

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Studio dei pre-trattamenti per l'ottimizzazione del
processo di digestione anaerobica in impianti di scala
laboratorio e pre-pilota**



Relatore

Prof. Raffaele Pirone

Relatore esterno

Dott. Roberto Ciccoli

Correlatrice

Ing. Francesca Demichelis

Candidata

Beatrice Maria Daniela Sceberras

Marzo 2023

Indice

1	Introduzione	1
2	Digestione anaerobica	3
2.1	Fasi del processo.....	3
2.2	Parametri di processo.....	4
3	Materiali e metodi	7
3.1	Determinazione del FOS-TAC	7
3.2	Determinazione dell'H ₂ S	7
3.3	Determinazione del COD	8
3.4	Determinazione della CO ₂ e del CH ₄	8
3.5	Determinazione dei lipidi	9
3.6	Determinazione dell'azoto totale.....	9
3.7	Determinazione delle fibre	11
3.8	Determinazione degli acidi grassi volatili	13
3.9	Analisi CHNS	14
3.10	Pretrattamenti.....	14
3.10.1	Trattamento con campi elettrici pulsati	14
3.10.2	Trattamento termico	16
3.10.3	Trattamento con aggiunta di biochar.....	16
3.11	Allestimento primo caso studio - Trattamento con BioCrack	17
3.11.1	Analisi dei solidi totali e volatili	17
3.11.2	Preparazione batch	18
3.12	Allestimento secondo caso studio - Trattamento termico	20
3.12.1	Analisi dei solidi totali e volatili	20
3.12.2	Preparazione batch	22
3.13	Allestimento terzo caso studio preliminare - Aggiunta di biochar	23
3.13.1	Analisi dei solidi totali e volatili	23
3.13.2	Preparazione batch	24
4	Risultati primo caso studio – Trattamento con BioCrack.....	25
4.1	Analisi FOS-TAC	25
4.2	Analisi H ₂ S	26
4.3	Analisi COD	27
4.4	Analisi CH ₄ e CO ₂	28
4.5	Analisi CHNS	29
4.6	Analisi lipidi	29
4.7	Analisi azoto totale	30

4.8	Analisi fibre	30
4.9	Analisi acidi grassi volatili	31
4.10	Analisi giornaliera del metano prodotto	33
4.11	Modello di analisi di Gompertz modificato.....	35
4.12	Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas	36
5	Risultati secondo caso studio - Trattamento termico	38
5.1	Solidi volatili persi.....	38
5.2	Analisi FOS-TAC	39
5.3	Analisi H ₂ S	40
5.4	Analisi COD	41
5.5	Analisi CH ₄ e CO ₂	44
5.6	Analisi lipidi	44
5.7	Analisi azoto totale	45
5.7.1	Analisi fibre.....	46
5.7.2	Analisi CHNS.....	47
5.7.3	Analisi acidi grassi volatili	47
5.8	Analisi giornaliera del metano prodotto	49
5.9	Modello di analisi di Gompertz modificato.....	51
5.10	Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas	53
6	Risultati terzo caso studio preliminare – Aggiunta di biochar.....	54
6.1	Riduzione solidi.....	54
6.2	Analisi lipidi	54
6.3	Analisi azoto totale	55
6.4	Analisi fibre	56
6.5	Analisi giornaliera del metano prodotto	57
6.6	Modello di analisi di Gompertz modificato.....	60
6.7	Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas	61
7	Conclusioni e aspettative future.....	62
8	Bibliografia	65

1 Introduzione

L'utilizzo delle fonti fossili è destinato ad affievolirsi di anno in anno a causa non solo della limitatezza e della non rinnovabilità di questa risorsa ma delle emissioni di gas serra, soprattutto CO₂, che ne derivano. Nonostante vi siano ancora numerose riserve alle quali poter accedere, l'estrazione diventa sempre più impegnativa e dispendiosa in termini economici ed energetici poiché i pozzi petroliferi facilmente raggiungibili sono già sfruttati. I gas serra sono la causa principale dei cambiamenti climatici che impattano sulla sostenibilità ambientale, sociale ed economica dell'intero pianeta. In tale contesto, le energie rinnovabili, stanno assumendo un ruolo sempre più centrale e strategico nel soddisfare il fabbisogno energetico mondiale.

Da qui nasce l'esigenza di trovare dei validi sostituti in grado di soddisfare il fabbisogno energetico mondiale. Al giorno d'oggi, vi sono diversi processi che consentono di ricavare energia da fonti rinnovabili; tra le più efficienti troviamo l'eolica, la geotermica, l'idroelettrica e quella solare.

Negli ultimi decenni la produzione di energia dalle biomasse è cresciuta rapidamente; esse possono avere differenti origini, ad esempio i residui agricoli e forestali, gli scarti dell'industria agroalimentare, la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) o i reflui degli allevamenti. Si possono anche coltivare delle specie vegetali dedicate allo scopo di ricavare energia, come barbabietole da zucchero, colza, cereali. Tuttavia, questa scelta è largamente discussa e contestata in quanto occupare terreno o utilizzare colture edibili per ricavare biocombustibili o energia è eticamente scorretto oltre ad essere poco conveniente sotto il profilo energetico.

La biomassa rappresenta la forma più complessa di accumulo dell'energia solare, essendo in grado di trasformarla in energia chimica grazie alla fotosintesi clorofilliana. Essa è considerata una risorsa rinnovabile se usata opportunamente, ovvero se il ritmo di impiego non supera la sua capacità di rigenerazione. Avendo una bassa densità energetica, necessita di grandi aree e può richiedere elevati volumi di fertilizzanti e irrigazione.

La biomassa solitamente non viene utilizzata tal quale, può essere infatti pretrattata attraverso diversi processi al fine di incrementare la sua resa a metano:

- fisico-meccanici, come la triturazione, l'estrusione, disintegrazione elettrocinetica;
- termici, che mirano al riscaldamento del substrato sotto pressione al fine di rompere la struttura lignocellulosica e rendere la biomassa più facilmente accessibile ai microrganismi;
- chimici, che utilizzano sostanze acide o basiche.

Un importante fattore da tenere in considerazione è il bilancio energetico e i costi del pretrattamento, da comparare con l'incremento dell'efficienza che si ottiene.

A seguito di questi pretrattamenti, si possono eseguire diversi tipi di processi a seconda del prodotto che si vuole ricavare:

- La combustione è il processo più semplice da realizzare ma anche il meno virtuoso, finalizzato alla produzione di calore ed energia; può portare ad efficienze elevate se si utilizzano biomasse ricche di cellulosa e lignina con un basso grado di umidità. La combustione di biomassa produce inevitabilmente composti tossici e polveri sottili che necessitano di trattamenti prima di essere dispersi in atmosfera; la CO₂ emessa è invece biogenica, ovvero è la CO₂ che si è accumulata nella pianta durante

il suo ciclo vitale e che è quindi stata sottratta all'atmosfera; il bilancio di anidride carbonica risulta così nullo.

- La gassificazione produce syngas, una miscela di CO, idrogeno e metano usato come combustibile gassoso o per la produzione di prodotti chimici.
- La pirolisi produce un bio-olio utilizzato come combustibile liquido; esistono diverse tecniche di pirolisi, la più efficiente avviene a temperature tra 500 e 600 °C, con tempo di residenza dei vapori tra 0.1 e 2 secondi.
- La digestione anaerobica (DA), il processo biologico anaerobico su cui si baserà questo elaborato, consiste nella produzione di biogas, una miscela costituita da CH₄ e CO₂ che può essere utilizzato per produrre energia elettrica e calore.

Il presente lavoro consiste nello studio dell'effetto di diversi pretrattamenti della biomassa al fine di ottimizzare la resa di metano nel biogas prodotto dalla DA. La biomassa utilizzata è una miscela costituita al 30% da fanghi di depurazione ispessiti e al 70% da FORSU, ovvero la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, calcolati sulla frazione volatile delle due componenti. Come inoculo si è utilizzato il digestato prodotto da un impianto di DA su scala reale. Sono state svolte tre prove sperimentali, caratterizzate da un diverso pretrattamento:

- con campi elettrici pulsati, utilizzando il BioCrack con un'intensità di trattamento pari a 5 kWh/m³;
- termico, eseguito per 3 h a 90 °C;
- con aggiunta di biochar di due diverse pezzature e concentrazioni, 2 g/L e 6 g/L.

Di seguito è riportato lo stato dell'arte del processo di digestione anaerobica, in cui si descrivono le varie fasi che la contraddistinguono e le reazioni chimiche interessate; in "Materiali e metodi" sono riportate le procedure e le strumentazioni utilizzate per realizzare gli esperimenti e infine vengono presentati i risultati ottenuti dalle tre prove. Per concludere sono stati confrontati gli esiti dei tre pretrattamenti, al fine di evidenziarne gli effetti sul processo di DA e sulla loro influenza sui diversi parametri analizzati.

2 Digestione anaerobica

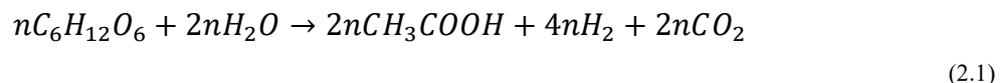
2.1 Fasi del processo

La digestione anaerobica è un processo che avviene in condizioni di anaerobiosi, ovvero in assenza di ossigeno, grazie alla presenza di diversi microrganismi contenuti nell'inoculo; essi degradano la sostanza organica formando biogas, una miscela di anidride carbonica e metano, con prevalenza di quest'ultimo.

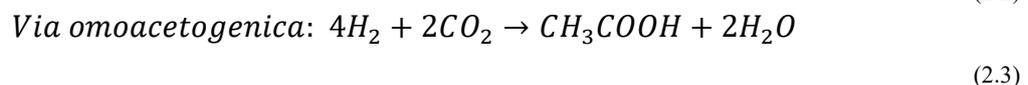
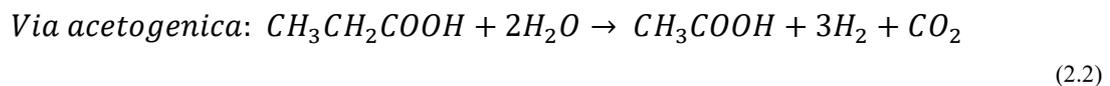
Esistono diverse specie di microrganismi classificabili a seconda dell'intervallo termico ottimale di crescita: psicrofili, per temperature inferiori a 20 °C, mesofili, per temperature comprese tra 20 °C e 40 °C, e termofili, per temperature superiori a 45 °C.

Il processo consta di quattro fasi principali:

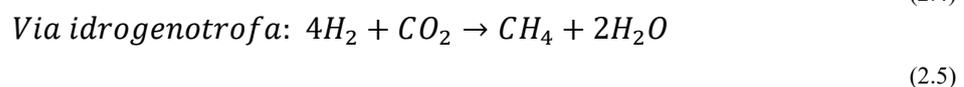
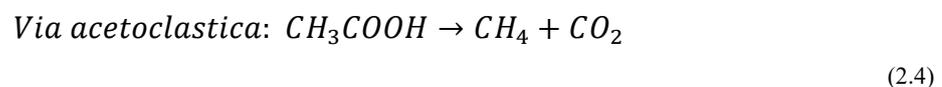
- 1) Idrolisi: i polimeri che costituiscono il substrato, carboidrati, lipidi e proteine, vengono idrolizzati; quindi, scissi in molecole più piccole diventando monomeri. Questa fase può essere caratterizzata dalla formazione di enzimi extracellulari, prodotti dai batteri idrolitici, che favoriscono la trasformazione delle macromolecole oppure dai microrganismi presenti che possono degradare il materiale organico. Tra le varie fasi l'idrolisi è quella più lenta, ragion per cui è quella più limitante.
- 2) Acidogenesi, in cui i monomeri fermentano e grazie all'aiuto da parte di alcuni enzimi si trasformano in piruvato e successivamente in acidi, come quello acetico, propionico e butirrico, che vengono chiamati acidi grassi volatili, VFAs. Di seguito si riporta la reazione generale dell'acidogenesi:



- 3) Acetogenesi, in cui si distinguono due tipi di reazioni a causa dei diversi tipi di batteri che ne prendono parte: vi sono i batteri acetogenici produttori di idrogeno, che convertono i VFAs o alcoli in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno molecolare (2.2) e i batteri omoacetogeni, che producono acido acetico a partire da anidride carbonica e idrogeno molecolare (2.3) [1]. La maggior parte del metano viene prodotto attraverso la prima reazione, ovvero la via acetoclastica, grazie alla dismutazione dell'acido acetico in CH₄ e CO₂.



- 4) Metanogenesi; i batteri metanogeni, che fanno avvenire la metanazione fanno parte degli Archaea, microrganismi che hanno caratteristiche fisiologiche differenti dai batteri. I metanogeni possono essere acetoclastici o idrogenotrofi. I primi producono metano a partire dall'acido acetico (2.4) mentre i secondi utilizzano CO₂ e H₂ (2.5).



Essi svolgono due importanti funzioni nel processo: quelli acetoclastici degradano l'acido acetico e quello formico a CH_4 , permettendo di regolare il pH e non inibire il substrato organico per eccesso di acidità, quelli idrogenotrofi mantengono la concentrazione di H_2 a livelli bassi, usandolo prontamente come agente riducente nella reazione. Infatti, se la via idrogenotrofa è rallentata si osserva un accumulo di H_2 nel mezzo che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può subire fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico [2].

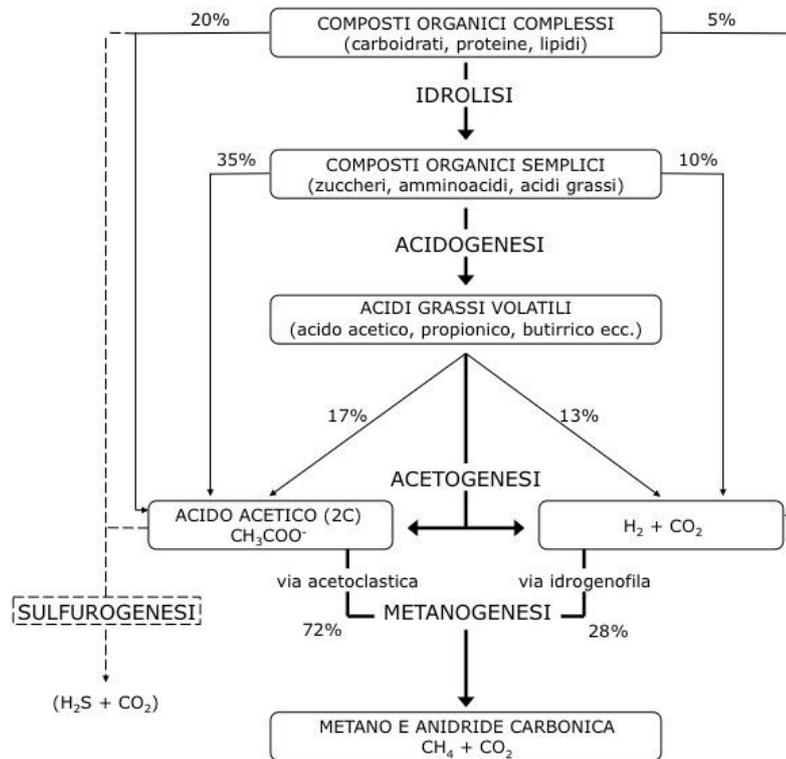


Figura 2.1: Fasi della digestione anaerobica [3]

2.2 Parametri di processo

Al fine di massimizzare la resa del processo è necessario tenere sotto controllo alcuni parametri fondamentali anche perché l'ultima fase della digestione anaerobica, la metanogenesi, è molto sensibile alle variazioni ambientali.

Valori di pH e capacità tampone

Il pH, durante il processo di digestione anaerobica, subisce diverse fluttuazioni: nella fase iniziale si ha la formazione di acidi, pertanto, il valore è intorno a 6; nelle settimane successive questo parametro tende ad aumentare a causa della digestione degli acidi volatili e della produzione di CH_4 rendendo l'ambiente più basico. Tra 6.5-7.5 i microrganismi sono attivi e la digestione è efficiente; valori più elevati indicano l'accumulo di ammoniaca che inibisce sia i batteri acidogeni che i metanogeni, causando anche un'eccessiva produzione di H_2 e H_2S [4]. La capacità tampone nella digestione anaerobica è determinata dall'alcalinità del sistema: gli ioni carbonati HCO_3^- sono i responsabili e mantengono il sistema nel range prefissato [5].

