influenzate da una presenza di letame su tutti e quattro i lati (Fig. 4.13).

Sono state eseguite due differenti misurazioni, andando a variare l'altezza: sono state svolte misurazioni a 2 cm dal cumulo e a 30 cm.



Fig. 4.13 Misure al centro del cumulo

Nel primo caso, a 2 cm dal cumulo, oltre che le concentrazioni di metano misurate, è interessante andare a valutare anche i valori di vapor d'acqua e anidride carbonica; per queste misurazioni di sono registrati incrementi rispettivamente fino al 0.9% in volume di H_2O (rispetto a valori medi precedentemente misurati nell'ordine di 0.8%) e fino a 850 ppm di CO_2 (rispetto a valori medi nell'ordine dei 450 ppm).

Questi valori, uniti a concentrazioni di metano misurate tra gli 80 ppm e i 110 ppm, descrivono una formazione di biogas a partire nel cumulo e rilasciato in atmosfera.

I valori di concentrazione di metano, aumentando le distanze dal cumulo a 30 cm, diminuiscono a 11 ppm.

Vengono riportate in Fig. 4.14 e Fig. 4.15 gli andamenti delle concentrazioni di metano durante le tre prove, dove per ognuna è riportato il valore medio di concentrazione.

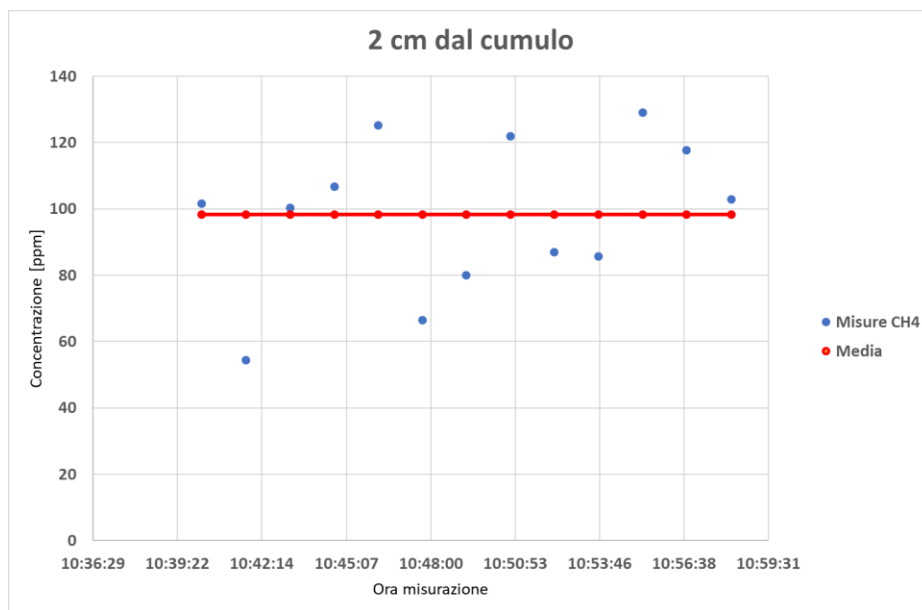


Fig. 4.14 Misura a 2 cm da cumulo

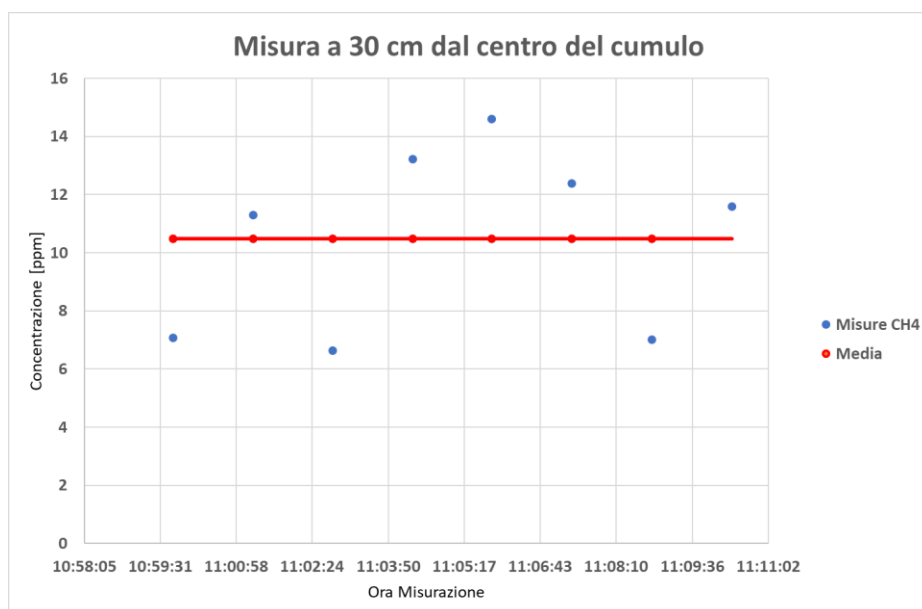


Fig. 4.15 Misura a 30 cm dal centro del cumulo

4.1.5 Quinta misura

Gli ultimi due test sono stati eseguiti spostando le strumentazioni sul lato valutato contro vento, in Fig. 4.1 il lato opposto rispetto alla foto.

Il primo test è stato eseguito ad una distanza dal cumulo di circa 30 cm, mentre il secondo ad una distanza di 120 cm.

I valori di concentrazione di metano misurati nel primo caso (30 cm) sono confrontabili con quelli ottenuti dalla precedente prova al centro del cumulo, con una concentrazione nell'ordine degli 11/12 ppm.

Alzando l'altezza (120 cm) di misurazioni si sono registrati valori inferiori di circa 8 ppm, un valore medio in confronto a quelli ottenuti a 30 cm e 3 m dal cumulo.

4.1.6 Bianco Ambientale

Al termine delle misurazioni sul cumulo di letame, a partire dalle 12:05, si è deciso di effettuare misurazioni lontane da quest'ultimo da utilizzare come bianco per un confronto sull'incremento della concentrazione effettiva dovuta solamente al rilascio di metano dal cumulo.

Le misurazioni sono state eseguite allontanandosi a circa 20/25 metri dal cumulo, in una direzione non sottovento.

I valori di concentrazione di metano misurati sono stati nell'ordine di 1.7/1.9 ppm, che sono i valori tipici di concentrazione di metano in atmosfera.

4.1.7 Analisi finale dei dati

Fatta eccezione per le misurazioni svolte a pochi cm dal cumulo, nelle quali si registrano concentrazioni di metano anche superiori ai 100 ppm, valore massimo di taratura del TDLAS, i risultati ottenuti risultano essere coerenti tra i due strumenti; i valori di concentrazione ottenuti dallo FTIR risultano essere più accurati in quanto ottenuti dalla media di più misurazioni, mentre quelli del TDLAS risultano, in alcuni casi, errati, in quanto ottenuti con una frequenza superiore.

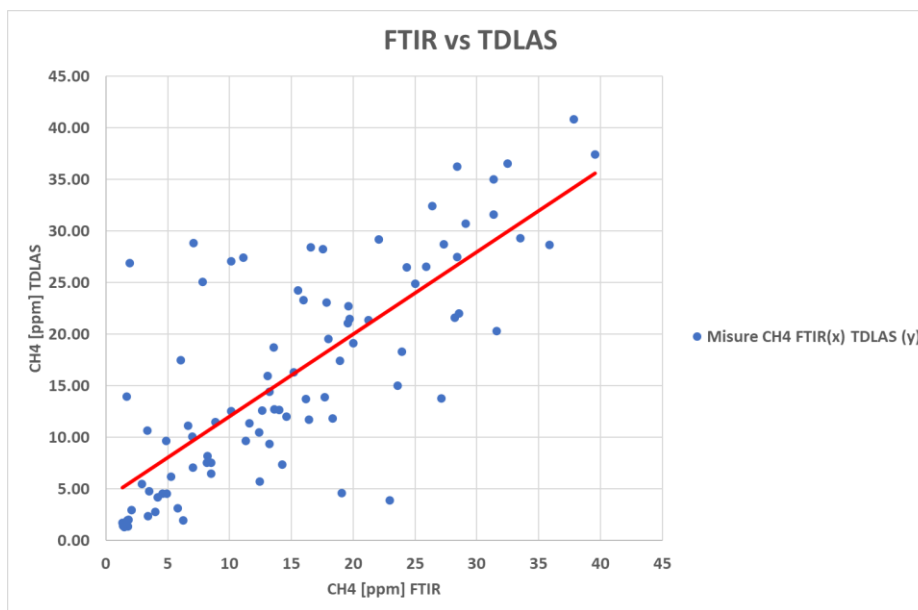


Fig. 4.16 Scatterplot FTIR vs TDLAS

In Fig. 4.16 viene riportato uno scatterplot nel quale sono indicate sulle ascisse le concentrazioni misurate dallo FTIR e in ordinate le analoghe concentrazioni misurate del TDLAS.

Per quanto riguarda i valori riportati di concentrazione per il TDLAS, i valori sono stati ottenuti come medie aritmetica sulle misurazioni effettuate in 90 secondi, ovvero il tempo necessario allo FTIR per restituire una singola misurazione, quindi una media su 180 valori misurati dal TDLAS, lavorando lo strumento ad una frequenza di 2 Hz.

L'attendibilità dei valori ottenuti in questo modo risulta essere quindi inferiore a quella dello FTIR, poiché le medie così ottenute risultano essere influenzate dalle oscillazioni delle singole misure ottenute durante lo svolgimento della prova.

Tuttavia, come si evince dalla linea di tendenza rossa, tra i due valori c'è una correlazione positiva, ovvero al crescere dei valori misurati da uno strumento risultano valori crescenti anche nell'altro, come auspicabile, vista la configurazione impostata preliminarmente prima dell'inizio del test.

L'obiettivo iniziale che si aveva nell'utilizzo di due strumenti differenti, ovvero confrontare le concentrazioni istantanee con quelle ottenute come una media su più spettri, ha restituito buoni risultati, in quanto per tutte le misurazioni svolte, fatta eccezione per quelle citate precedentemente, i valori misurati risultavano congruenti.

Anche senza l'utilizzo di particolari strumentazioni in grado di valutare la velocità del vento e la posizione del punto di aspirazioni, in seguito ai test svolti posso essere tratte alcune conclusioni inerenti a quelli che erano gli obiettivi:

- La concentrazione di metano, di anidride carbonica e vapor d'acqua, per tutte le misurazioni svolte sul cumulo, anche al variare dell'altezza, risultano superiori a quelle normalmente riscontrabili in condizioni di bianco ambientale, ovvero uno spazio non contaminato.
- La concentrazione misurata risulta essere influenzata dalle fluttuazioni del vento, con valori superiori in condizioni calme e diminuzioni in relazione alla crescita della velocità del vento.
- C'è una produzione di biogas, che viene rilasciato dalla superficie del cumulo e viene diluito allontanandosi dalla sua superficie libera.

L'utilizzo dello FTIR per valutare una produzione di biogas risulta essere idoneo in quanto, come si può evincere dai risultati ottenuti, lo strumento restituisce valori congruenti al variare della distanza dal cumulo e quindi della concentrazione di gas presenti.

Andando ad analizzare la variazione della concentrazione variando la distanza del punto di prelievo del campione dal cumulo di letame, viene riportata in Fig. 4.17 l'andamento della concentrazione di metano misurata in ordinata in funzione della distanza dal cumulo in cm sull'ascissa.

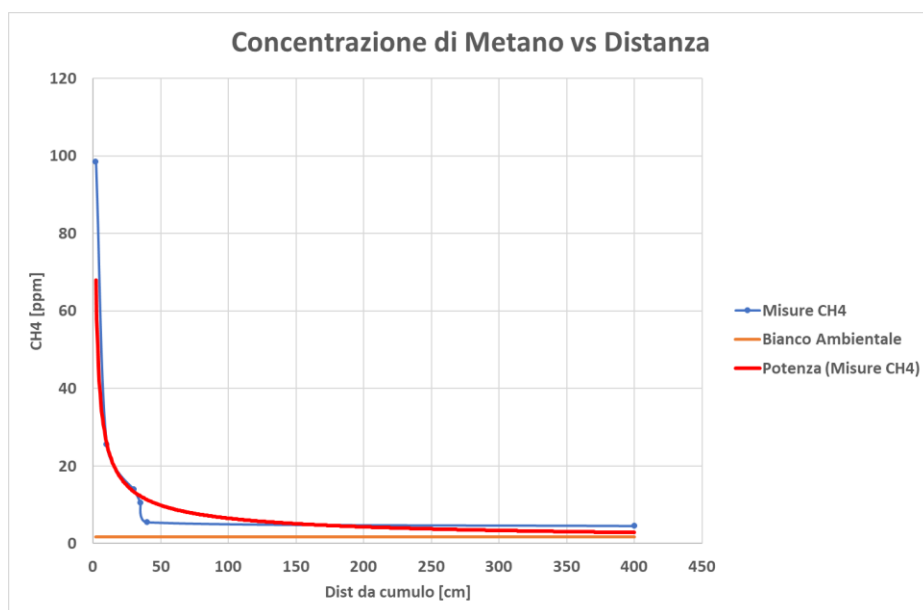


Fig. 4.17 Conc vs Distanza

Si può notare come:

- La presenza del cumulo di letame fa sì che, anche ad una distanza di 4 metri da quest'ultimo, non venga misurata la concentrazione di metano pari a quella ambientale, misurata durante le fasi finali della prova e riportata nel grafico (arancione);
- L'andamento della concentrazione in funzione della distanza dal cumulo, in prima analisi, può essere descritto da una funzione potenza, con un esponente pari a -0.6 , sinonimo del fatto che si ha una diminuzione della concentrazione superiore allontanandosi inizialmente dal cumulo, con delle concentrazioni che tendono a stabilizzarsi aumentando la distanza dal cumulo.

4.2 Misure in un impianto di digestione anaerobica

In data 18/10/2022 sono state eseguite delle misurazioni presso un impianto di biogas, con lo scopo di valutare quali siano i punti più nevralgici per quanto riguarda l'emissione di metano.

L'impianto in esame produce biogas utilizzando come dieta un insieme di pollina, refluo di natura avicola, letame bovino e trinciato di mais; al materiale alimentato viene inoltre aggiunta una percentuale di digestato liquido, ovvero la frazione di acqua ottenuta dalla separazione dal digestato solido prodotto in seguito alla digestione anaerobica.

L'impianto in esame è essenzialmente composto da:

- Trincee di stoccaggio, nelle quali vengono stoccati all'aperto i materiali utilizzati per lo sviluppo del processo;
- N. 4 digestori;
- Vasca per lo stoccaggio del digestato liquido prodotto;
- Trincea coperta per lo stoccaggio del digestato solido;
- Cogeneratore, per la produzione di energia elettrica a partire dal biogas prodotto.

Considerando questi come gli elementi principali all'interno dell'impianto, sono state eseguite varie misurazioni mirate ad ottenere in primo luogo un valore di bianco, ovvero il valore minimo misurato nelle zone che possono ritenersi indisturbate e successivamente sono state valutate le concentrazioni di metano, ammoniaca, protossido di azoto ed anidride carbonica nei punti di maggiore interesse.