Acidi grassi volatili

I VFAs, dall'inglese "volatile fatty acids", sono acidi monocarbossilici alifatici a catena lineare medio-corta, hanno da uno a sette atomi di carbonio e possono essere a catena lineare o ramificata; i più comuni sono l'acido formico, acetico, propionico, isobutirrico, butirrico, valerico, isovalerico e l'esanoico.

La loro presenza è piuttosto limitata in quanto si ha una quasi immediata conversione in altri composti, ovvero metano e anidride carbonica.

I batteri acidogenici favoriscono la formazione di acido acetico, propionico, butirrico e valerico, mentre la formazione degli acidi grassi a catena più lunga è favorita dai batteri acetogenici [6].

Temperatura

La temperatura è un fattore molto importante da cui dipende la cinetica del processo, la crescita dei microrganismi e l'attività enzimatica. Ci sono diversi microrganismi, psicrofili, mesofili e termofili, che necessitano di diverse temperature per vivere. La temperatura ottimale alla quale vivono gli psicrofili è fino a 25 °C, i mesofili intorno ai 25-45 °C e i termofili sui 45-70 °C. Solitamente il processo viene svolto in condizioni di mesofilia in cui si ha la maggior efficienza nella produzione di gas anche se potrebbe causare una scarsa prestazione nell'avviamento del processo, mentre le condizioni termofili possono causare problemi nella gestione del riscaldamento del serbatoio.

Rapporto C/N

La quantità di carbonio e azoto presente nella biomassa rappresenta un fattore cruciale per la produzione di biogas. Tutti i microrganismi necessitano di azoto dal punto di vista biologico, necessario per costruire le proteine e quindi la struttura cellulare. Il carbonio è utilizzato per fornire energia; in letteratura troviamo un rapporto ottimale di 25/1 di C/N ma esso varia a seconda dell'alimentazione utilizzata [4]. Un valore troppo elevato indica che l'azoto è consumato rapidamente dai metanogeni, che necessitano di proteine, mentre se troppo basso, l'azoto è libero e si accumula come ammoniaca incrementando il pH fino ad un valore critico.

Produzione e composizione biogas

La produzione del biogas varia durante le fasi iniziali e finali, mentre quando il processo raggiunge la stabilità anche la produzione risulta essere costante. La sua composizione è variabile e si aggira intorno al 25-45% di CO₂ e il 55-75% di CH₄ a seconda del materiale utilizzato. Il rapporto tra questi due gas dipende dal grado di ossidazione dei composti carboniosi presenti nel materiale organico, maggiore è maggiore sarà la produzione di CH₄.

Può essere determinata la resa teorica potenziale del metano con il metodo Baserga con un errore del 17% [7], tale errore è dovuto a diversi fattori [4]:

- 1) una frazione del substrato è utilizzata per sintetizzare la biomassa, solitamente un 5-10%;
- 2) parte del substrato non si converte (10%);
- 3) nutrienti limitati.

Solidi volatili e totali

Il contenuto di solidi totali e volatili caratterizza la digestione anaerobica e le tipologie di processo utilizzate. I processi si definiscono ad umido quando la quantità di solidi totali nel digestore è tra il 5-10% in peso; rappresentano la tecnica più diffusa, in particolare per il trattamento dei liquami zootecnici. I reattori principalmente utilizzati sono a mescolamento totale CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor) o UASB (Upflow anaerobic sludge blanket reactor) per biomasse più diluite come fanghi di depurazione da impianti di trattamento delle acque civili. Un'altra tipologia di processo è la digestione semisecca (semi-dry), con valori intermedi di sostanza secca, 10-20%. Infine, vi sono i cosiddetti processi a secco in cui la frazione secca è superiore al 20% in peso. I reattori più utilizzati sono i plug-flow, dove si ha una coclea che sposta la biomassa all'interno del reattore cilindrico, oppure, a biocelle, dove la biomassa fermentescibile è caricata all'interno di celle poste in serie e lasciata digerire per 30-40 giorni. La distinzione del contenuto solido all'interno della biomassa si basa sulla frazione fermentescibile dei solidi totali (ST) denominata solidi volatili totali (SVT). I solidi volatili sono la frazione di sostanza secca volatile determinata come differenza tra i solidi totali e il materiale inerte (ceneri).

Agitazione

L'agitazione è essenziale per mantenere l'omogeneità nei reattori dei processi ad umido ed è necessaria per evitare gradienti di temperatura e la formazione di schiume. Un'agitazione troppo veloce può distruggere la comunità microbica, una troppo lenta causare un'inadeguata miscelazione.

Tempo di ritenzione

Il tempo di ritenzione dipende dalla temperatura e dal substrato utilizzato. Si aggira intorno ai 20-30 giorni, con una fase iniziale in cui si ha l'accrescimento della comunità batterica che progredisce finché si arriva ad una fase stazionaria in cui si ha una produzione costante di metano.

Nutrienti e micronutrienti

I maggiori nutrienti per i batteri sono C, H₂, O₂, N₂, P ed S. Piccole quantità di sodio, potassio, calcio, magnesio e ammoniaca stimolano la crescita ma ad elevate concentrazione hanno un effetto opposto, risultando tossici e controproducenti. La tossicità di alcuni minerali come mercurio e cadmio può inibire la crescita dei batteri all'interno del digestore.

FOS-TAC

Il FOS-TAC rappresenta il rapporto tra gli acidi organici volatili e la capacità di tamponamento alcalina della soluzione; esso è un parametro chiave per la valutazione del processo di fermentazione in quanto permette di individuare i fattori che interferiscono con il processo e che possono causare uno sbilanciamento della biologia del digestore.

COD e BOD

Il COD rappresenta la domanda chimica di ossigeno, ovvero l'ossigeno necessario per ossidare completamente la sostanza organica, tipicamente composta da inquinanti. La determinazione richiede poche ore a differenza del BOD: esso determina la domanda biologica di ossigeno e si basa sull'utilizzo di microrganismi per decomporre la sostanza organica tramite respirazione aerobica.

3 Materiali e metodi

3.1 Determinazione del FOS-TAC

Per la determinazione di questo parametro si pesa il campione e lo si porta a volume, si effettua una titolazione manuale con H₂SO₄ oppure HCl 0,1 N, annotando il volume utilizzato per raggiungere pH 5 e pH 4,4. A questo punto si applica la formula empirica e se ne determina il valore.

$$FOS = [(V_{pH_{4,4}} - V_{pH_5}) \cdot 1,66 - 0,15] \cdot 500 \quad (3.1)$$

$$TAC = \frac{V_{pH_5} \cdot 0,0981 \cdot 50045}{m_{campione}} \quad (3.2)$$

Di seguito si riporta una tabella riassuntiva in cui si attribuisce il significato ai diversi valori ottenibili [8].

Tabella 3.1: Regole empiriche per la valutazione dei rapporti FOS/TAC (valori empirici forniti da DEULA-Nienburg)

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

3.2 Determinazione dell'H₂S

La rilevazione dell'H₂S è stata effettuata in gascromatografia capillare, con uno strumento equipaggiato con iniettore programmabile PTV e detector specifico a fiamma FPD.

I dati della strumentazione sono i seguenti:

- Gascromatografo Thermo Trace, colonna Supel-Q L=30 m; d=0.53 mm;
- spessore fase fissa: 30 µm;
- iniettore PTV con T = 150 °C;
- gas di trasporto: azoto ad una velocità lineare di 30 cm/s.

La temperatura del forno è stata mantenuta in isoterma a 120 °C. Sotto queste condizioni il tempo di ritenzione dell'H₂S era di 2,50 min. Il detector era un FPD (Flame Photometric Detector), un detector a fiamma alimentato con idrogeno ed in cui il fotometro interno era selezionato sulla lunghezza d'onda di emissione dello zolfo (394 nm).

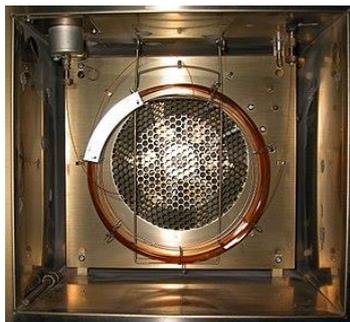


Figura 3.1: Colonna capillare all'interno del forno del gascromatografo [9]

3.3 Determinazione del COD

La sua determinazione viene effettuata grazie ad un forte agente ossidante, il $K_2Cr_2O_7$ in ambiente acido (acido solforico concentrato), solfato d'argento e solfato di mercurio. Il metodo utilizzato si basa sull'analisi colorimetrica, ovvero si ha una cuvetta già pronta all'uso in cui viene inserito il campione, viene digerito a caldo a $150\text{ }^\circ\text{C}$ in un termostato per 2 h. Successivamente si aspetta che la cuvetta si raffreddi e si effettua la lettura tramite spettrofotometro [10].



Figura 3.2: Spettrofotometro DR3900 [11]

3.4 Determinazione della CO_2 e del CH_4

La valutazione di queste due sostanze è stata effettuata mediante gascromatografia. È stata utilizzata una colonna impaccata a setacci molecolari, più versatile nell'analisi di gas permanenti, in grado di dosare contemporaneamente idrogeno, metano e anidride carbonica, che costituiscono oltre il 99% della composizione del biogas. [11]

I dati dello strumento sono i seguenti:

- colonna impaccata Porapack-Q di lunghezza 2 m
- diametro $\frac{1}{4}$ di pollice.

Il gas carrier utilizzato è l'azoto ad una velocità lineare di 50 cm/s e il detector è il TCD tenuto a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Il gas analizzato era costituito da circa il 55-75% di CH_4 e dalla restante parte prevalentemente CO_2 .



Figura 3.3: Gascromatografo per misure di CO_2 e CH_4

3.5 Determinazione dei lipidi

L'analisi dei lipidi viene svolta grazie all'estrattore Soxhlet. Un alto contenuto di grassi all'interno del digestore anaerobico provoca una diminuzione della resa perché hanno un effetto inibente sui batteri acetogeni e sugli archaea metanogeni [12].



Figura 3.4: Estrattore Soxhlet

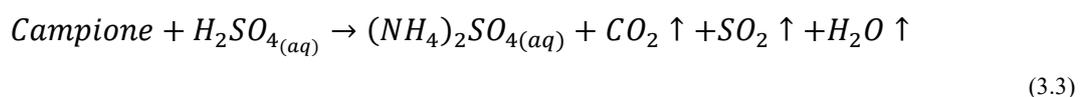
I campioni da analizzare vengono pesati e riposti in ditali di cellulosa posizionati negli appositi slot. Si preparano dei becher con all'interno delle sfere di vetro che servono ad aumentare la superficie di scambio, si versano all'interno 60 mL di n-esano ed appena si raggiunge la temperatura di 170 °C può iniziare il processo. I ditali vengono immersi nella soluzione per 30 min, dopodiché si sollevano in modo da non essere più a contatto con l'n-esano, il quale evapora e condensa risciacquando il campione per altri 60 min. L'estrazione è conclusa, si chiudono i rubinetti per far condensare l'esano grazie ad una serpentina in cui scorre acqua fredda, così che nei becher rimanga solo il grasso estratto dai campioni. Si posizionano in stufa a 105 °C per 15 min in modo da eliminare eventuali residui di esano e successivamente si pesano, determinandone il contenuto di lipidi [13].

3.6 Determinazione dell'azoto totale

L'azoto totale è determinato grazie al metodo Kjeldahl che consta di tre passaggi: digestione, distillazione e retrotitolazione.

Si versano i campioni, previa pesatura, nei provettoni, si aggiungono 10 mL di H₂SO₄ al 98% e una compressa di catalizzatore rame-potassio.

Successivamente, dopo aver acceso il digestore, inizia il processo che durerà 60 min e porterà alla formazione del solfato di ammonio, mentre il resto della materia organica è decomposto ad H₂O e CO₂.



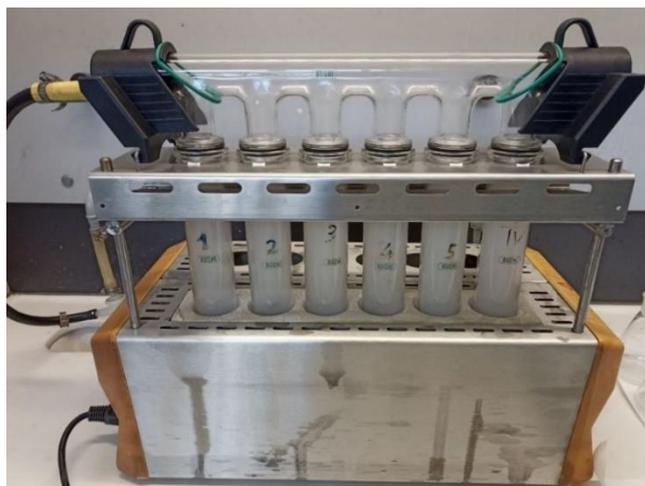
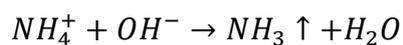


Figura 3.5: Digestore

Si lasciano raffreddare i provettoni e contemporaneamente si preparano delle beute contenenti l'acido bórico e 8 gocce di indicatore per l'azoto ammoniacale. Inizia la fase della distillazione, si aggiungono 5 mL di acido tartarico al 25% all'interno dei provettoni così che, se il pH è nel range desiderato, aggiungendo NaOH la soluzione diventerà blu in quanto l' NH_4^+ presente sarà convertito in NH_3 .



(3.4)



Figura 3.6: BUCHI Distillatore Kjeldahl UNI B-323

Successivamente si effettua la distillazione, in cui l' NH_3 viene aggiunto all'acido bórico presente nella beuta. Titolando con HCl o H_2SO_4 0,1 N fino ad un viraggio rosa dell'indicatore in miscela timolftaleina-rosso metile, si determinano gli ioni ammoniacali presenti in soluzione. Si applica la seguente formula per calcolare il contenuto in grammi [2].

$$N_{tot\%} = \frac{mL_{HCl} \cdot N \left[\frac{eq}{L} \right] \cdot 14 \left[\frac{g}{mol} \right] \cdot 100}{1000 \cdot campione [g]} \quad (3.5)$$

3.7 Determinazione delle fibre

Il contenuto di fibre nella biomassa rappresenta un parametro importante ai fini della resa a biometano.



Figura 3.7: Fibramatic

La valutazione dei diversi componenti è resa possibile da una serie di estrazioni, con detergenti acidi e basici, che permettono di rimuovere un componente alla volta. La composizione dei detergenti e la metodologia usata sono specificate da Van Soest et al [14], che consta di una sequenza di tre estrazioni:

- Determinazione con detergente neutro (NDF):
 - 1) Macinare il campione essiccato all'aria fino alle dimensioni di 1 mm;
 - 2) pesare 1 g di campione in un crogiolo;
 - 3) aggiungere 100 mL di detergente neutro a temperatura ambiente con 0,5 g di Na_2SO_4 e alcune gocce di n-ottanolo (agente antischiuma);
 - 4) portare a bollore e attendere 60 min;
 - 5) filtrare e lavare con acqua bollente per tre volte, successivamente due volte con acetone freddo;
 - 6) asciugare 8 h a 105 °C e lasciar raffreddare nell'essiccatore;
 - 7) pesare (campione finale₁);
 - 8) calcolare le fibre sciolte grazie al detergente neutro:

$$NDF_{\%} = (tara\ crogiolo [g] + campione\ finale_1 [g]) - \left(\frac{tara\ crogiolo [g]}{campione\ iniziale [g] \cdot 100} \right) \quad (3.6)$$

Questo primo step è necessario per solubilizzare e quindi rimuovere composti come i carboidrati, lipidi e alcune proteine che interferirebbero con la lettura dei dati successiva. Il residuo che si ottiene è composto da emicellulosa, cellulosa, lignina, chitina, minerali insolubili e alcune proteine della parete cellulare.