Viene riportata in Fig. 4.18 una planimetria dell'impianto, con quelli che sono i punti nel quale sono state eseguite le varie misurazioni.



Fig. 4.18 Impianto Biogas.

L'area di interesse è stata delineata dal poligono rosso, con i punti nei quali sono state svolte le misurazioni riportate in bianco, ad ognuno dei quali è stato assegnato un numero progressivo da 1 a 17, per facilitare la comprensione delle descrizioni successive.

La scelta dei vari punti di monitoraggio deriva dalla natura dell'ipotetica sorgente di biogas; infatti sono state eseguite alcune misurazioni nel viale di ingresso nell'impianto per valutare la concentrazione indisturbata, mentre i vari hotspot selezionati sono tutti riconducibili ad una specifica attività svolta in impianto, come ad esempio il punto nel quale viene caricato il materiale nel digestore e il punto nel quale viene scaricato il digestato liquido nella vasca di stoccaggio o il digestato solido già stoccato.

Le misurazioni sono state eseguite utilizzando lo FTIR e, per ogni punto di campionamento, sono state eseguite almeno 5 misurazioni, per ottenere dei valori più attendibili.

In Fig. 4.19 vengono riportati le principali sorgenti di gas serra presenti nell'impianto, quelle citate precedentemente, nelle quali sono state eseguite le varie misurazioni.



Fig. 4.19 Mappa con legenda dei vari impianti.

Le misurazioni sono state eseguite in modo tale da avere un valore preliminare di concentrazione, da considerare come bianco ambientale, ovvero valore indisturbato, e successivamente andare a valutare la concentrazione nei vari hotspot, andando così a ricostruire quella che è la concentrazione dei principali gas serra all'interno dell'impianto.

La prima misura di bianco è stata eseguita nella zona dove è presente il cogeneratore (punti 16 e 17 in Fig. 4.18), distante da possibili zone di contaminazione; i valori di concentrazione di metano ottenuti sono risultati essere superiori a quelli che sono i classici valori misurabili in ambiente, ovvero tra i 1.8 ppm e i 2 ppm, con valori nell'ordine del 2.3 ppm; questo valore, riscontrato anche in altre zone successive è stato quindi considerato come valore indisturbato, ovvero il valore minimo misurato in impianto.

La presenza di più aree nelle quali c'è un effettivo rilascio di biogas in maniera non totalmente controllata, quindi trincee di stoccaggio per i reflui o la vasca di stoccaggio del digestato liquido, fanno sì che si venga a sviluppare un valore soglia di concentrazione superiore ai valori normalmente misurati.

In Fig. 4.20 viene riportato l'andamento della concentrazione ambientale misurata, con valori tra i 2.3 e i 2.6, misurata nei punti 16 e 17.

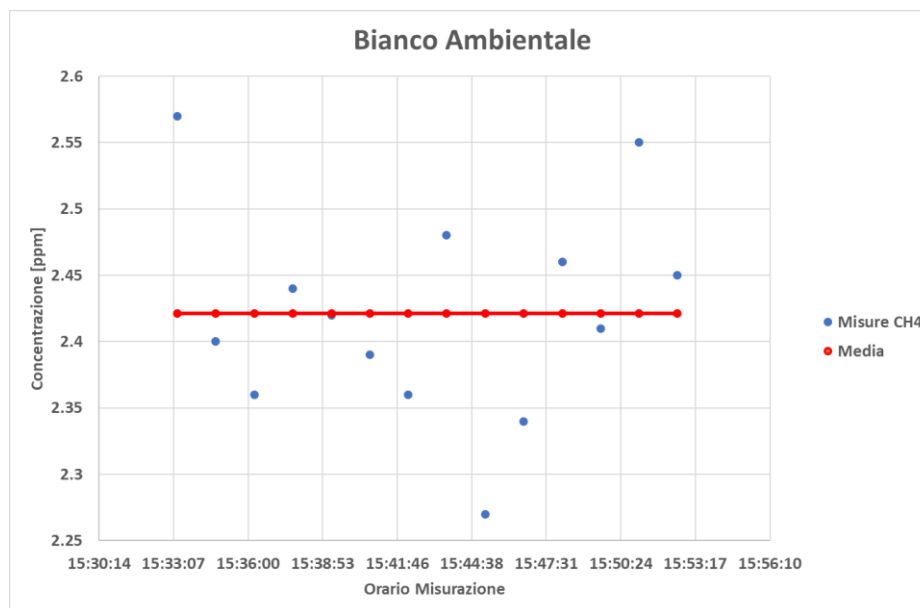


Fig. 4.20 Bianco Ambientale

In prossimità delle trincee di stoccaggio, ed in particolare nel viale di ingresso dell'impianto sono invece state misurate concentrazioni superiori di metano, nell'ordine dei 3.3 ppm; questo valore è associabile alla vicinanza di questa zona alla trincea di stoccaggio del refluo bovino e una movimentazione di mezzi durante il giorno, che porta ad un incremento della concentrazione di metano nell'area. (Punti 1 e 2 in Fig. 4.18).

4.2.1 Trincee di stoccaggio

Le trincee di stoccaggio servono per stoccare i reflui prima che questi vengano alimentati. L'impianto utilizza un mix di reflui bovini, pollina e trinciato di mais; quando sono state eseguite le misurazioni, erano stoccate solamente trinciato di mais (in blu in Fig. 4.21) ed effluenti bovini (giallo), in due delle quattro trincee disponibili, mentre 2 trincee erano chiuse (rosa) attraverso l'utilizzo di un telo, e non era presente pollina.



Fig. 4.21 Trincee di stoccaggio

Sono state misurate elevate concentrazioni di metano sul cumulo, con valori di circa 80 ppm (punto 5), che si riducono allontanandosi dal cumulo (punto 4).

È interessante notare come, durante le misurazioni, è stato necessario prelevare una porzione di letame (Fig. 4.22) per poter poi essere alimentato: queste movimentazioni, hanno prodotto un incremento delle concentrazioni di metano anche ad alcuni metri di distanza da questo, con un incremento fino a 16/17 ppm, rispetto ai 4 ppm misurati in condizioni di riposo del refluo

In Fig. 4.23 viene riportato l'andamento della concentrazione misurata, con il valore medio riportato ottenuto escludendo i valori di concentrazione misurati durante la movimentazione del carico.