- Determinazione con detergente acido (ADF):
 - 1) Macinare il campione precedente essiccato all'aria fino alle dimensioni di 1 mm;
 - 2) pesare 1 g di campione in un crogiolo;
 - 3) aggiungere 100 mL di detergente acido a temperatura ambiente e alcune gocce di n-ottanolo;
 - 4) portare a bollore e attendere 60 min;
 - 5) filtrare e lavare con acqua bollente per tre volte, successivamente due volte con acetone freddo;
 - 6) asciugare 8 h a 105 °C e lasciar raffreddare nell'essiccatore;
 - 7) pesare (campione finale₁);
 - 8) calcolare le fibre sciolte grazie al detergente acido:

$$ADF_{\%} = (tara\ crogiolo\ [g] + campione\ finale_1\ [g]) - \left(\frac{tara\ crogiolo\ [g]}{campione\ iniziale\ [g] \cdot 100} \right) \quad (3.7)$$

Il secondo step permette di determinare il contenuto di emicellulosa [15]:

$$Emicellulosa\ [g] = Residuo_{NDF}[g] - residuo_{ADF}[g] \quad (3.8)$$

Il residuo è composto da cellulosa, lignina, chitina e minerali insolubili nel detergente acido.

- Determinazione con detergente acido lignina, ovvero H₂SO₄ (ADL):
 - 1) Si utilizza il residuo del detergente acido del metodo precedente.
 - 2) aggiungere 25 mL di H₂S al 72% a temperatura ambiente e continuare l'estrazione a freddo per 3 h, mescolando ogni ora;
 - 3) filtrare e lavare tre volte con acqua bollente fino ad eliminare ogni residuo di acido.
 - 4) asciugare per 8 h a 105 °C e lasciare raffreddare nell'essiccatore;
 - 5) pesare (campione finale₁);
 - 6) calcolare valore ADL:

$$ADL_{\%} = (tara\ crogiolo\ [g] + campione\ finale_1\ [g]) - \left(\frac{tara\ crogiolo\ [g]}{campione\ iniziale\ [g] \cdot 100} \right) \quad (3.9)$$

- 7) asciugare in muffola a 550 °C per 2 h e lasciar raffreddare nell'essiccatore;
- 8) pesare (campione finale₂);
- 9) calcolare le ceneri insolubili (IA):

$$ADL_{IA\%} = \frac{campione\ finale_1[g] - campione\ finale_2[g]}{campione\ iniziale\ [g]} \cdot 100 \quad (3.10)$$

Il terzo step permette di determinare il contenuto di cellulosa:

$$Cellulosa [g] = Residuo_{ADF} [g] - residuo_{ADL} [g] \quad (3.11)$$

La lignina è determinata grazie alla seguente differenza:

$$Lignina [g] = Residuo_{ADL} [g] - residuo_{ADL,IA} [g] \quad (3.12)$$

3.8 Determinazione degli acidi grassi volatili

Per la misura degli acidi grassi volatili (VFAs), anche noti come acidi organici, è stata utilizzata la cromatografia liquida ad alta prestazione HPLC.



Figura 3.8: HPLC [16]

Questa tecnica cromatografica separa i composti di interesse contenuti in un solvente basandosi sull'affinità tra la fase stazionaria, che riveste l'interno della colonna, e la fase mobile che scorre attraverso di essa. La fase mobile utilizzata è H_2SO_4 0,25 mM, una soluzione inerte che non reagisce con gli acidi grassi volatili che si vogliono individuare. Il composto avente una maggiore affinità con la fase stazionaria impiegherà più tempo ad attraversare la colonna; questo tempo prende il nome di tempo di ritenzione. Il campione viene iniettato nella colonna all'interno del flusso della fase mobile che viene spinta nel circuito da pompe reciprocanti a pistone. I composti sono rivelati in un rivelatore aspecifico ad indice di rifrazione.

I parametri di analisi utilizzati sono i seguenti:

- colonna Rezex ROA-Organic Acid H+ (8%);
- lunghezza 300 mm;
- diametro 7.8 mm;
- flusso eluente: 0.6 mL/min;
- rivelatore ad indice di rifrazione Thermo Fisher con cella di flusso di 0,1 mL.

3.9 Analisi CHNS

L'analisi elementare CHNS è una tecnica utilizzata per determinare il contenuto di carbonio, idrogeno, azoto e zolfo presente nel campione analizzato. Essa si basa sulla combustione del campione, il quale produce dei composti gassosi che vengono intercettati mediante gascromatografia permettendo di calcolare in che misura sono presenti. L'analisi è resa possibile grazie ad uno strumento denominato analizzatore elementare Elementar Vario Macro Cube.



Figura 3.9: Elementar Vario Macro Cube [17]

3.10 Pretrattamenti

Come accennato nel capitolo 1, vi sono diversi tipi di pretrattamenti a cui la biomassa può essere sottoposta.

Questo elaborato si focalizzerà sullo studio di tre diversi tipi di pretrattamenti al fine di valutare la quantità e la qualità di biogas prodotto rispetto ai campioni non trattati.

3.10.1 Trattamento con campi elettrici pulsati

Recentemente questa tecnologia ha riscontrato un notevole successo, essa si basa sull'utilizzo di impulsi elettrici ad alta intensità che hanno lo scopo di distruggere le pareti cellulari, facilitando la permeabilità e l'accesso alle sostanze nutritive scomponendo la biomassa in piccoli colloidali. Permette così una maggior efficienza dell'idrolisi in quanto aumenta la biodisponibilità delle sostanze nutritive, accelerando quindi il processo di digestione anaerobica.

Le membrane biologiche sono considerate dei condensatori contenenti materiale dielettrico a bassa permittività che mantengono un gradiente elettrochimico su entrambi i lati della membrana. Questo gradiente si genera a causa dell'eccesso di ioni negativi che si accumulano sulla superficie interna della membrana e ad un uguale numero di positivi all'esterno della cellula. Attraverso la membrana cellulare si forma un potenziale transmembrana chiamato potenziale di riposo. Dopo essere stato esposto a un campo elettrico esterno sufficientemente elevato, gli ioni di membrana migrano verso le pareti causando una differenza di potenziale. Il campo elettrico induce un ulteriore potenziale transmembrana, maggiore rispetto al potenziale naturale della membrana, che è distribuito in modo non uniforme sulla superficie. La rottura della membrana cellulare, nota anche come elettroporazione, si verifica quando il potenziale transmembrana complessivo (somma del potenziale indotto e del potenziale di riposo) raggiunge un valore di soglia, il potenziale critico transmembrana. A seconda dell'intensità del campo elettrico e dell'intensità del trattamento, la rottura della membrana può essere reversibile o irreversibile. Quando l'aumento della permeabilità della membrana è solo temporaneo e la membrana riacquista la sua permeabilità selettiva iniziale una volta cessato il

campo elettrico, si dice che l'elettroporazione è reversibile. Altrimenti, se la cellula muore, la rottura della membrana è irreversibile [18][19].

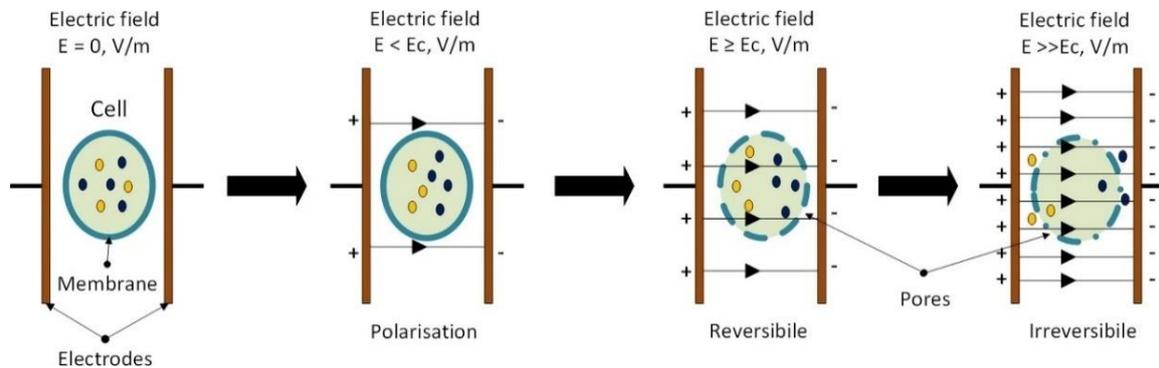


Figura 3.10: Elettroporazione reversibile e irreversibile [11]

Questo pretrattamento è reso possibile grazie al BioCrack, uno strumento che induce un campo elettrico e che sfrutta il principio di disintegrazione elettrocinetica per aumentare l'efficienza dei processi e l'incremento dei rendimenti di biogas.

È così costituito:

- 1) Elettrodo;
- 2) testa dell'elettrodo;
- 3) carcassa del BioCrack;
- 4) vano di trattamento;

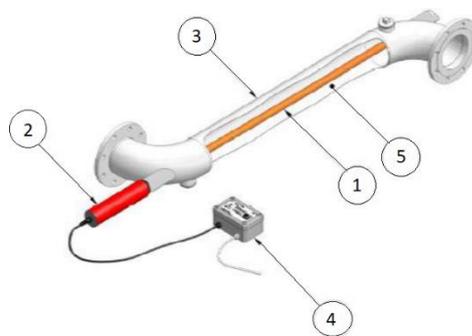


Figura 3.11: Componenti del BioCrack

Solitamente è a due o più moduli, consente di ridurre i costi di esercizio migliorando la resa del gas a differenza di altri pretrattamenti molto onerosi. Il pretrattamento eseguito ha avuto una durata di 15 min, con una portata di 0,5 kg/s e con una potenza di 70 W in quanto è stato utilizzato un BioCrack a due moduli (Figura 3.12). L'intensità di trattamento risulta essere pari a 5 kWh/m³, parametro che tornerà utile per le successive valutazioni.



Figura 3.12: Biocrack a due moduli [20]

3.10.2 *Trattamento termico*

Il trattamento termico è stato eseguito sul substrato in assenza di inoculo per 3 h a 90 °C seguendo la procedura mostrata nel lavoro di Polimeno [21]. Lo scopo è degradare la struttura della biomassa, facilitando il processo di idrolisi che risulta essere quello più limitante, al fine di rendere i nutrienti più accessibili ai batteri e incrementare la resa. Questi pretrattamenti possono essere eseguiti a media o alta temperatura, rispettivamente 100 °C o temperature superiori a 150 °C; ovviamente bisogna considerare il costo energetico che aumenta all'aumentare della temperatura, così come la resa. L'utilizzo di temperature troppo elevate potrebbe portare alla formazione di composti recalcitranti, per questo motivo vengono solitamente utilizzati trattamenti a media temperatura per un tempo prolungato [22]; essi rappresentano un buon compromesso tra costi energetici e resa in biogas.

3.10.3 *Trattamento con aggiunta di biochar*

Il biochar è un materiale carbonioso ottenuto dalla pirolisi o dalla gassificazione di biomasse vegetali; la sua superficie è eterogenea a causa di frazioni carbonizzate e non, in cui si verificano diversi meccanismi di assorbimento: chimico, fisico e tramite scambio ionico. Nonostante la digestione anaerobica sia un processo abbastanza consolidato, vi sono ancora numerose sfide da affrontare quali la qualità del prodotto e l'instabilità del processo. Quest'ultima è dovuta alla variazione di bio-disponibilità che vi può essere tra microrganismi acidogeni e metanogeni [23]. Il biochar può essere utilizzato come ammendante nel suolo, come decontaminante ambientale, come catalizzatore e molto altro. Alcuni studi mostrano come il biochar abbia la capacità di mitigare l'instabilità indotta nel processo di digestione anaerobica dal substrato, migliorare il biogas fino a renderlo quasi già usufruibile in situ nel digestore in quanto si ha una minor emissione di gas serra [23]. L'efficienza derivante dall'aggiunta di biochar è caratterizzata da molte variabili di sintesi: la condizione in cui è stato prodotto il biochar, la concentrazione degli inquinanti e la loro forza ionica.

Il biochar utilizzato è stato prodotto da un processo di carbonizzazione di prodotti e residui di origine vegetale provenienti dall'agricoltura e dalla silvicoltura, oltre che da sanse di oliva, vinacce, crusconi, noccioli, gusci di frutta e cascami non trattati della lavorazione del legno. Nello studio svolto sono stati utilizzati due pezzature differenti di biochar in diversa quantità: la prima è quasi ridotta in polvere e, di conseguenza, ha un elevato sviluppo superficiale; la seconda ha una pezzatura più grande nell'ordine di qualche cm che potrebbe permettere lo sviluppo di un biofilm di microrganismi sulla sua superficie.



Figura 3.13: Tipi di biochar utilizzato

3.11 Allestimento primo caso studio - Trattamento con BioCrack

3.11.1 Analisi dei solidi totali e volatili

Inizialmente è stata effettuata la valutazione dei solidi totali e volatili totali del substrato e dell'inoculo. Il substrato utilizzato nelle prove sperimentali è stato una miscela di fango di depurazione ispessito e FORSU, proveniente da Calabria Maceri SpA, in una percentuale 30-70 fango/FORSU, riferito alla quantità di sostanza volatile presente nelle due biomasse. Come inoculo è stato utilizzato un digestato proveniente da un impianto di DA dell'azienda agricola Aldo Bruni Srl: prima dell'impiego è stato filtrato e lasciato a degassare al fine di minimizzare lo sviluppo di biogas derivante dal solo inoculo.

La determinazione della sostanza secca e volatile è stata effettuata secondo la metodologia ufficiale sviluppata nel Quaderno IRSA n. 64 (1983): il campione viene essiccato prima in stufa a 103-105 °C per almeno 12 h per determinare la massa secca presente; successivamente il campione viene calcinato in muffola per almeno 4 h a 550 °C e così che i solidi volatili totali si ossidano, mentre la componente inorganica permane sotto forma di ceneri.

Le stesse operazioni sono effettuate per la caratterizzazione dell'inoculo, che contiene la comunità microbica d'interesse che miscelata al substrato darà inizio al processo di digestione anaerobica.

Le analisi sono effettuate in duplicato o triplicato, riportate in Tabella 3.2, 3.3 e 3.4:

Tabella 3.3: Caratterizzazione chimico-fisica della FORSU

FORSU		
06/10/2022	A	B
Netto tq	13,47	17,83
ST %	31,55	29,50
SVT (g)	3,53	4,32
SVT % tq	26,21	24,23
SVT % ST	83,06	82,13
Ceneri %tq	5,35	5,27
Ceneri %st	16,94	17,87

Tabella 3.2: Caratterizzazione chimico-fisica del fango di depurazione ispessito

Fango di depurazione		
06/10/2022	A	B
Netto tq	15,78	25,80
ST %	19,71	19,88
SVT (g)	2,11	3,51
SVT % tq	13,37	13,60
SVT % ST	67,85	68,42
Ceneri %tq	6,34	6,28
Ceneri %st	32,15	31,58

Tabella 3.4: Caratterizzazione chimico-fisica dell'inoculo

Inoculo			
11/10/2022	A	B	C
Netto tq	17,76	14,22	11,54
ST%	4,05	4,08	3,99
SVT (g)	0,53	0,39	0,30
SVT % tq	2,98	2,74	2,60
SVT % ST	73,61	67,24	65,22
Ceneri % tq	1,07	1,34	1,39
Ceneri % st	26,39	32,76	34,78

Per la preparazione della miscela 30% fango e 70% FORSU con un contenuto di solidi totali del 6% e con un rapporto inoculo/substrato su base SVT pari a 1, è stata necessaria una sua diluizione: il valore medio degli SVT su base tq per il fango è pari a 13,49%, mentre per la FORSU è pari al 25,22% come mostrato nella tabella sottostante:

Tabella 3.5: Valori medi percentuali degli SVT di fango e FORSU nella miscela finale

% di SVT_{FANGO}	% di SVT_{FANGO} nella miscela finale	% di SVT_{FORSU}	% di SVT_{FORSU} nella miscela finale
13,49	4,05	25,22	17,65

I solidi totali che si ottengono con le rispettive percentuali dei due scarti nella miscela sono, quindi, del 27,31%. Ciò significa che per ottenere una miscela al 6% di solidi totali si è diluito il campione all'incirca 4,55 volte.