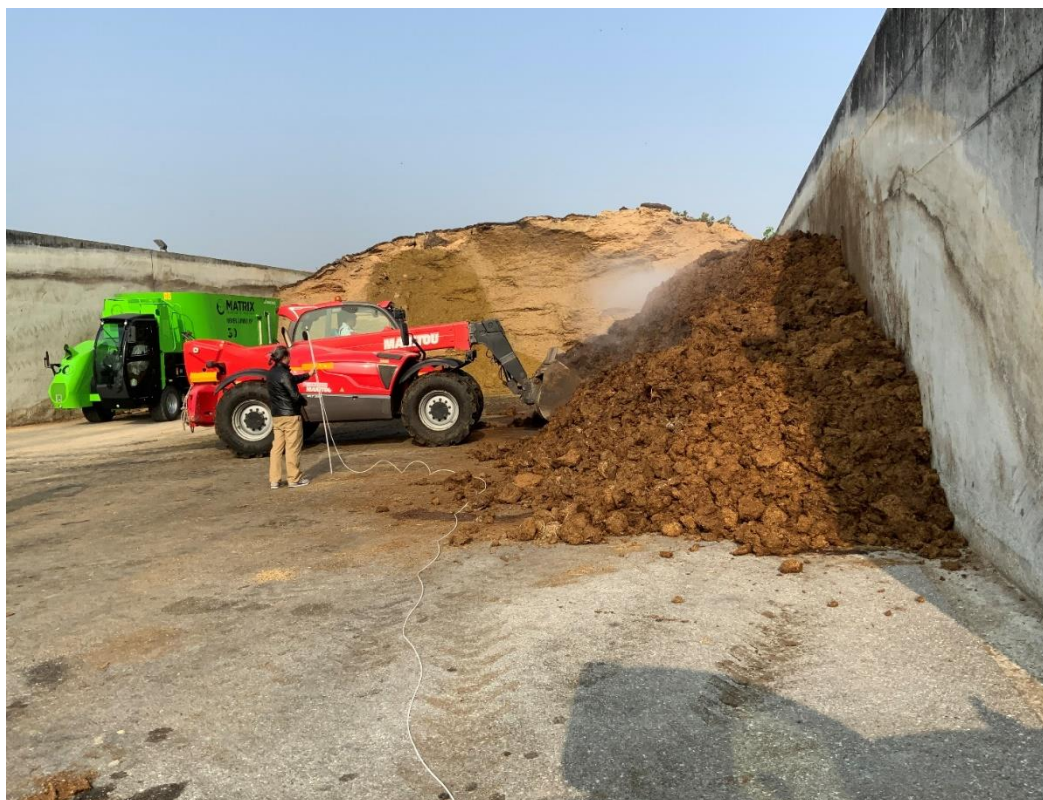


Fig. 4.22 Movimentazione del refluo (punto 5).

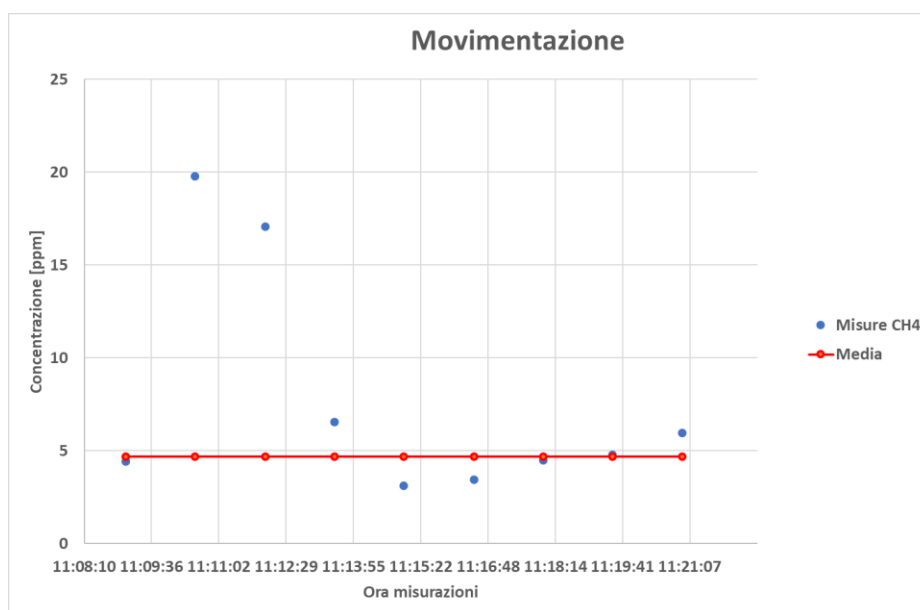


Fig. 4.23 Movimentazione Letame

In prossimità del trinciato (Fig. 4.21 punto indicato con 6) invece, risultano concentrazioni superiori di metano, con valori di 6 ppm, dimostrazione del fatto che il materiale ha una buona capacità di produzione di biogas, visto l'incremento di concentrazione di metano in condizioni di riposo durante la fase di stoccaggio.

In Fig. 4.24 viene riportato l'andamento delle concentrazioni di metano misurate in prossimità dello stoccaggio del trinciato di mais.

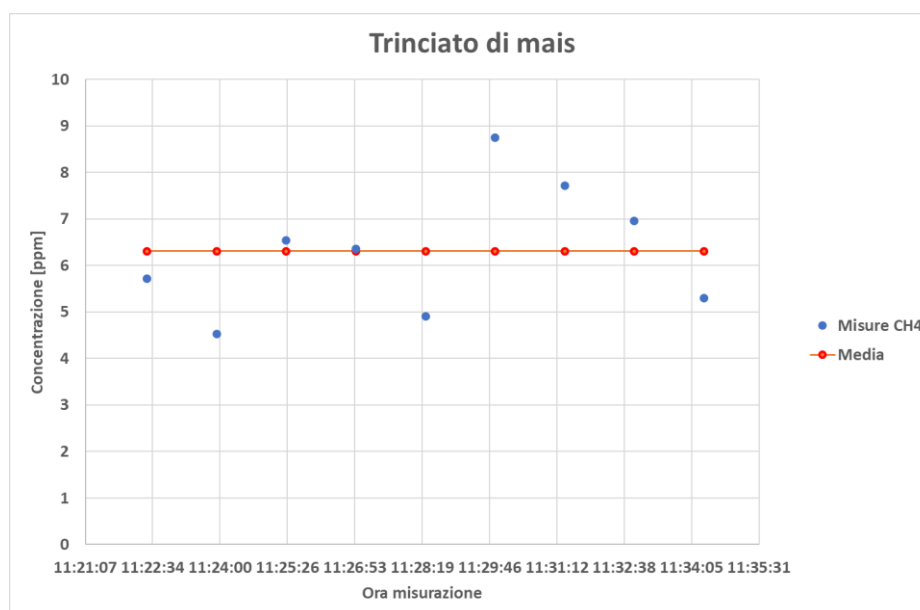


Fig. 4.24 Stoccaggio trinciato

In Fig. 4.25 viene riportato un ingrandimento sul trinciato di mais, materiale utilizzato come cultura dedicata per incrementare le rese in biogas della digestione.



Fig. 4.25 Trinciato di mais

4.2.2 Digestori

Per quanto riguarda la concentrazione di metano in prossimità dei digestori (punti 3,14 e 15 in Fig. 4.18) vanno fatte due considerazioni: sono state misurate concentrazioni elevate di metano, tra i 4.5 ppm e i 5 ppm, in prossimità dei

digestori, che gradualmente decrescono ai valori di bianco misurate allontanandosi da questi (punto 15).

In secondo luogo invece, è stata valutata la concentrazione in prossimità del punto di alimentazione dei digestori (punto 7 evidenziato in verde in Fig. 4.26) : questo punto risulta essere un hotspot di concentrazione sia per quanto riguarda il metano che per quanto riguarda l'ammoniaca; infatti il punto in esame non è completamente chiuso ed in prossimità di questo si sono misurati degli incrementi di concentrazione che, per quanto riguarda il metano ha raggiunto picchi di 12 ppm, mentre i valori di ammoniaca sono di 1.4 ppm, associabili principalmente alla presenza di digestato liquido fatto ricircolare all'interno degli impianti.



Fig. 4.26 Punto di alimentazione evidenziato in verde

L'alimentazione dell'impianto viene eseguita manualmente dall'operatore (Fig. 4.27), che carica in parti circa uguali refluo e il trinciato di mais, mentre, attraverso l'attivazione di una pompa, viene pompato il digestato liquido.

L'hotspot considerato risulta essere influente in maniera parziale in quanto, durante le fasi di attività dell'impianto, il caricamento viene eseguito a cadenza oraria, con una durata di circa 4/5 minuti.



Fig. 4.27 Caricamento digestori.

4.2.3 Digestato

Il digestato rimosso dai digestori viene preliminarmente trattato all'interno di un separatore e da questo escono due materiali: il digestato liquido, nel quale si ha ancora un contenuto di sostanze solide, con valori però molto bassi in percentuale, ed il digestato solido, che ha una percentuale di solido superiore al 90%.