Tabella 3.6: Masse di fango, FORSU e acqua utilizzate per creare la miscela

Miscela finale	Fango [kg]	FORSU [kg]	Acqua [kg]
	2,97	10,69	48,51

3.11.2 Preparazione batch

L'allestimento dei batch è stato effettuato con un rapporto SVT tra inoculo e biomassa pari a 1, il quale garantisce un buon compromesso tra un'eccessiva acidificazione e una miglior resa di metano [24].

$$\begin{cases} SVT_{INOCULO} \cdot m_{INOCULO} = SVT_{BIOMASSA} \cdot m_{BIOMASSA} \\ m_{INOCULO} + m_{BIOMASSA} = 850 \text{ g} \end{cases}$$

Sono stati utilizzati nove batch di volume pari ad 1 L in cui sono presenti diversi punti di campionamento, ideali per poter effettuare delle analisi durante il processo e monitorare l'andamento dell'esperimento. I singoli batch sono riempiti con 850 g di miscela, lasciando così uno spazio di testa sufficiente per lo sviluppo del gas.

I campioni, posti in triplicato, sono stati così suddivisi:

1. solo inoculo: rappresenta il campione di riferimento, anche detto bianco, per tutti i restanti batch, alimentati anche con il substrato organico.
2. miscela non trattata, ovvero inoculo più fango e FORSU in rapporto 30:70 riferito alla sostanza volatile presente;

3. miscela trattata: costituita come il precedente ma trattata con il pretrattamento indicato;

Tabella 3.7: Quantità di inoculo e biomasse utilizzare per creare la miscela finale

	Inoculo [g]	Mix non trattato [g]	Mix trattato [g]
MIX NT+IN	2028,10	1175,46	
MIX TR+IN	2028,05		1172,14

Ciascun batch è stato riempito rispettivamente con:

Tabella 3.8: Quantità di miscela inserita in ciascun batch per l'allestimento della 1° prova

	Inoculo [g]	Mix NT+IN [g]	MIX TR+IN [g]
Batch 1	850,02		
Batch 2	850,07		
Batch 3	850,08		
Batch 4		850,15	
Batch 5		850,06	
Batch 6		850,02	
Batch 7			850,04
Batch 8			850,00
Batch 9			850,04



Figura 3.14: Allestimento 1° prova

Due batch sono stati posti su delle piastre riscaldanti ed isolati termicamente per mancanza di spazio all'interno del bagno termostato.

Ciascun batch è stato flussato con l'azoto in modo da garantire l'anaerobiosi ed immerso in un bagno termostato alla temperatura a 37 °C. L'omogenizzazione del campione era garantita da un sistema di agitazione a stelo, che operava in discontinuo alternando 1 min di fermo e 30 s di agitazione. Il biogas prodotto convogliava all'interno di bottiglie contenenti NaOH 3 N, con l'indicatore di pH timolftaleina, per l'assorbimento della CO₂ prodotta. In questo modo si garantiva la misura volumetrica del CH₄ sviluppato per ogni batch, tramite un dispositivo automatizzato di rilevamento a cella fissa di riempimento (Figura 3.15). Il sistema automatizzato di purificazione del gas, termostatazione e misura del metano prodotto utilizzato è il AMPTS (Automatic Methane Potential Test System) della ditta BPC. Il sistema è strutturato per la determinazione del potenziale di biometanazione (BMP test) secondo la norma tedesca VDI 4630, seguita dai più accreditati laboratori internazionali, ed è stato adattato alle esigenze della sperimentazione posta in essere.



Figura 3.15: Dispositivo per la misurazione del flusso e del volume del CH₄ [25]

3.12 Allestimento secondo caso studio - Trattamento termico

3.12.1 Analisi dei solidi totali e volatili

È stata eseguita la caratterizzazione chimico-fisica del substrato e dell'inoculo provenienti dalle stesse aziende (Tabella 3.9, 3.10 e 3.11). Il rapporto inoculo/substrato è stato mantenuto uguale a 1.

Tabella 3.9: Caratterizzazione chimico-fisica della FORSU

FORSU			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	37,85	21,67	16,59
ST %	26,39	25,20	25,79
SVT (g)	7,95	4,48	3,54
SVT % tq	21,00	20,67	21,34
SVT % ST	79,58	82,05	83,49
Ceneri %tq	5,39	4,52	4,22
Ceneri %st	20,42	17,95	16,51

Tabella 3.10: Caratterizzazione chimico-fisica del fango

Fango			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	16,24	10,96	6,27
ST %	27,46	27,46	27,27
SVT (g)	2,92	1,98	1,12
SVT % tq	17,98	18,07	17,86
SVT % ST	65,47	65,78	65,50
Ceneri %tq	9,48	9,40	9,41
Ceneri %st	34,53	34,22	34,50

Tabella 3.11: Caratterizzazione chimico-fisica dell'inoculo

Inoculo			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	42,16	45,13	24,43
ST %	4,10	4,10	4,09
SVT (g)	1,15	1,24	0,68
SVT % tq	2,73	2,75	2,78
SVT % ST	66,47	67,03	68,00
Ceneri %tq	1,38	1,35	1,31
Ceneri %st	33,53	32,97	32,00

La miscela selezionata ha il 6,5% solidi totali. Per determinare il fattore di diluizione opportuno si è calcolato il valore medio degli SVT su base tq; per il fango era pari a 17,97%, mentre per la FORSU era pari al 21,01%.

Tabella 3.12: Valori medi percentuali degli SVT di fango e FORSU nella miscela finale

% di SVT_{FANGO}	% di SVT_{FANGO} nella miscela finale	% di SVT_{FORSU}	% di SVT_{FORSU} nella miscela finale
17,97	5,39	21,01	14,70

I solidi totali che si sono ottenuti con queste proporzioni sono del 26,22% in peso, ciò significa che per avere una miscela al 6,5% di solidi totali bisognava diluire 4,03 volte.

Tabella 3.13: Masse di fango, FORSU e acqua utilizzate per creare la miscela

Miscela finale	Fango [kg]	FORSU [kg]	Acqua [kg]
	2,97	10,69	48,51

E' stata inoltre effettuata un'ulteriore verifica sulla miscela realizzata caratterizzando il contenuto di ST e SVT in triplicato.

Tabella 3.14: Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale non trattata

Miscela finale (Biomassa NT)			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	92,81	48,95	30,87
ST%	6,40	6,31	6,51
SVT (g)	4,71	2,45	1,60
SVT% tq	5,07	5,01	5,18
SVT% ST	79,29	79,29	79,60
Ceneri%tq	1,33	1,31	1,33
Ceneri%st	20,71	20,71	20,40

Tabella 3.15: Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale trattata

Miscela finale (Biomassa TR)			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	40,61	30,85	15,01
ST%	5,79	5,74	5,66
SVT (g)	1,82	1,36	0,66
SVT% tq	4,48	4,41	4,40
SVT% ST	77,45	76,84	77,65
Ceneri%tq	1,31	1,33	1,27
Ceneri%st	22,55	23,16	22,35

Parte di questa miscela è stata trattata per 3 h a 90 °C per poter effettuare l'esperimento ed è stata ripetuta la caratterizzazione, la quale è risultata leggermente diversa:

Tabella 3.16: : Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale trattata

Miscela finale (Biomassa TR)			
12/11/2022	A	B	C
Netto tq	40,61	30,85	15,01
ST%	5,79	5,74	5,66
SVT (g)	1,82	1,36	0,66
SVT% tq	4,48	4,41	4,40
SVT% ST	77,45	76,84	77,65
Ceneri%tq	1,31	1,33	1,27
Ceneri%st	22,55	23,16	22,35

3.12.2 Preparazione batch

L'allestimento dei campioni in batch è stato effettuato con un rapporto SVT tra inoculo e biomassa uguale al precedente, pari cioè a 1.

$$\begin{cases} SVT_{INOCULO} \cdot m_{INOCULO} = SVT_{BIOMASSA} \cdot m_{BIOMASSA} \\ m_{INOCULO} + m_{BIOMASSA} = 1000 \text{ g} \end{cases}$$

Si sono riempiti i batch con 1000 g di miscela, per avere una massa sufficiente al prelievo di campioni intermedi senza influenzare eccessivamente le quantità presenti, lasciando uno spazio di testa sufficiente per lo sviluppo del gas.

Come già indicato in precedenza, si è eseguito l'allestimento in triplicato dei campioni con il medesimo criterio: solo inoculo come bianco di riferimento; miscela non trattata, ovvero inoculo più FORSU e fango (sempre in rapporto 70:30 rispetto ai SVT presenti) ed infine inoculo con miscela trattata termicamente.

Tabella 3.17:Quantità di miscela inserita in ciascun batch per l'allestimento della 2° prova

	Inoculo [g]	Mix non trattato [g]	Mix trattato [g]
Batch 1	1000,00		
Batch 2	1000,02		
Batch 3	1000,02		
Batch 4	350,82	649,25	
Batch 5	350,80	649,27	
Batch 6	350,79	649,25	
Batch 7	350,96		649,23
Batch 8	351,25		649,26
Batch 9	350,78		649,64

3.13 Allestimento terzo caso studio preliminare - Aggiunta di biochar

3.13.1 Analisi dei solidi totali e volatili

Per l'allestimento della prova è stato utilizzato come inoculo la miscela dei digestati risultanti dalla prova precedente, previa misurazione dei solidi totali e volatili rimasti (Tab 3.18). Di seguito si riportano le caratterizzazioni del mix degli inoculi e della biomassa (30% fango; 70% FORSU) non trattata utilizzata per la seconda serie sperimentale (Tab 3.19-3.20).

Tabella 3.18: Caratterizzazione digestato della 2° prova

20/12/2022	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	NT 6	TR 7	TR 8	TR 9
Netto tq	18,96	33,64	59,26	17,12	23,64	31,14	25,70	83,73	92,74
ST%	3,74	3,78	3,78	3,33	3,34	3,50	3,50	3,27	3,47
SVT (g)	0,45	0,80	1,41	0,38	0,50	0,67	0,56	1,71	2,02
SVT% tq	2,37	2,38	2,38	2,22	2,12	2,15	2,18	2,04	2,18
SVT% ST	63,38	62,99	62,95	66,67	63,29	61,47	62,22	62,41	62,73
Ceneri%tq	1,37	1,40	1,40	1,11	1,23	1,35	1,32	1,23	1,29
Ceneri%st	36,62	37,01	37,05	33,33	36,71	38,53	37,78	37,59	37,27

Tabella 3.19: Caratterizzazione chimico-fisica del mix-inoculi

Mix inoculi		
	A	B
Netto tq	16,63	48,82
ST%	3,55	3,56
SVT (g)	0,37	1,07
SVT% tq	2,22	2,19
SVT% ST	62,71	61,49
Ceneri%tq	1,32	1,37
Ceneri%st	37,29	38,51

Tabella 3.20: Caratterizzazione chimico-fisica della biomassa

Mix non trattato (FORSU e fango)		
	A	B
Netto tq	18,67	57,31
ST%	6,86	6,96
SVT (g)	1,01	3,14
SVT% tq	5,41	5,48
SVT% ST	78,91	78,70
Ceneri%tq	1,45	1,48
Ceneri%st	21,09	21,30

Il valore medio degli SVT su base tq per la biomassa è pari a 5,44% mentre per l'inoculo è pari al 2,21%. L'esperimento prevede l'allestimento di diverse prove con l'utilizzo di due pezzature di biochar, a concentrazione variabile, che verrà approfondito nel paragrafo seguente.

3.13.2 Preparazione batch

Per ottenere un rapporto SVT tra inoculo e biomassa pari a 1 si applica il solito sistema di equazioni:

$$\begin{cases} SVT_{INOCULO} \cdot m_{INOCULO} = SVT_{BIOMASSA} \cdot m_{BIOMASSA} \\ m_{INOCULO} + m_{BIOMASSA} = 1000 \text{ g} \end{cases}$$

Sono stati utilizzati 15 batch da 500 mL, diversi da quelli utilizzati dalle prove precedente in quanto non presentano punti di prelievo. Sono stati riempiti i batch con 270 g di miscela, lasciando uno spazio di testa sufficiente per lo sviluppo del gas; in ogni campione, secondo le proporzioni di SVT indicate, erano perciò presenti 192,09 g di inoculo e i restanti 77,91 g di biomassa. Di seguito viene riportato l'allestimento dei batch e il loro contenuto:

Tabella 3.21: Quantità di miscela e di biochar inserita in ciascun batch per l'allestimento della 3° prova

BATCH	N.	Miscela (g)	Biochar (g)
BLK-A (Inoculo e biomassa senza biochar)	1	270,1	0
BLK-B (Inoculo e biomassa senza biochar)	2	270,74	0
BLK-C (Inoculo e biomassa senza biochar)	3	269,65	0
FINE-BASSO-A (Pezzatura fine-quantità min)	4	269,66	2,00
FINE-BASSO-B (Pezzatura fine-quantità min)	5	269,87	2,02
FINE-BASSO-C (Pezzatura fine-quantità min)	6	270,86	2,02
FINE-ALTO-A (Pezzatura fine-quantità sup)	7	269,70	6,01
FINE-ALTO-B (Pezzatura fine-quantità sup)	8	269,56	6,01
FINE-ALTO-C (Pezzatura fine-quantità sup)	9	269,85	6,11
GRANDE-BASSO-A (Pezzatura grossa-quantità min)	10	269,35	2,00
GRANDE-BASSO-B (Pezzatura grossa-quantità min)	11	269,09	2,08
GRANDE-BASSO-C (Pezzatura grossa-quantità min)	12	268,32	2,02
GRANDE-ALTO-A (Pezzatura grossa-quantità sup)	13	268,21	6,02
GRANDE-ALTO-B (Pezzatura grossa-quantità sup)	14	251,25	6,06
GRANDE-ALTO-C (Pezzatura grossa-quantità sup)	15	265,82	5,79

4 Risultati primo caso studio – Trattamento con BioCrack

4.1 Analisi FOS-TAC

Tabella 4.1: Risultati FOS-TAC

Campione	HCl pH ₅	HCl pH _{4.4}	TAC	FOS	FOS/ TAC	pHi	Giorno	
Giorno 1								
4 g	5,45	6,50	6689	797	0,12	7,19	0	MIX NT
4 g	5,1	5,95	6260	631	0,10	7,28	0	MIX TR
Giorno 2								
4 g	8,6	9,4	10555	589	0,06	8,2	1	IN 3
4 g	6,1	7,4	7487	1004	0,13	7,65	1	NT 6
3,8 g	6,2	7,4	8010	921	0,11	7,80	1	TR 9
Giorno 5								
3,83 g	9,3	10,4	11921	838	0,07	8,17	4	IN 1
4,02 g	7,55	8,65	9220	838	0,09	7,99	4	NT 4
3,91 g	7,4	8,3	9291	672	0,07	8,09	4	TR 7
Giorno 12								
3,75 g	7,3	7,9	9557	423	0,04	8,32	11	IN 2
3,37 g	6,8	7,3	9906	340	0,03	8,44	11	NT 5
3,88 g	7,4	7,8	9363	257	0,03	8,3	11	TR 8
Giorno 16								
3,29 g	7,3	7,9	10893	423	0,04	8,45	15	IN 3
3,86 g	6,8	7,3	8649	340	0,04	8,33	15	NT 6
4,02 g	7,4	7,8	9037	257	0,03	8,38	15	TR 9

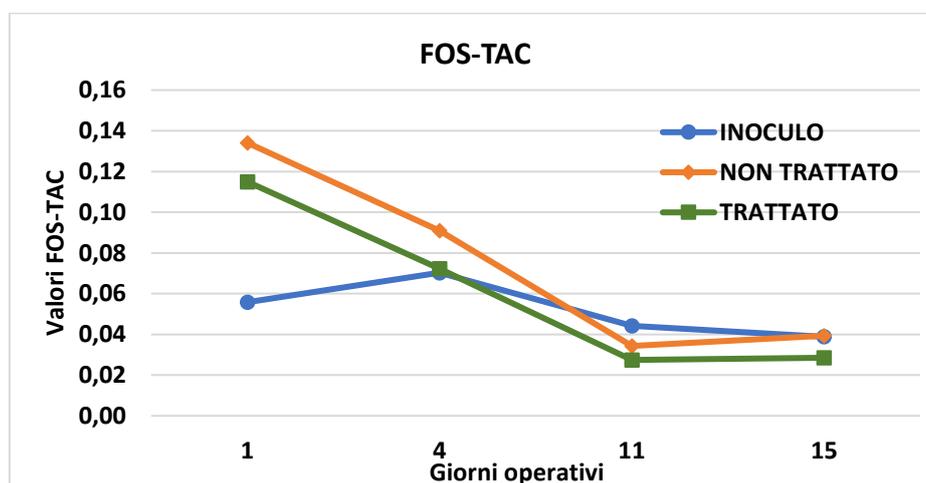


Figura 4.1: Andamento FOS-TAC

I valori ottenuti indicano che il carico organico di partenza era estremamente basso, tuttavia recenti studi hanno mostrato la non attendibilità del parametro nella sua singolarità, deve infatti essere affiancato ad altre valutazioni per determinare lo stato di un processo molto complesso come la DA [26]. In generale l'andamento è coerente con ciò che ci si aspetta, ovvero la miscela si alcalinizza in quanto gli acidi grassi volatili vengono consumati appena prodotti, indice di un processo di DA regolare.

4.2 Analisi H₂S

Tabella 4.2: Contenuto di H₂S nel biogas

Giorni operativi									
	1	2	6	8	9	12	13	15	22
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
IN 1	529	39	1924	991	2072	1483	784	636	838
IN 2	47	51	256	33	82	3	1	1	3
IN 3	40	42	8	1	71	0	1	2	1
NT 4	731	498	4	0	77	19	20	0	1
NT 5	790	978	82	111	245	296	278	62	2
NT 6	880	1063	205	222	147	365	264	117	2
TR 7	642	370	15	1	5	49	25	3	3
TR 8	848	945	191	172	315	370	272	138	0
TR 9	325	377	2	5	88	227	1	0	2

L'inoculo 1 presenta dei dati molto diversi rispetto al 2 e al 3, perciò non è stato valutato nell'analisi dei dati sperimentali raccolti.

Per fare un confronto tra i dati si è calcolata la media così da ottenere il grafico sotto riportato e avere una visione più chiara dei risultati:

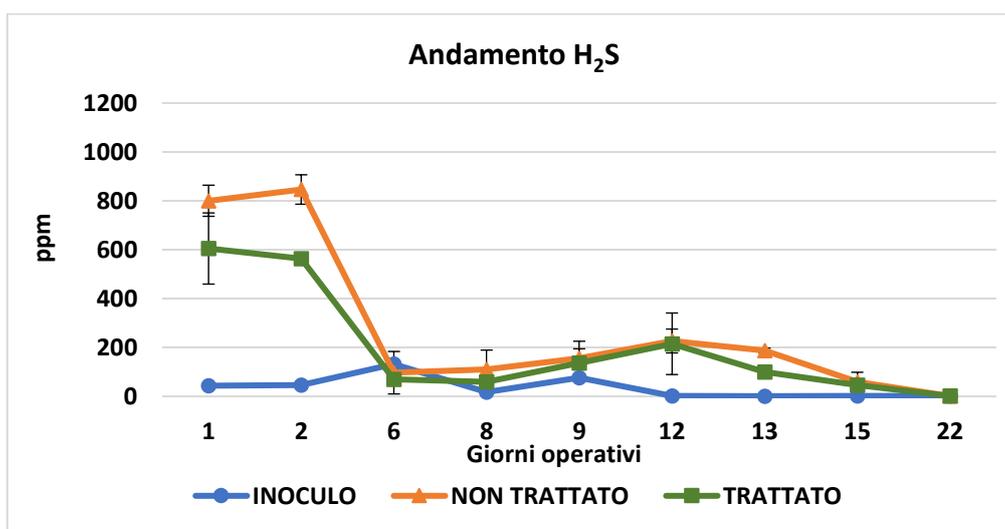


Figura 4.2: Media andamento H₂S

Come è possibile notare il materiale sottoposto al pretrattamento ha inizialmente un contenuto di H₂S minore rispetto al non trattato, di circa 200 ppm: ciò significa che il pretrattamento ha causato un abbattimento di questo inquinante che è visibile nei primi cinque giorni: i composti solforati vengono, dunque, degradati o inibiti. Successivamente i due campioni presentano lo stesso andamento, raggiungendo pochi ppm di acido solfidrico dopo ben 20 giorni di digestione anaerobica. I valori limite di H₂S consentiti dal Decreto Ministeriale del 19/02/2007 [27] sono di 6,6 mg/Sm³. Determinando i mg prodotti su Sm³ (843 mg/Sm³ per il trattato) è evidente come sin dall'inizio dell'esperimento si sviluppi una quantità di acido solfidrico nettamente superiore ai limiti consentiti sia nella miscela pretrattata che nella miscela tal quale, indice del fatto che, per questa tipologia di biomassa (miscela di FORSU e fanghi di depurazione) sia necessario prevedere uno step di abbattimento prima dell'utilizzo del biogas. Solo a fine esperimento, dopo 22 giorni, si ha una concentrazione che rientra nei limiti di legge previsti.

4.3 Analisi COD

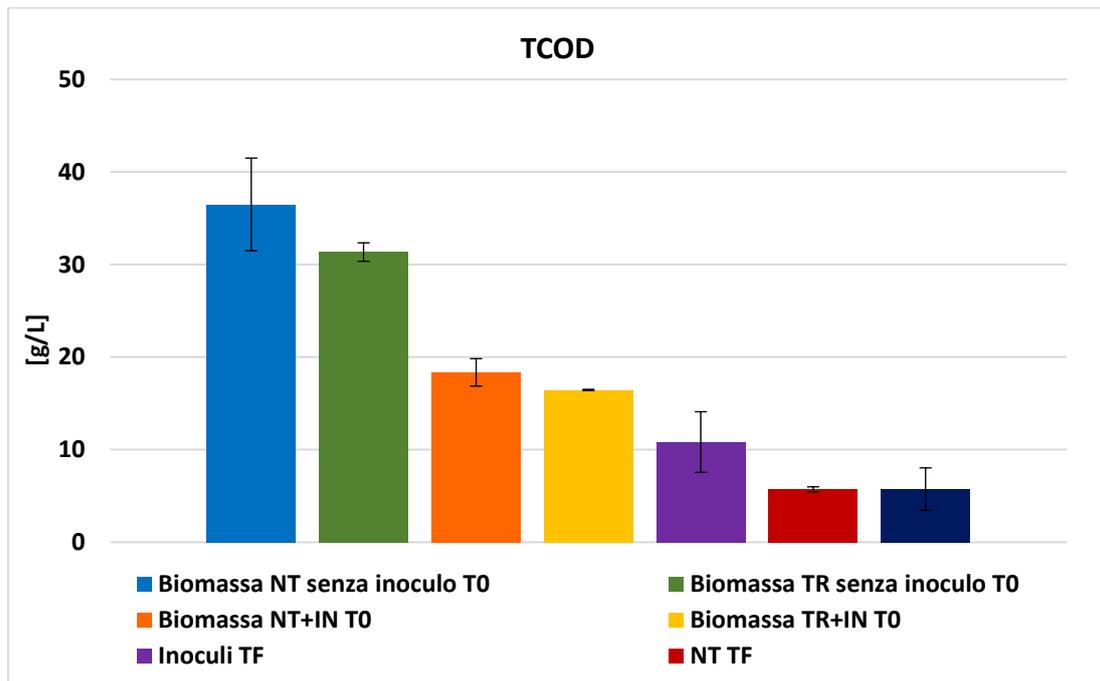


Figura 4.3: TCOD dei campioni al tempo iniziale e finale

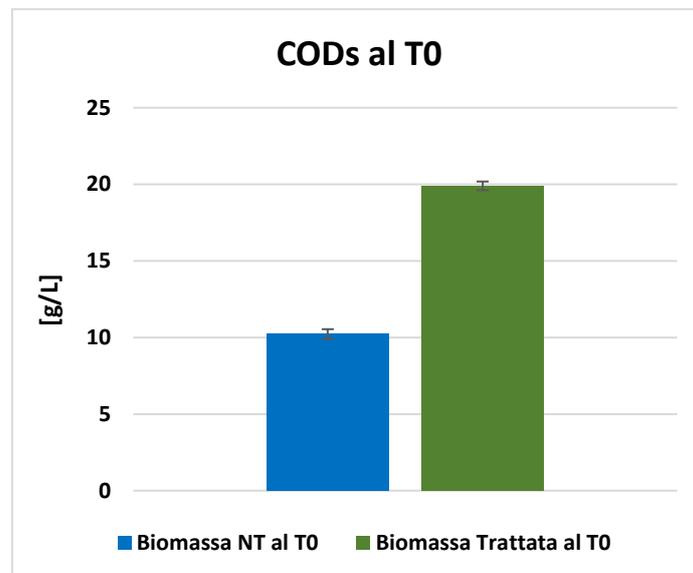


Figura 4.4: COD solubile al tempo iniziale

È possibile determinare il Disintegration Rate (DR), un parametro capace di valutare il grado di lisi raggiunto e la qualità del pretrattamento:

$$DR = \frac{sCOD_{after} - sCOD_{before}}{TCOD - sCOD_{before}}$$

(4.1)

dove il TCOD è il COD totale espresso in [mg/L], il sCOD before e after sono i valori di COD solubile prima e dopo il pretrattamento, espressi in [mg/L] [21]. Per questo pretrattamento è risultato pari al 36,8%.

4.4 Analisi CH₄ e CO₂

Tabella 4.3: Valori percentuali di CH₄ nel biogas

Percentuali di CH ₄ nel biogas								
Giorni operativi								
	1	2	5	8	12	14	16	23
IN 1	19,04	23,65	41,60	57,74	71,05	75,78	77,23	75,73
IN 2	71,65	75,31	73,78	79,16	79,54	79,17	78,78	80,97
IN 3	48,45	62,38	68,92	69,90	65,87	67,67	74,19	66,56
NT 4	65,10	67,40	82,28	61,53	65,42	68,79	69,64	72,32
NT 5	63,81	57,38	72,95	68,69	63,70	68,09	70,51	69,77
NT 6	66,23	63,29	75,15	66,66	65,57	60,67	55,47	67,19
TR 7	65,98	70,21	76,73	68,37	63,69	66,01	69,02	67,13
TR 8	62,63	66,74	79,20	73,55	63,77	65,69	70,92	68,36
TR 9	63,91	79,54	55,33	34,28	66,50	59,42	44,65	67,18

L'IN 1 e il TR 9 non sono conformi ai restanti dati a causa di errori di misura, per questo motivo sono stati eliminati dalla valutazione.

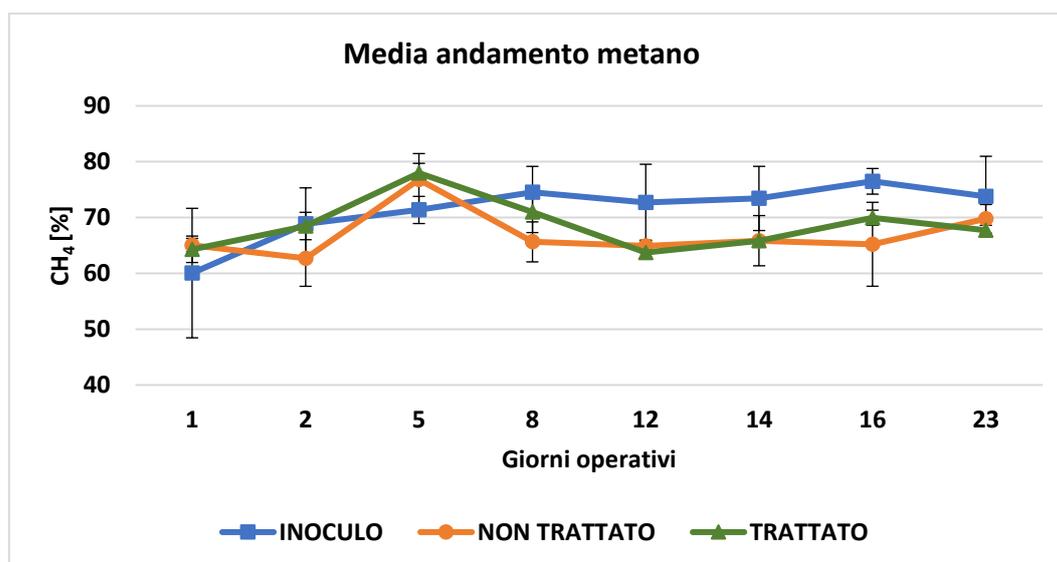


Figura 4.5: Composizione media del metano nel biogas

Come è possibile notare, la percentuale di metano nel campione trattato aumenta più velocemente nei primi giorni e diminuisce più lentamente nei giorni successivi a differenza del non trattato. Si può ipotizzare che il pretrattamento abbia facilitato la fase idrolitica, primo step del processo di DA, nonché quello più critico, che quindi determina la cinetica dell'intero processo. La restante percentuale è costituita prevalentemente da CO₂ e da H₂S in misura minore.

4.5 Analisi CHNS

Tabella 4.4: Caratterizzazione CHNS dei campioni al tempo iniziale e finale

Campione	Descrizione	%					C/N
		N	C	H	S		
BLK trattato T ₀	Mix biomassa TR con biocrack + inoculo al T ₀	5,7	45,6	6,7	1,1	9,4	
BLK non trattato T ₀	Mix biomassa NT con biocrack + inoculo al T ₀	5,1	42,0	6,9	0,0	9,6	
IN 1 T _F	Inoculo utilizzato al T _F	3,6	30,2	4,4	0,2	9,8	
TR 7 T _F	Mix biomassa trattata + inoculo al T _F	3,8	38,5	4,3	0,7	11,9	
NT4 T _F	Mix biomassa non trattata + inoculo al T _F	4,0	39,1	5,0	1,0	11,5	

La presente tabella mostra i risultati della caratterizzazione CHNS effettuata sui diversi campioni, a inizio e fine esperimento. In letteratura si stima un rapporto ottimale di C/N pari a 25, ma esso può variare a seconda dell'alimentazione utilizzata [4].

I rapporti C/N inferiori a 6 influiscono negativamente sul processo di digestione anaerobica, principalmente a causa della bassa disponibilità di carbonio rispetto all'elevata produzione di ammoniaca (NH₃) che a concentrazioni elevate può risultare tossica per i microrganismi anaerobici. Alcuni studi dimostrano come il processo di digestione anaerobica può avvenire con successo anche con range più ampi. Generalmente il fango è caratterizzato da un basso rapporto C/N, che va da 6 a 9; aggiungere rifiuti alimentari organici può portare ad un miglioramento fino a raggiungere un range di 6-15,4 [28]; si può quindi affermare che non è insolito ottenere i rapporti C/N di cui sopra, data la biomassa in esame.

4.6 Analisi lipidi

Tabella 4.5: Determinazione lipidi

	IN 1	IN 3	NT 4	NT 5	TR 7	TR 8	NT+IN T ₀	TR+IN T ₀
Massa [g]	4,12	4,25	4,38	5,52	4,21	5,31	4,52	4,58
Tara	78,14	76,60	77,75	80,68	76,62	76,45	79,01	78,33
Tara+olio	78,20	76,67	77,86	80,81	76,71	76,56	79,58	78,95
Olio tot [g]	0,06	0,07	0,11	0,12	0,08	0,11	0,57	0,62
% di olio	1,41	1,64	2,42	2,24	1,99	2,12	12,58	13,60

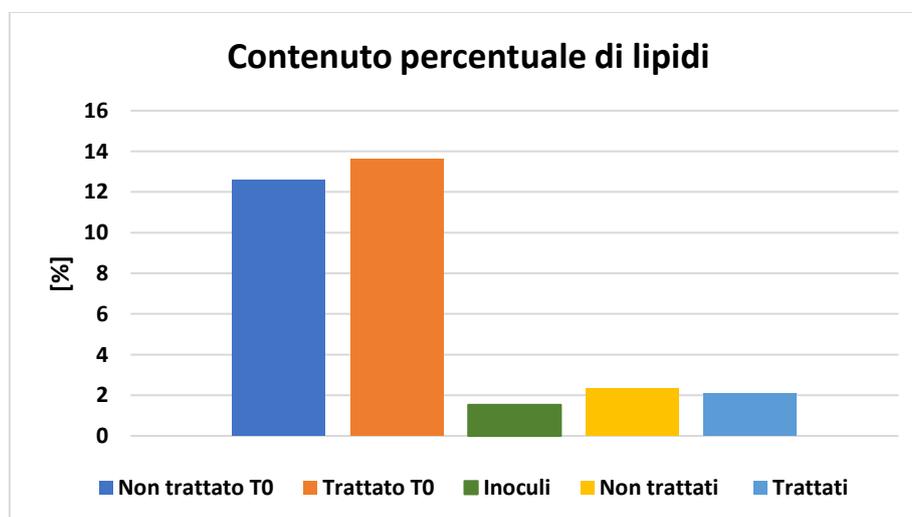


Figura 4.6: Contenuto percentuale di lipidi, misurati al tempo iniziale e finale

Il materiale trattato contiene una percentuale media di grasso (2,06%) inferiore rispetto a quella del non trattato (2,33%); si ha un abbattimento dell'81,48% per i non trattati e dell'84,87% per i trattati. Questo dato conferma l'ipotesi sopra menzionata dell'ottimizzazione della fase idrolitica nella biomassa sottoposta a pretrattamento. L'idrolisi dei trigliceridi, che permette di liberare gli acidi grassi a lunga catena, è infatti molto più lenta del successivo metabolismo di β -ossidazione utilizzato dai microrganismi per la degradazione degli acidi grassi liberi.