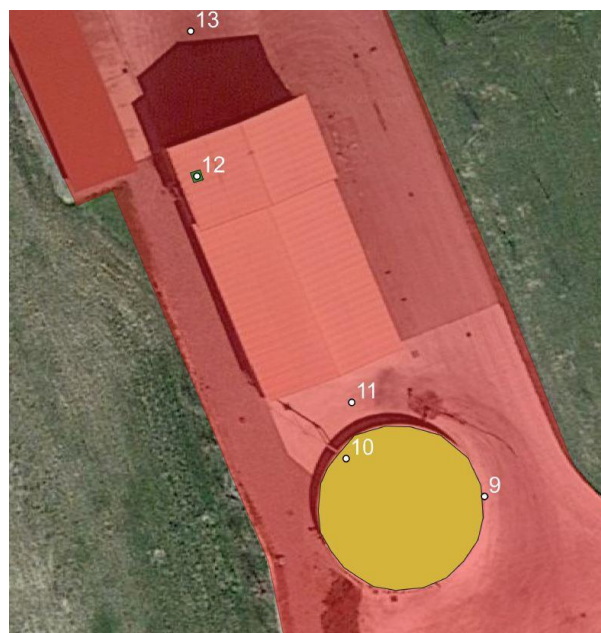


Fig. 4.28 Digestato Solido Liquido

Da Fig. 4.28 si possono notare:

- In giallo la vasca di stoccaggio del digestato liquido (Fig. 4.29) nella quale la concentrazione è stata valutata nel punto 9 per misurare la concentrazione effettiva rilasciata, il punto 10 per misurare il rilascio associato al punto di scarico del liquido ed infine il punto 11 per valutare come la concentrazione di GHG si ripartisce nelle aree limitrofe:
- In verde (indicato dal punto 12) è stata misurata la concentrazione del cumulo di stoccaggio del digestato solido, mentre nel punto 13 si è valutato come lo stoccaggio di digestato solido influenzi le aree limitrofe.

Il digestato liquido viene stoccato all'interno di una vasca a cielo aperto, generando così un incremento della concentrazione anche nelle aree limitrofe (Fig. 4.29).



Fig. 4.29 Stoccaggio digestato liquido

La concentrazione di metano misurata risulta essere pari a 23.8 ppm, valore circa analogo a quello misurato nel punto nel quale questo materiale viene scaricato, pari a 23.4 ppm.

Il digestato liquido viene prodotto in maniera continua dal separatore presente in impianto, e viene scaricato, con portate variabili. La variabilità della portata, principalmente nelle fasi di picco, porta anche ad un incremento della concentrazione sia di metano che di ammoniaca, con valori di circa 30 ppm per il primo e valori massimi superiori a 20 ppm per il secondo componente.

Considerando che la vasca è interrata rispetto alla quota dalla quale sono state eseguite le misurazioni, con una distanza dal punto di misurazione e il pelo libero del liquido di circa 3 m, fatta eccezione per il punto di scarico che si trova alla stessa quota delle misurazioni, dimostra come il prodotto in esame risulta essere fortemente influente per quanto riguarda il rilascio di gas inquinanti, mentre da un punto di vista applicativo, è utile ricircolare il materiale all'interno del digestori visto la presenza ancora di prodotti interessanti.

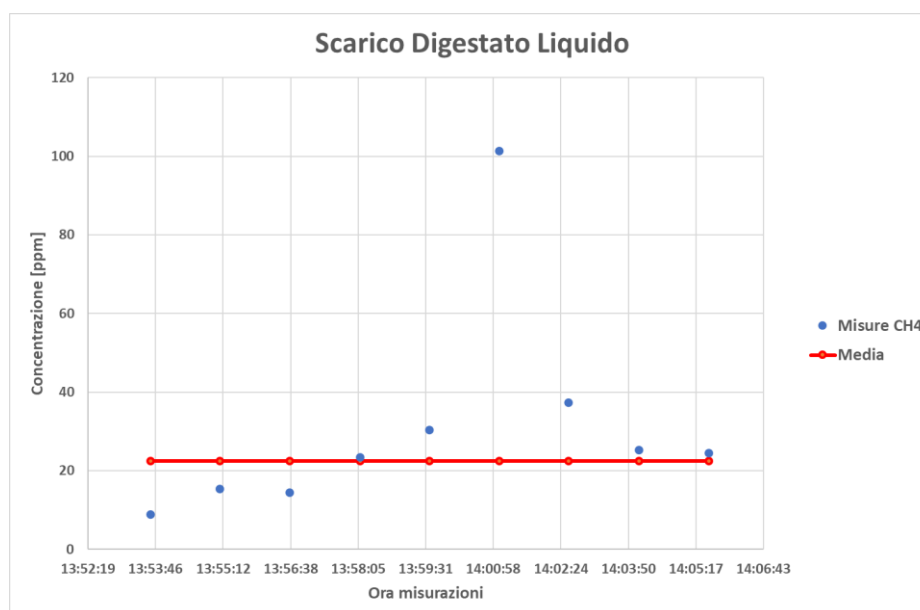


Fig. 4.30 Scarico digestato liquido

In Fig. 4.30 viene riportato l'andamento della concentrazione di metano in prossimità del punto di scarico del digestato liquido; si può notare come l'andamento della concentrazione sia circa costante, con un picco associato ad un incremento della portata scaricata, evento verificatosi durante le misurazioni, con una successiva diminuzione della portata ed un ritorno ai valori medi registrati precedentemente.

Oltre che il riuso in impianto, il materiale viene periodicamente prelevato in quanto, vista la composizione, può essere utilizzato come fertilizzante per terreni

agricoli, considerando anche la stabilità del prodotto derivante dalla degradazione precedente nel digestore della maggior parte dei composti volatili.

Il digestato solido, invece, dopo essere stato prodotto dal separatore, viene collezionato in cumulo all'interno di una trincea coperta e, raggiunta un'altezza idonea, viene spostato e accumulato con tutto il materiale prodotto in fondo alla trincea. (Fig. 4.31)



Fig. 4.31 Stoccaggio digestato solido

Vista la sua natura, il prodotto presenta delle concentrazioni di metano ed ammoniaca inferiori a quelle che sono le concentrazioni misurate sia nel digestato liquido che nel refluo da trattare.

Ne deriva che, in seguito alla degradazione dei principali componenti volatili, il prodotto risulta essere quasi inodore, o comunque non presenta le caratteristiche maleodoranti dei vari reflui zootecnici esistenti.

Sotto il punto di vista delle concentrazioni di metano misurate risultano dei valori variabili in relazione ai punti di misura considerati:

- Una concentrazione di circa 22 ppm nel punto dal quale il materiale viene estruso prima di essere depositato;
- Circa 7 ppm in prossimità del cumulo di stoccaggio temporaneo;

Valori pari a quelli misurati a livello ambientale, tra i 2.5 ppm e i 3 ppm, allontanandosi qualche metro dal cumulo.

Viceversa, rispetto a quanto valutato per il metano, la concentrazione di ammoniaca risulta essere in media superiore a 20 ppm, con alcuni picchi misurati superiori a 40 ppm.