4.7 Analisi azoto totale

Tabella 4.6: Determinazione dell'azoto totale

	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	TR 7	TR 8	NT T₀	TR T₀
Massa [g]	0,30	0,29	0,38	0,29	0,30	0,28	0,29	0,29	0,32
mL di HCl	6,80	7,50	9,00	6,60	6,80	6,70	6,60	6,10	7,30
% azoto tot	3,16	3,59	3,31	3,21	3,22	3,33	3,23	2,95	3,16

I composti azotati presenti nel campione si trasformano in azoto proteico, anche detto organico, responsabile della costruzione delle proteine, e inorganico, caratterizzato dai nitriti e nitrati, che hanno una minima funzione metabolica.

La percentuale di azoto totale contenuta nella miscela non trattata e in quella trattata risulta essere in media rispettivamente del 3,21% e 3,28%. Non si ha una differenza rilevante nei campioni iniziali per cui si può dedurre che il processo di trattamento non ha un impatto considerevole su questo parametro.

4.8 Analisi fibre

Tabella 4.7: Caratterizzazione fibre

	BLK NT T₀	BLK TR T₀	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	TR 7	TR 8
Netto tq	1,038	1,119	1,106	1,058	1,21	1,056	1,05	1,13
NDF%	58,665	61,329	59,886	61,039	59,75	61,067	59,22	59,08
ADF%	58,621	61,213	59,799	60,924	59,59	60,939	59,10	58,95
Emicellulosa	0,044	0,116	0,087	0,114	0,16	0,128	0,12	0,12
ADL%	58,397	61,019	59,782	60,889	59,549	60,894	59,04	58,90
ADL% CENERI	0,003	0,003	0,003	0,004	0,007	0,004	0,00	0,00
Cellulosa	0,224	0,194	0,017	0,035	0,043	0,045	0,05	0,05
Lignina	0,142	0,157	0,121	0,153	0,266	0,204	0,22	0,20
Emicellulosa %	4,26	10,34	7,82	10,82	13,03	12,15	11,53	10,76
Cellulosa %	21,61	17,36	1,54	3,34	3,58	4,24	4,77	4,55
Lignina %	13,72	14,02	10,97	14,43	21,98	19,29	20,71	17,79

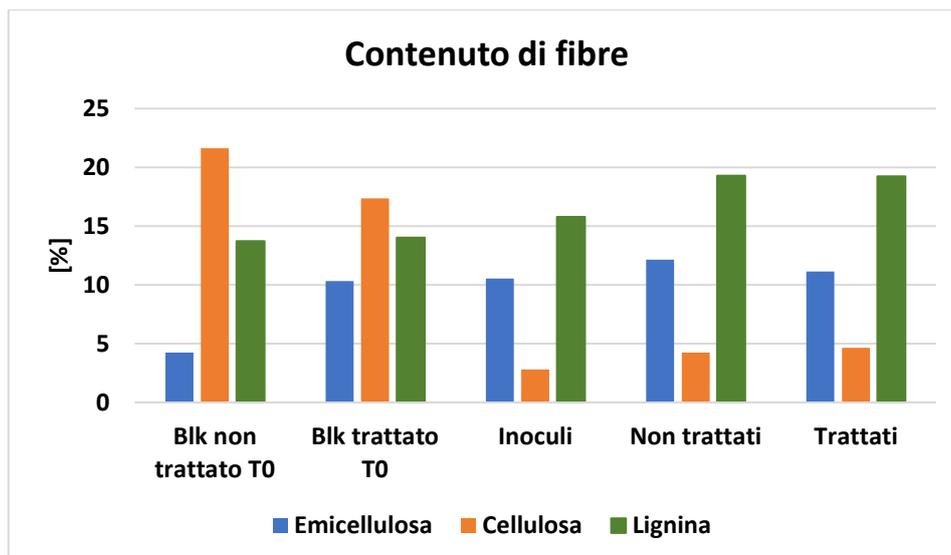


Figura 4.7: Determinazione del contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina al tempo iniziale e finale

La cellulosa risulta essere il componente più digeribile in quanto maggiormente fermentescibile, mentre l'emicellulosa e la lignina sono più complessi da degradare. Con il trattamento Biocrack la cellulosa si è ridotta considerevolmente, aumentando in modo relativo il contenuto degli altri due composti. Tuttavia, non vi è una differenza rilevante tra il contenuto di fibre nel trattato e nel non trattato.

In uno studio di Szwarc et al. [29] in cui si tratta insilato di mais si ha una riduzione di pochi punti percentuali in tutti e tre i componenti: 1,35% per la cellulosa, 0,28% per la lignina e per l'emicellulosa rimane invariato, nonostante abbiano utilizzato un'intensità di trattamento più elevata di quella utilizzata in questo esperimento.

4.9 Analisi acidi grassi volatili

Tabella 4.8: Valori dell'analisi dei VFAs negli inoculi [ppm]

Inoculi							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
1	0,00	55,56	0,00	0,00	0,00	35,47	0,00
2	57,89	0,00	1324,14	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1578,8	290,93	0,00	121,97	219,75	0,00	170,16
7	129,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	36,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	48,63	18,00	0,00	0,00	0,00	0,00	215,08

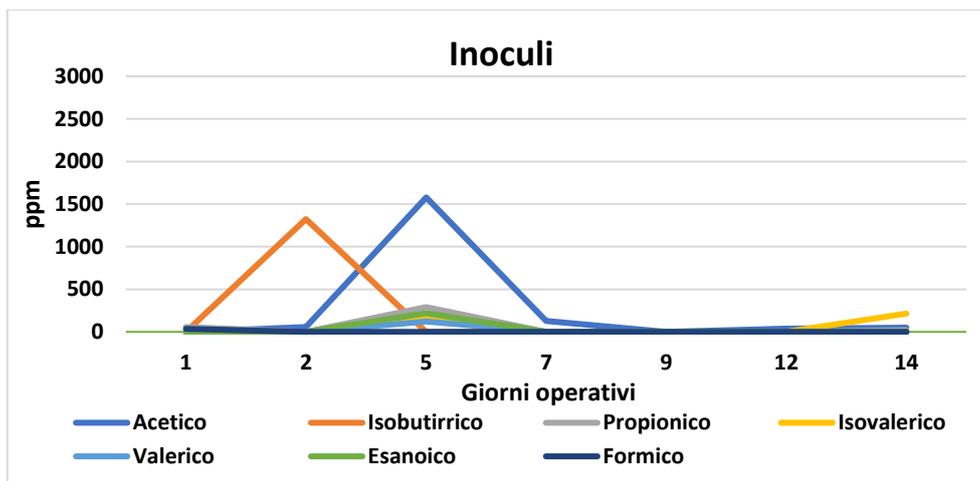


Figura 4.8: VFAs negli inoculi

Tabella 4.9: Valori dell'analisi dei VFAs nei non trattati [ppm]

Non trattati							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
1	939,54	59,59	0,00	152,31	9,85	22,05	31,51
5	75,97	1020,67	2661,07	0,00	0,00	0,00	0,00
9	29,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	42,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	56,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

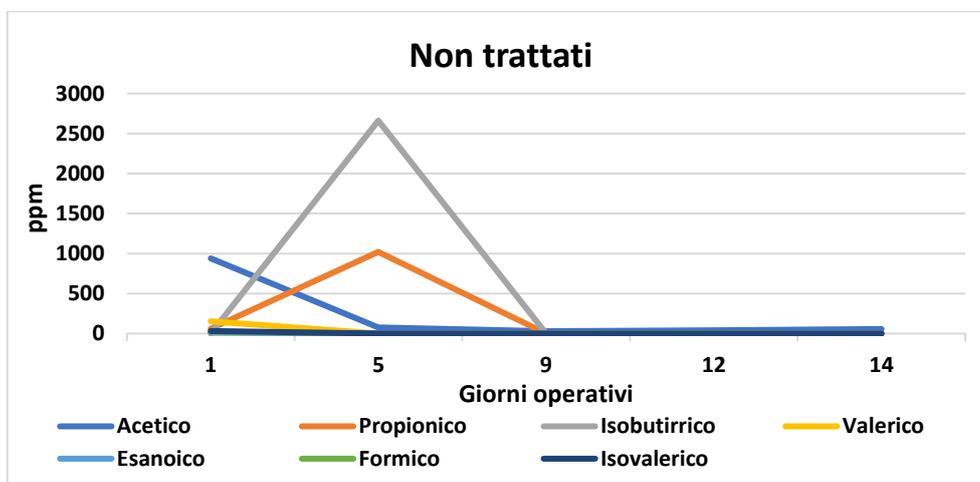


Figura 4.9: VFAs nei non trattati

Tabella 4.10: Valori dell'analisi dei VFAs nei trattati [ppm]

Trattati							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
1	941,70	55,56	2750,38	96,88	12,38	35,47	52,90
5	89,27	831,36	0,00	0,00	120,68	0,00	0,00
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	52,59	0,00	0,00	0,00	116,28	0,00	0,00
14	57,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

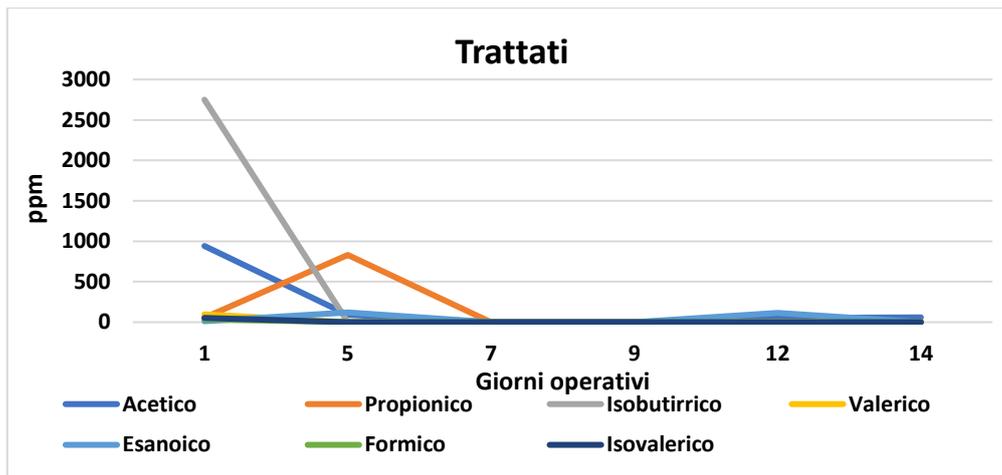


Figura 4.10: VFAs nei trattati

I VFAs si formano nella fase dell' acidogenesi, successiva all'idrolisi, dal metabolismo degli acidi grassi a lunga catena mediante β -ossidazione (acidi C2-C6) e come prodotti finali del metabolismo delle proteine e dei carboidrati (C1-C2). In un processo di DA in omeostasi non dovrebbe verificarsi un accumulo eccessivo di VFAs che diventeranno il substrato per le successive fasi di acetogenesi e metanogenesi. Confrontando i campioni non trattati e i trattati, si nota come la maggior parte dei VFAs tenda a consumarsi completamente nel giro di 6-7 giorni. L'acido acetico presenta un accumulo costante di pochi ppm nel non trattato, mentre nel trattato si ha, tra il settimo e il dodicesimo giorno, un completo esaurimento per poi ritornare ad avere un accumulo di circa 50 ppm. Si può notare, invece, che nel campione non trattato si ha un accumulo di acido isobutirrico al quinto giorno, indice del fatto che l'acidogenesi è rallentata. In questo stadio, le varie vie metaboliche possibili sono ancora in competizione tra loro, l'acido isobutirrico potrebbe seguire la via acetoclastica, quella che porta alla formazione di dioli, oppure quella che porta alla formazione di acido lattico. Nel trattato, l'isobutirrico è consumato tempestivamente: ciò significa che è subito metabolizzato in acido acetico. Tenendo presente queste considerazioni si può ipotizzare una maggiore stabilità delle vie metaboliche nella biomassa sottoposta al trattamento del Biocrack.

4.10 Analisi giornaliera del metano prodotto

Grazie alla dotazione dello strumento AMPTS sopra descritto per la misura del BMP, Biochemical Methane Potential, è stato possibile acquisire i dati di produzione di metano per tutta la durata dell'esperimento.

A causa di un malfunzionamento nella misura, i batch 6 e 9 sono stati esclusi dalla valutazione. I risultati ottenuti rappresentano il volume di biogas prodotto al netto della CO₂, ma comprendono anche il contributo di metano sviluppato dall'inoculo; perciò è necessario detrarre questa quantità:

$$V_{campione_{netto}} = V_{campione} - \left(V_{media_{inoculi}} \cdot \frac{m_{SVT,IS}}{m_{SVT,IB}} \right) \quad (4.2)$$

dove $m_{SVT,IS}$ è la massa dei solidi volatili dell'inoculo contenuti nel campione e $m_{SVT,IB}$ la massa dei solidi volatili nel bianco.

A questo punto si è determinata la resa di metano relativa alla sostanza volatile presente nella biomassa, dividendo la quantità cumulata di metano per i SVT presenti nel campione sottoposto a DA. Si è inoltre calcolata la media tra le repliche e le relative deviazioni standard:

Tabella 4.11: Media dei volumi netti calcolati su base volatile

Giorno	Media Mix-NT [NmL/gSVT]	Media Mix-TR [NmL/gSVT]	Dev-st Mix-NT	Dev-st Mix-TR
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	74,29	76,66	0,15	2,84
2	146,45	148,98	0,07	5,07
3	215,09	216,10	0,41	6,70
4	275,39	271,22	1,21	8,60
5	334,82	328,71	1,77	10,44
6	379,92	364,63	1,09	13,54
7	394,31	379,11	2,64	15,06
8	400,63	389,36	9,81	16,57
9	408,84	396,67	10,03	17,66
10	415,64	403,04	10,28	19,08
11	421,22	407,79	10,31	20,27
12	426,15	412,33	10,47	21,32
13	431,20	416,67	11,43	22,35
14	435,26	419,57	12,16	23,60
15	437,88	421,75	12,61	24,56
16	440,16	423,54	12,86	25,58
17	442,15	425,16	12,99	26,65
18	444,29	427,15	13,29	27,64
19	446,54	429,25	13,75	28,55
20	448,29	431,03	14,28	29,60
21	449,61	432,71	14,93	30,73
22	451,38	434,08	15,42	31,26

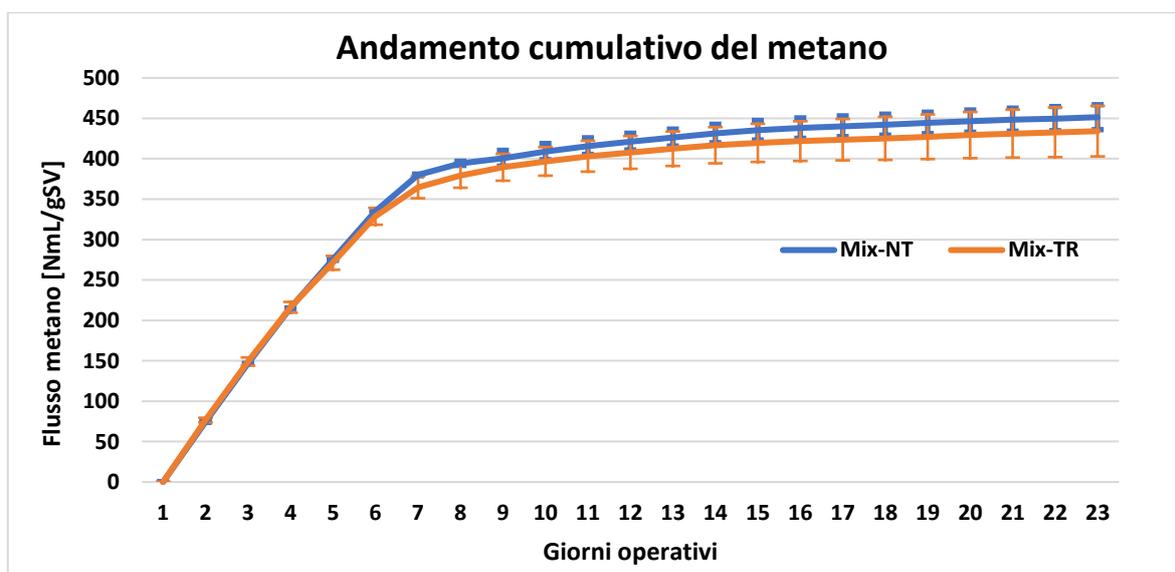


Figura 4.11: Andamento cumulativo del metano al netto del bianco su base SVT

L'andamento non presenta particolari differenze, è stata prodotta una quantità leggermente inferiore di metano dalla miscela trattata.