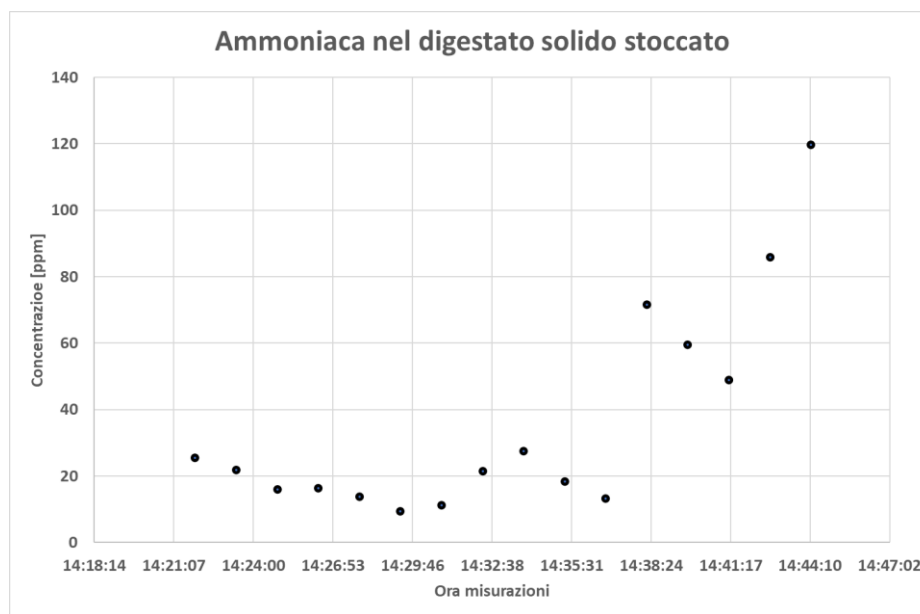


Fig. 4.32 Ammoniaca nel digestato solido

In Fig. 4.32 viene riportato l'andamento della concentrazione di ammoniaca nel digestato liquido: si riscontrano dei valori variabili, ma nell'intorno dei 20 ppm nel punto di estrusione del digestato. I valori salgono però notevolmente quando si va a valutare la concentrazione in prossimità del cumulo stesso. (Fig. 4.28 punto 12)

4.2.4 Analisi Finale dei dati

Come emerso dalle misurazioni svolte in data 18/10/2022, all'interno di un impianto di biogas da effluenti zootecnici, esistono diversi punti che possono risultare problematici per quanto riguarda un rilascio di GHG, principalmente ammoniaca e metano.

Considerando la catena produttiva che porta alla produzione di biogas, il punto che risulta essere sicuramente più problematico è lo stoccaggio del refluo "fresco" ancora da trattare; infatti, come valutato anche nel paragrafo 4.1, lo stoccaggio a cielo aperto di refluo bovino porta al rilascio di metano, vista la

composizione del materiale, e inoltre risulta essere fortemente sgradevole l'odore associato.

Sotto un punto di vista ideale, la soluzione migliore sarebbe quella di non stoccare il materiale per un tempo prolungato, ma anzi di riceverlo giornalmente e, nell'arco della giornata lavorativa, caricarlo nei digestori.

Risulta invece una considerazione differente per il trinciato di mais; il prodotto, come misurato, rilascia delle concentrazioni di metano molto inferiori a quelle emesse dagli effluenti zootecnici, ed inoltre, per legge, va stoccato in maniera annuale, ovvero il quantitativo di prodotto da stoccare in impianto all'inizio dell'anno lavorativo, deve essere sufficiente per soddisfare il fabbisogno di un anno di funzionamento dei digestori.

Avanzando nella catena, il secondo punto critico è l'alimentazione dei digestori; vista la configurazione dell'impianto e il modo nel quale viene svolta questa operazione, non esistono soluzioni che possano portare ad una riduzione del rilascio di metano ed ammoniaca, ma va comunque tenuto conto che l'operazione viene svolta a cadenza oraria, con una durata di qualche minuto, pertanto, a differenza dello stoccaggio il punto di caricamento dell'impianto non risulta essere problematico.

L'ultimo punto dal quale vengono emesse alte quantità di metano e ammoniaca, con annesse concentrazioni elevate, è lo stoccaggio del digestato liquido; il materiale viene alimentato in continuo nella vasca di stoccaggio e il liquido viene stoccato a cielo aperto; pertanto, risulta essere un punto di emissione continuo, come per lo stoccaggio del materiale.

La soluzione più idonea sarebbe quella di andare a scaricare e stoccare il materiale all'interno di una vasca chiusa, in modo tale da ridurre il rilascio di elevate concentrazioni di GHG in atmosfera in maniera incontrollata.

Un'ulteriore considerazione va anche fatta per il digestato solido; come prevedibile il materiale, anche se stabilizzato in seguito a degradazione anaerobica presenta comunque concentrazioni di metano e ammoniaca superiori a quelle normalmente misurate.

Alcuni studi [24] riportano che, vista la presenza di nutrienti, principalmente azoto sotto forma ammoniacale, il materiale risulta essere idoneo allo spandimento su terreni come fertilizzante, con anche un valore economico,

vista la possibilità di vendere un materiale che, a differenza del refluo fresco, risulta essere anche inodore.

Viene riportata in Fig. 4.33 una mappa tematica sulla concentrazione di metano, nella quale viene evidenziata la presenza di hotspot di concentrazione, e come questi influenzino anche le aree circostanti.

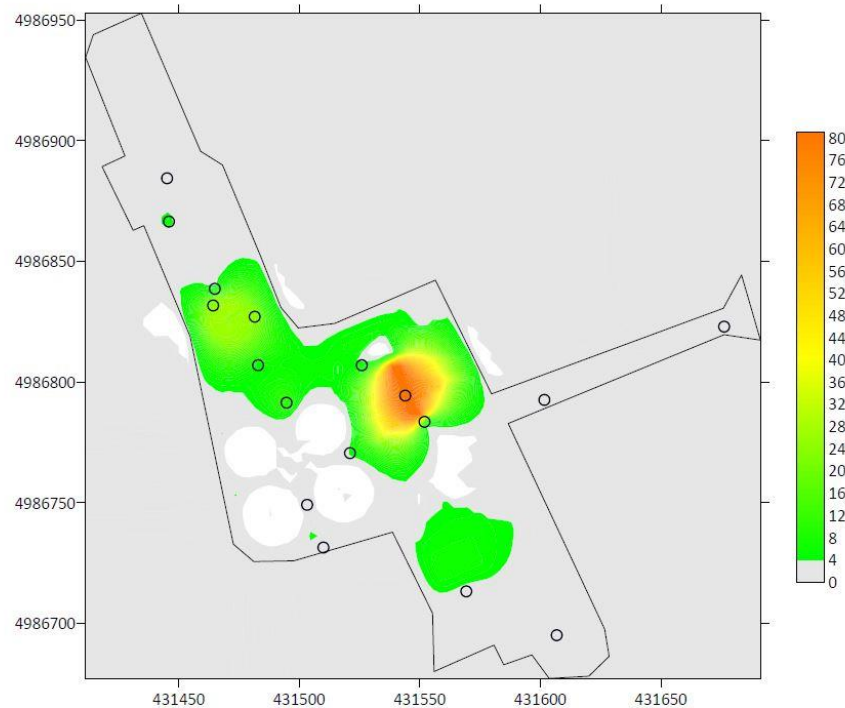


Fig. 4.33 Concentrazione Metano

L'area dell'impianto è delineata dal poligono nero e sono riportati i punti nei quali sono state svolte le misure.

Si può notare come, già emerso dalle descrizioni nei paragrafi precedenti, esistono hotspot di concentrazione:

- L'area nella quale viene generata la concentrazione maggiore di metano è quella associata allo stoccaggio di refluo “fresco” prima della digestione;
- Avendo valutato la concentrazione di metano a terra, per quanto riguarda i digestori, è stata impostata una concentrazione nulla, e si possono notare i 4 impianti riportati in bianco Fig. 4.33;
- Un altro hotspot di metano, con concentrazioni di metano inferiori rispetto allo stoccaggio del refluo, è associato alla vasca di deposito del refluo liquido che, essendo a cielo aperto rilascia quantitativi di metano che influenzano anche l'area circostante;

- L'ultimo punto di interesse è quello che risulta isolato nella porzione superiore dell'impianto, in figura riportato nella parte alta, che è associato al cumulo di digestato solido stoccato nel cumulo.

Per l'interpolazione dei dati si è scelto di utilizzare come tecnica di regressione il metodo Kriging, una tecnica utilizzabile per l'interpolazione lineare in una, due o tre dimensioni, ottenuta mediante equazioni lineari, nelle quali vengono valutati coefficienti tra due punti stimati o tra un punto stimato ed uno da stimare.[25]

Non è stata generata una mappa di concentrazione di ammoniaca, in quanto, fatta eccezione dei vari hotspot considerati, come riportato nei paragrafi precedenti, i valori riscontrati in punti che si possono ritenere "indisturbati", risultano concentrazioni circa costanti tra gli 0.7 ppm ed 1 ppm, con poche eccezioni valori superiori ad 1 ppm.

Per quanto riguarda l'andamento della concentrazione di anidride carbonica in impianto, viene riportata una mappa tematica in Fig. 4.34 , nella quale sono indicati i punti nei quali sono state svolte le misurazioni e i digestori anaerobici.

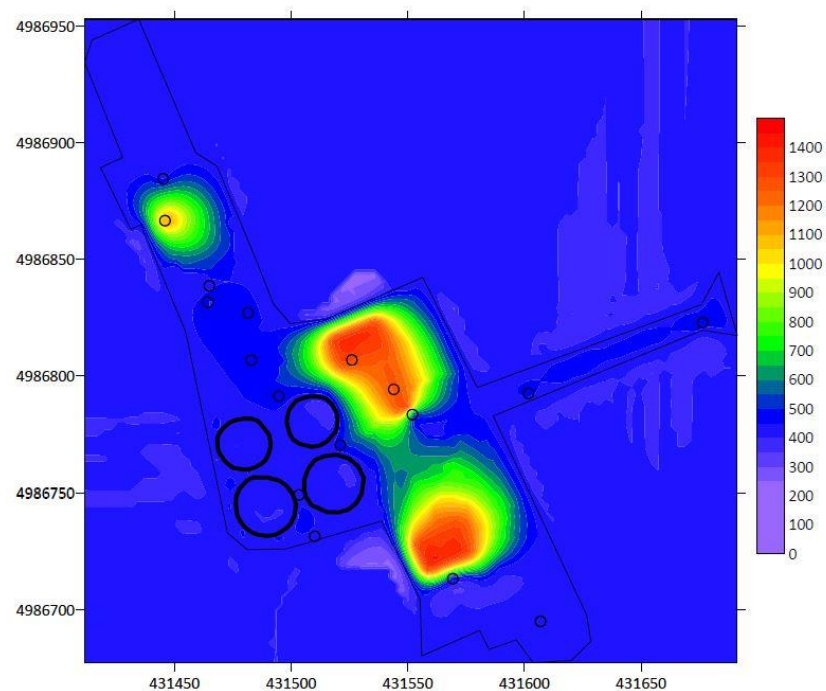


Fig. 4.34 Mappa Anidride Carbonica

Si può notare come, in maniera analoga a quanto valutato per il metano, si misura una concentrazione di anidride carbonica circa costante pari a 425 ppm in

tutto l'impianto, fatta eccezione per quei punti nei quali si hanno degli incrementi di concentrazione; in particolare, gli hotspot principali di concentrazione sono le due trincee di stoccaggio, all'interno delle quali sono stati misurati picchi con concentrazioni superiori ai 1000 ppm. Diversamente da quanto valutato per il metano, la concentrazione maggiore di anidride carbonica viene misurata in prossimità dello stoccaggio di trinciato di mais invece che in prossimità del refluo bovino.

Un altro hotspot risulta essere il cumulo di digestato solido, nel quale vengono misurate delle concentrazioni nell'ordine dei 1000 ppm.

In ultimo va considerato il digestato liquido, che non produce un incremento nelle concentrazioni di anidride carbonica, con dei valori di concentrazione di anidride carbonica prossimi a quelli misurati in zone dell'impianto indisturbato, associabile alla solubilità della sostanza in esame.

5 Conclusioni

Il monitoraggio di GHG risulta essere sempre più necessario per valutare le eventuali emissioni fuggitive o diffuse di gas, in particolare metano e protossido di azoto, da particolari tipologie di impianti o di attività, ad esempio agricole e di allevamento.

Nel presente lavoro di tesi si è cercato di andare a monitorare quali siano le concentrazioni dei principali GHG in prossimità dello stoccaggio parzialmente incontrollato di letame bovino e all'interno di un impianto di digestione anaerobica.

Nel primo caso, oltre che l'obiettivo di andare a valutare le concentrazioni, si aveva anche lo scopo di comparare due strumenti, attraverso misurazioni simultanee in serie, che negli ultimi anni stanno avendo sempre una maggiore applicazione per quanto riguarda il monitoraggio di gas serra: lo FTIR ed il TDALS. L'utilizzo accoppiata aveva come duplice scopo quello di avere dei risultati in tempo reale sull'effettiva correttezza delle concentrazioni di metano valutate: il TDLAS, essendo selettivo per un singolo gas ma più reattivo fornisce valori di concentrazioni in maniera continua; lo FTIR, effettuando la media più spettri, risulta essere meno reattivo e pertanto fornisce un valore di concentrazione ogni 90 secondi. Eseguendo le operazioni in questo modo, ed elaborando in seguito i dati ottenuti, è emerso come si siano ottenuti dei valori di concentrazione attendibili, validando così i risultati misurati e forniti da entrambi gli strumenti. In termini pratici è emerso come in prossimità del cumulo si vengano a generare degli incrementi di concentrazione di metano, anidride carbonica ed in alcuni casi anche di vapor d'acqua, sinonimo del fatto che c'è una fermentazione del materiale.

L'importanza di mitigare rilasci incontrollati di metano in atmosfera deriva dal fatto che metano ha un potere di riscaldamento globale pari a 84 volte quello di una pari massa di CO₂ se si considera un arco temporale di 20 anni.

Sotto questo punto di vista è stato analizzato un impianto di digestione anaerobica. Vista la sua natura e quello che è lo scopo di un impianto, risultano all'interno di un impianto aree e punti critici all'interno dei quali vengono a svilupparsi perdite di metano, anidride carbonica ed ammoniaca in particolare, ed essere in grado di quantificare ed indentificare questi punti è il principio chiave da applicare per essere mitigare e successivamente abbattere le emissioni da un impianto che nasce con lo scopo di produrre un'energia rinnovabile e a basse

emissioni di gas serra. Fatta eccezione per alcune aree nelle quali sono state misurate concentrazioni elevate dei principali GHG, la maggior parte dell'impianto risulta avere concentrazioni poco al di sopra del "bianco ambientale" (circa 2 ppm). Le aree più critiche risultano essere essenzialmente quelle nelle quali vengono stoccati i vari materiali: infatti sono le trincee dove viene depositato il materiale da alimentare e il duplice stoccaggio di digestato solido e liquido.

Come emerso dalla comparazione bibliografica, infatti, fatta eccezione per le valvole di pressione all'interno delle quali si vengono a generare perdite per errori nell'impostazione dei parametri di controllo, le principali zone che portano a rilasci di GHG con conseguenti incrementi di concentrazione dei principali gas serra sono queste aree nelle quali si ha uno stoccaggio a cielo aperto di materiali, con un rilascio diretto in atmosfera.