Safavi et al. [30] hanno effettuato degli esperimenti su una miscela di rifiuti organici prevalentemente costituita da frutta e verdura e su fanghi attivi di scarto, pretrattandole con diverse intensità: 15, 30 e 50 kWh/m³, ottenendo un incremento di biogas solo negli ultimi due trattamenti nel caso dei fanghi. Nel caso di frutta e verdura un'intensità più bassa ha causato un aumento nella produzione di biogas.

In un altro studio condotto da Salerno et al. [19] sono state sottoposte ad un trattamento d'intensità pari a 7 e 10 kWh/ m³ attraverso BioCrack, sia del letame di maiale che dei fanghi attivi di scarto: solo nel primo caso, con un'intensità pari a 7 kWh/m³, è stato prodotta una quantità inferiore di metano rispetto al non trattato.

4.11 Modello di analisi di Gompertz modificato

Si è utilizzato il modello di analisi di Gompertz modificato per descrivere la crescita esponenziale di una popolazione. Esso tiene conto del tasso di mortalità dei microrganismi presenti, dovuto sia alla limitatezza delle risorse che ai microrganismi più anziani, i quali risultano più vulnerabili alle malattie e alla predazione. Si dovrebbe osservare una decrescita esponenziale secondo l'equazione:

$$H(t) = P \cdot \exp \left[- \exp \left(\frac{r \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (4.3)$$

dove H(t) è la produzione cumulativa di biometano prodotto [NmL/gsvT], P è la produzione potenziale di biometano [NmL/gsvT], r è la produzione oraria massima ottenuta, λ è fase di latenza [h] e t è il tempo cumulativo di biometano prodotto [h]. Le costanti cinetiche P, r e λ sono determinate grazie ad una regressione non lineare attraverso il comando Risolutore di Microsoft Excel [31].

Tabella 4.12: Soluzioni dell'equazione di Gompertz

	P [NmL/gsvT]	r [h]	λ [h]	R²
NT	439,44	3,16	4,02	0,9977
TR	423,14	3,08	2,32	0,9978

R^2 è il coefficiente di determinazione, un parametro statistico che misura il legame tra la variabilità dei dati e la correttezza del modello statistico utilizzato.

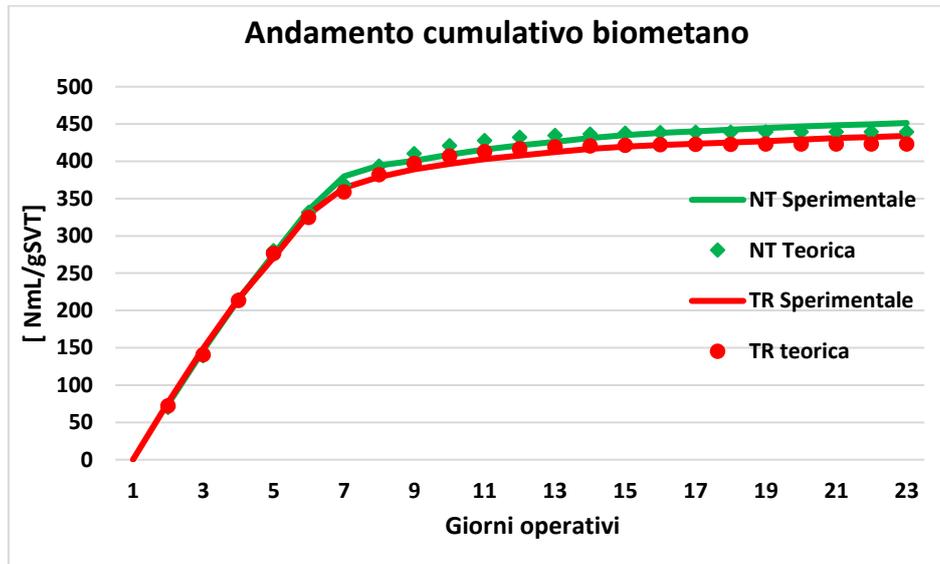


Figura 4.12: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale secondo il modello di Gompertz

Si osserva che il non trattato presenta una fase di latenza più elevata rispetto al trattato, indicativo del fatto che la cinetica della fase idrolitica sia migliorata. Per il resto non si riscontrano differenze significative.

4.12 Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas

Al fine di avere una visione più dettagliata della produzione di biogas nel tempo sono state determinate le derivate prime delle curve al fine di evidenziare le variazioni di flusso. Di seguito è riportato il grafico riguardante i batch dei campioni non trattati:

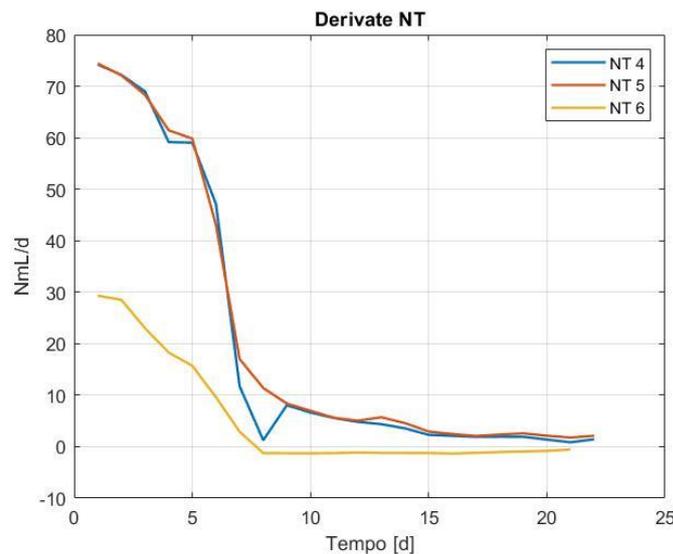


Figura 4.13: Andamento delle derivate prime nel tempo dei NT

Come detto in precedenza il batch 6 è affetto da errore a causa di un malfunzionamento nella misura del biogas.

Questo grafico riguarda invece i batch contenenti la biomassa trattata. Anche qui è evidente come il batch 9 debba essere escluso dalla valutazione.

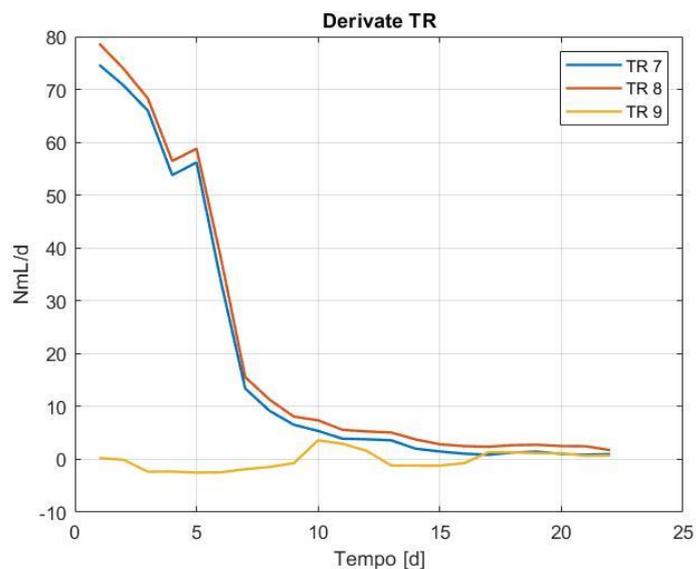


Figura 4.14: Andamento delle derivate prime nel tempo dei TR

Per avere una visione d'insieme si riportano i due grafici sovrapposti privati dei campioni difettosi:

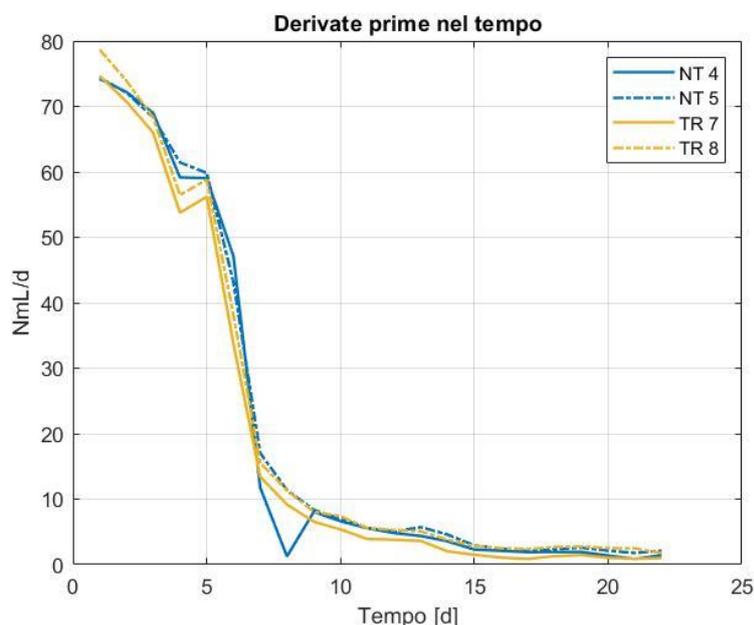


Figura 4.15: Andamento derivate prime nel tempo sovrapposte

L'andamento risulta essere sovrapponibile, di fatto non si hanno differenze importanti riguardanti lo sviluppo di biogas nel tempo tra la biomassa trattata e non trattata. Si nota però un picco al quinto giorno, in cui il campione trattato aumenta la produzione di metano. Confrontando con i dati corrispondenti dei VFAs (Figg. 4.9 per i campioni non trattati e 4.10 per i campioni trattati) si osserva come nei campioni sottoposti a trattamento non vi sia un accumulo di acido acetico e di isobutirrico come invece si evidenzia al giorno 5 per i campioni non trattati. Ciò indica che l'omeostasi metabolica, quindi la stabilità complessiva del processo di DA, è migliorata con il trattamento Biocrack.

5 Risultati secondo caso studio - Trattamento termico

5.1 Solidi volatili persi

Si è determinata la caratterizzazione dei ST e SVT dei batch al termine del processo di digestione anaerobica. In Tabella 5.1 sono mostrati i risultati ottenuti, mentre in Tabella 5.2 viene determinata la perdita percentuale di ST e SVT rispetto all'inizio del processo.

Tabella 5.1: Caratterizzazione di fine prova

Caratterizzazione di fine prova									
	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	NT 6	TR 7	TR 8	TR 9
Netto tq	18,96	33,64	59,26	17,12	23,64	31,14	25,70	83,73	92,74
ST%	3,74	3,78	3,78	3,33	3,34	3,50	3,50	3,27	3,47
SVT (g)	0,45	0,80	1,41	0,38	0,50	0,67	0,56	1,71	2,02
SVT% tq	2,37	2,38	2,38	2,22	2,12	2,15	2,18	2,04	2,18
SVT% ST	63,38	62,99	62,95	66,67	63,29	61,47	62,22	62,41	62,73
Ceneri%tq	1,37	1,40	1,40	1,11	1,23	1,35	1,32	1,23	1,29
Ceneri%st	36,62	37,01	37,05	33,33	36,71	38,53	37,78	37,59	37,27

Tabella 5.2: Perdite percentuali di solidi totali e volatili rispetto ad inizio prova

Percentuali di solidi volatili e solidi totali iniziali, finali e relativa riduzione									
	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	NT 6	TR 7	TR 8	TR 9
ST% iniziali	4,10	4,10	4,10	6,41	6,41	6,41	5,73	5,73	5,73
SVT% iniziali	2,73	2,73	2,73	5,09	5,09	5,09	4,43	4,43	4,43
ST% finali	3,74	3,78	3,78	3,33	3,34	3,50	3,50	3,27	3,47
SVT% finali	2,37	2,38	2,38	2,22	2,12	2,15	2,18	2,04	2,18
Riduzione ST%	8,78	7,80	7,80	48,05	47,89	45,40	38,92	42,93	39,44
Riduzione SVT%	13,19	12,82	12,82	56,39	58,35	57,76	50,79	53,95	50,79

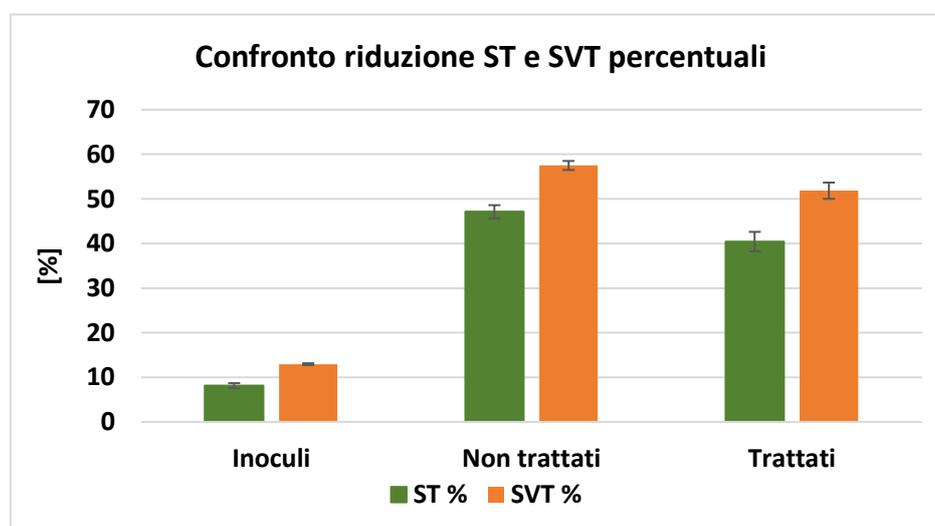


Figura 5.1: Riduzione percentuale del contenuto di solidi totali e volatili totali dei campioni analizzati

Il trattamento termico ha causato una leggera diminuzione della percentuale di solidi totali e volatili consumati dal processo di DA rispetto al non trattato. Gli studi condotti sono prevalentemente stati effettuati su diverse tipologie di fango, mentre la miscela di cui sopra si ricorda essere costituita solo dal 30% di fango e dalla restante parte FORSU. Uno studio condotto da Kim et al. sui fanghi attivi di scarto [32] mostra i risultati di vari test a differenti temperature, trattando il campione per 30 min. Il test più simile a quello riprodotto in questo studio è quello effettuato a 150 °C: si è verificata una riduzione di solidi volatili del 52% mentre per il materiale non trattato è stata del 57%. I risultati sono del tutto confrontabili. Bougrier et al. [33] hanno analizzato due diversi tipi di fango, pretrattati a 130 °C e 150 °C per 30 min dopo aver raggiunto la temperatura impostata; hanno riscontrato una riduzione del 44% e del 43% dei solidi totali, mentre per i non trattati è stata del 27% e 25% rispettivamente.