Un monitoraggio continuo, partendo da quelle che possono essere considerate le aree più nevralgiche, porta non solo dei benefici ambientali, con una riduzione nella concentrazione di GHG, ma anche ad un vantaggio in termini economici, riducendo le perdite di biogas prodotto, ed andando ad ottimizzare tutta la catena che porta alla produzione di biogas a partire da effluenti zootecnici.

6 Bibliografia

- [1] M. de A. D'Agosto, Air pollutant and greenhouse gas emissions (GHG), in: *Transp. Energy Use Environ. Impacts*, Elsevier, 2019: pp. 227–257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813454-2.00006-4>.
- [2] P.M. Owens, *Environmental Chemistry* (Baird, Colin), J. Chem. Educ. 73 (1996) A276. <https://doi.org/10.1021/ed073pA276.2>.
- [3] V.A. Vavilin, S.V. Rytov, L.Ya. Lokshina, A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter, *Bioresour. Technol.* 56 (1996) 229–237. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X).
- [4] P.M. Sanders, A.Q. Bui, K. Weterings, K.N. McIntire, Y.-C. Hsu, P.Y. Lee, M.T. Truong, T.P. Beals, R.B. Goldberg, Anther developmental defects in *Arabidopsis thaliana* male-sterile mutants, *Sex. Plant Reprod.* 11 (1999) 297–322. <https://doi.org/10.1007/s004970050158>.
- [5] E. Magnano, *Biogas da discarica: manuale di progettazione, gestione e monitoraggio degli impianti, con modello di calcolo BIO-5 in Excel*, EPC, Roma, 2010.
- [6] M. El-Fadel, A.N. Findikakis, J.O. Leckie, Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling, *J. Environ. Manage.* 50 (1997) 1–25. <https://doi.org/10.1006/jema.1995.0131>.
- [7] A. Hilkieh Igoni, M.J. Ayotamuno, C.L. Eze, S.O.T. Ogaji, S.D. Probert, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Appl. Energy.* 85 (2008) 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.07.013>.
- [8] Sviluppare l'utilizzo del biometano per recuperare al meglio gli scarti organici, *Sviluppo Biometano.* (n.d.). <https://italiadomani.gov.it/it/Interventi/investimenti/sviluppo-biometano.html>.
- [9] J. Liebetrau, T. Reinelt, A. Agostini, B. Linke, Methane emissions from biogas plants: methods for measurement, results and effect on greenhouse gas balance of electricity produced, IEA Bioenergy, United Kingdom?, 2017.
- [10] T. Kvist, N. Aryal, Methane loss from commercially operating biogas upgrading plants, *Waste Manag.* 87 (2019) 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.023>.

- [11] T. Reinelt, A. Delre, T. Westerkamp, M.A. Holmgren, J. Liebetrau, C. Scheutz, Comparative use of different emission measurement approaches to determine methane emissions from a biogas plant, *Waste Manag.* 68 (2017) 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.053>.
- [12] F. Brizzo, Biogas: l'Italia è terzo produttore al mondo dopo Germania e Cina, *Green Blue*. (n.d.).
- [13] C. Fabbri, S. Piccinini, Linee guida per la costruzione e la gestione di impianti, (2012).
- [14] Commissione tecnica Biomasse Enama, Caratteristiche tecniche delle biomasse e dei biocombustibili, (n.d.).
- [15] K. Singh, K. Lee, J. Worley, L. M. Risse, K. C. Das, Anaerobic Digestion of Poultry Litter: A Review, *Appl. Eng. Agric.* 26 (2010) 677–688. <https://doi.org/10.13031/2013.32061>.
- [16] V. Burg, G. Bowman, M. Haubensak, U. Baier, O. Thees, Valorization of an untapped resource: Energy and greenhouse gas emissions benefits of converting manure to biogas through anaerobic digestion, *Resour. Conserv. Recycl.* 136 (2018) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.004>.
- [17] S.C. Bhattacharya, J.M. Thomas, P. Abdul Salam, Greenhouse gas emissions and the mitigation potential of using animal wastes in Asia, *Energy*. 22 (1997) 1079–1085. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(97\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(97)00039-X).
- [18] P.L. Meyer, M.W. Sigrist, Atmospheric pollution monitoring using CO₂ - laser photoacoustic spectroscopy and other techniques, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 1779–1807. <https://doi.org/10.1063/1.1141097>.
- [19] J. Driscoll, Monitoring of Soil Gas Extraction and Soil Gas by PID and FID Analyzers, in: L.G. Everett, M.L. Kram (Eds.), *Contin. Soil Gas Meas. Worst Case Risk Parameters*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 2013: pp. 141–156. <https://doi.org/10.1520/STP157020130032>.
- [20] S. Papa, *Biochimica: metodi e tecniche preparative ed analitiche*, Gnocchi, Napoli, 1995.
- [21] N.L. Alpert, W.E. Keiser, H.A. Szymanski, J.H. Shaw, *IR—Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, *Phys. Today*. 27 (1974) 47–49. <https://doi.org/10.1063/1.3128591>.

- [22] J. Hodgkinson, R.P. Tatam, Optical gas sensing: a review, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2013) 012004. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/1/012004>.
- [23] M. Lackner, TUNABLE DIODE LASER ABSORPTION SPECTROSCOPY (TDLAS) IN THE PROCESS INDUSTRIES – A REVIEW, *Rev. Chem. Eng.* 23 (2007). <https://doi.org/10.1515/REVCE.2007.23.2.65>.
- [24] K. Möller, T. Müller, Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review: Digestate nutrient availability, *Eng. Life Sci.* 12 (2012) 242–257. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>.
- [25] D.E. Myers, Interpolation and estimation with spatially located data, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 11 (1991) 209–228. [https://doi.org/10.1016/0169-7439\(91\)85001-6](https://doi.org/10.1016/0169-7439(91)85001-6).

7 Ringraziamenti

Il mio percorso universitario giunge ormai alla sua conclusione, dopo 5 anni fatti di belli e di brutti momenti (per fortuna più belli che brutti). Dopo questo tempo, posso dire di essere maturato sia sotto un punto di vista accademico che come persona e se è così è solamente grazie alle persone che mi sono state vicine e mi hanno aiutato in questi anni.

Voglio prima di tutto ringraziare i professori Sethi e Casasso e l'ingegnere Manassero che mi hanno seguito durante il periodo di realizzazione della tesi, supportandomi e soprattutto sopportandomi, da ognuno di loro ho appreso insegnamenti utili che porterò con me nel mio futuro.

Alle persone più importanti della mia vita, mia MADRE e mio PADRE, potrei scrivere mille pagine e non basterebbero per dirvi grazie di tutto quello che avete fatto e state facendo per me; vi ringrazio di tutto il supporto sotto tutto i punti di vista che mi date da sempre. Siete il mio esempio. VI VOGLIO BENE!

Grazie a mia sorella Giorgia, che è sempre presente e pronta a darmi una mano; siamo lontani ma so che posso contare su di te e tu puoi farlo su di me.

Ringrazio il grande Alessandro Scelli, sempre disponibile, che mi ha aiutato nella realizzazione di questa tesi, andando a correggere il mio "italiano", ma a prescindere sempre disposto a darmi una mano o dei consigli utili.

A tutti i miei amici, mi conoscete e sapete ormai come sono fatto. Potrei dedicare ad ognuno di voi una pagina di questi ringraziamenti ma non sono il tipo che scrive dediche o frasi smielate. Se ho raggiunto questo primo traguardo nella mia vita è anche grazie a voi, che, a Sulmona, Torino o dovunque mi fossi trovato, avete condiviso con me del tempo e mi avete strappato un sorriso. A tutti i bei momenti insieme passati e futuri.

Domenico Ficorilli