5.2 Analisi FOS-TAC

Tabella 5.3: Risultati FOS-TAC

Campione	HCl pH ₅	HCl pH _{4.4}	TAC	FOS	FOS/ TAC	pHi	Giorno	
Giorno 0								
4,02	5,60	6,30	6839	506	0,07	7,39	0	MIX NT _{FIN}
4,02	5,8	6,7	7083	672	0,09	7,73	0	MIX TR _{FIN}
Giorno 12								
2,79	6,4	6,9	11262	340	0,03	8,56	12	IN 3
2,17	4,25	4,5	9615	133	0,01	8,51	12	NT 6
2,53	5	5,3	9702	174	0,02	8,45	12	TR 9
Giorno 19								
1,91	3,1	3,25	7968	49	0,01	8,35	19	IN 2
1,71	2,3	2,55	6603	133	0,02	8,53	19	NT 4
1,68	2,4	2,55	7013	49	0,01	8,53	19	TR 7

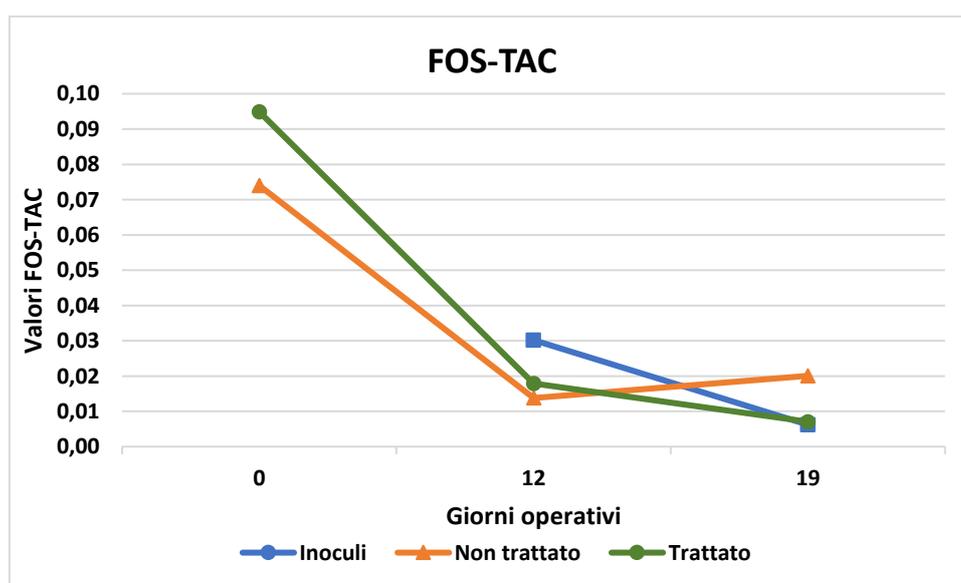


Figura 5.2: Andamento FOS-TAC

Anche in questo caso i valori ottenuti indicano che il carico organico è estremamente basso e bisognerebbe aggiungere biomassa in quanto sottoalimentato.

Così come detto in precedenza, non bisogna associare esclusivamente il valore del FOS-TAC alla buona resa dell'esperimento in quanto non risulterebbe sufficiente per giudicare il buon rendimento del processo [26].

5.3 Analisi H₂S

Tabella 5.4: Andamento H₂S

Giorni operativi									
	1	2	5	7	9	15	21	26	29
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
IN 1	840	480	535	646	833	469	817	210	132
IN 2	766	638	676	505	319	139	337	343	409
IN 3	285	167	79	4	14	2	2	3	4
NT 4	739	97	209	42	42	25	55	5	2
NT 5	1086	680	389	269	267	430	452	300	281
NT 6	1253	578	147	10	8	200	373	17	1
TR 7	714	235	104	12	22	41	11	2	0
TR 8	855	560	203	316	281	412	491	536	345
TR 9	853	315	179	167	300	308	249	119	

L'inoculo 3 è stato escluso dalla valutazione in quanto non conforme agli altri due campioni. Per fare un confronto tra i dati prodotti si è calcolata la media così da ottenere il grafico sotto riportato e avere una visione più chiara dei risultati:

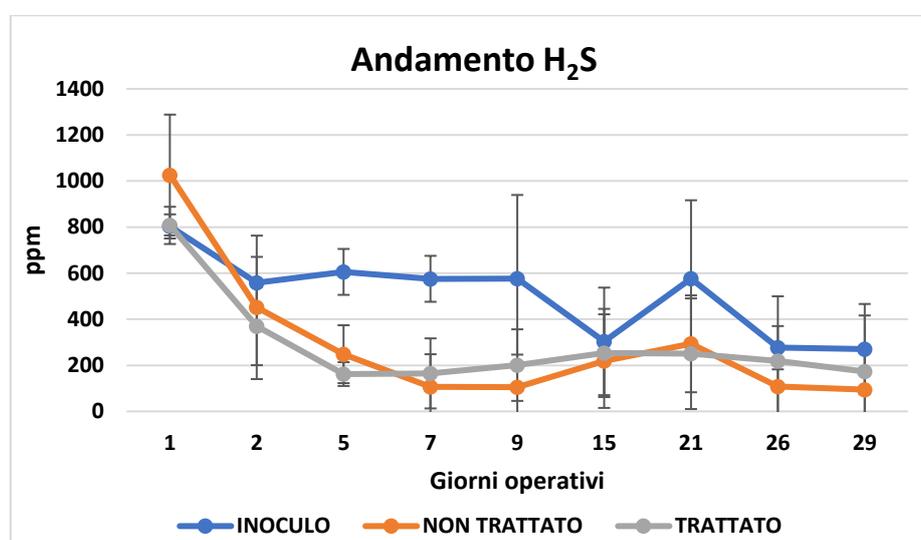


Figura 5.3: Andamento H₂S

Anche in questo caso il trattamento è risultato favorevole all'abbattimento dell'H₂S in quanto nella fase iniziale vi è una differenza di circa 200 ppm tra il trattato e il non trattato. Tuttavia, la deviazione standard risulta essere elevata per poter decretare con certezza che si verifichi una minor produzione di H₂S, anche perché i due andamenti sono pressoché identici. I valori limite di H₂S consentiti dal Decreto Ministeriale del 19/02/2007 [27] sono di 6,6 mg/Sm³ come precedentemente detto. Facendo un rapido calcolo è evidente come sin dall'inizio dell'esperimento si sviluppi una quantità di acido solfidrico (1125,97 mg/Sm³) nettamente superiore ai limiti consentiti sia nei trattati che nei non trattati, indice del fatto che è necessario abbattere gli inquinanti prima di essere rilasciati in atmosfera.

5.4 Analisi COD

Tabella 5.5: Misurazione COD al T₀

Tempo	Campione	Diluizione	Misura COD [g/L]	Media
T ₀	MIX NT 1C		19,70	17,33
T ₀	MIX NT 2C		16,90	
T ₀	MIX NT 3C		15,40	
T ₀	MIX TR 1C		18,60	19,43
T ₀	MIX TR 2C		20,80	
T ₀	MIX TR 3C		18,90	
T ₀	MIX NT 1TQ		62,40	62,10
T ₀	MIX NT 2TQ		61,90	
T ₀	MIX NT 3TQ		62,00	
T ₀	MIX TR 1TQ		54,70	57,47
T ₀	MIX TR 2TQ		60,30	
T ₀	MIX TR 3TQ		57,40	
T ₀	MIX TR 1	10,71	54,40	54,00
T ₀	MIX TR 2	10,71	55,60	
T ₀	MIX TR 3	10,71	52,00	
T ₀	MIX NT 1	12,89	61,90	57,83
T ₀	MIX NT 2	12,89	59,60	
T ₀	MIX NT 3	12,89	52,00	

Legenda:
 C=centrifugato
 TQ=talquale
 MIX=con inoculo

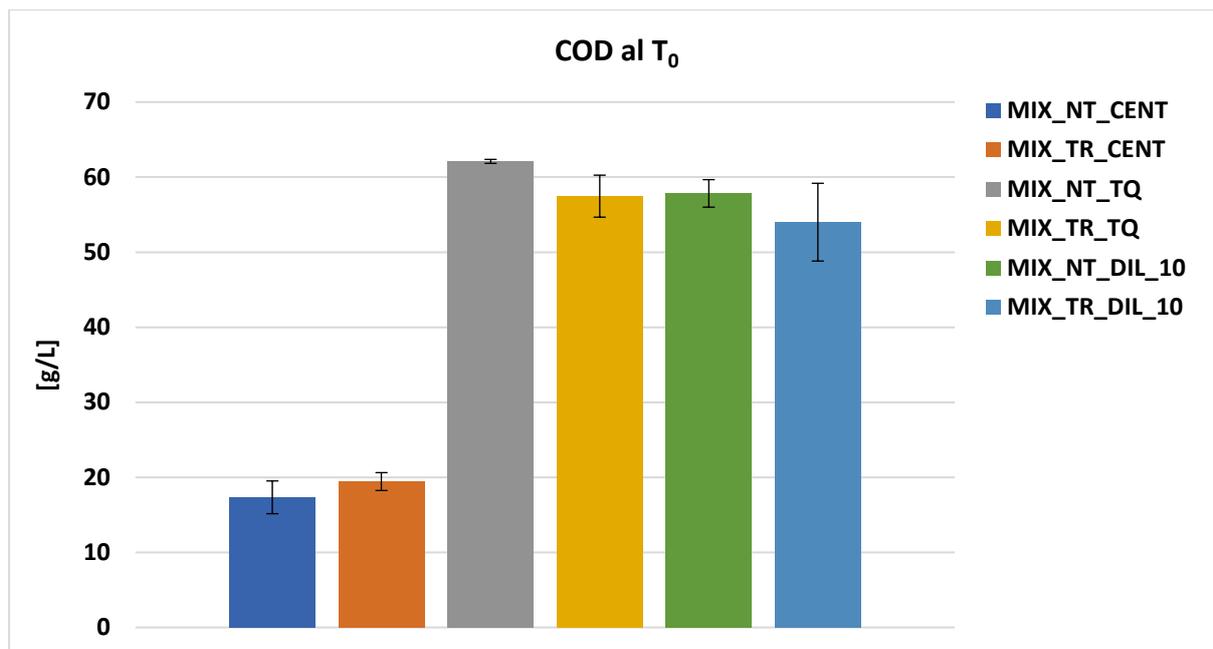


Figura 5.4: Media valori COD al T₀

Il COD calcolato al tempo iniziale varia leggermente tra i valori ottenuti dal trattato e dal non trattato. Il COD solubile risulta essere leggermente più elevato nei campioni trattati (19,43 g/L) rispetto a quello dei non trattati (17,33 g/L).

A fine prova è stato misurato il COD solubile, ottenibile centrifugando i campioni a 13300 rpm e prelevando il surnatante ed effettuarne la misura.

Tabella 5.6: Misurazione COD solubile al TF

Tempo	Campione	COD solubile [g/L]
T _F	IN-1	6,85
T _F	IN-2	7,50
T _F	IN-3	7,68
T _F	NT-4	4,00
T _F	NT-5	4,29
T _F	NT-6	4,18
T _F	TR-7	4,40
T _F	TR-8	3,92
T _F	TR-9	4,36

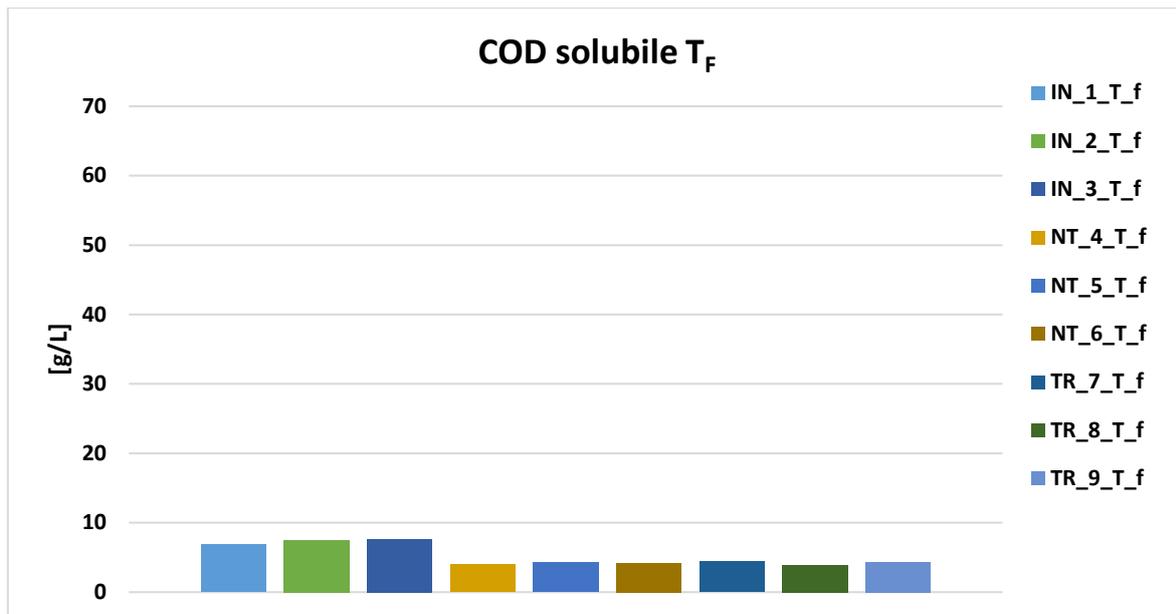


Figura 5.5: Grafico COD solubile al T_F

Dai risultati ottenuti si può affermare che non si riscontrino particolari differenze tra i diversi campioni;

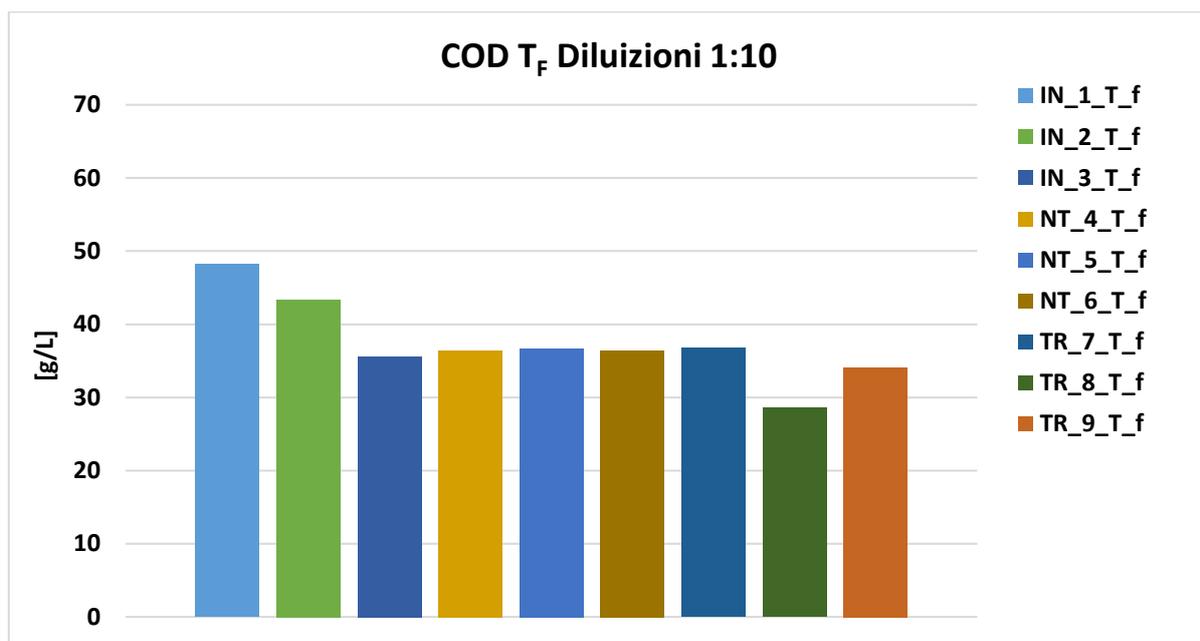


Figura 5.6: Valori COD diluiti 1:10

È possibile determinare il Disintegration Rate (DR), un parametro capace di valutare il grado di lisi raggiunto e la qualità del pretrattamento:

$$DR = \frac{sCOD_{after} - sCOD_{before}}{TCOD - sCOD_{before}} \quad (5.1)$$

dove il TCOD è il COD totale espresso in [mg/L], il sCOD before e after sono i valori di COD solubile prima e dopo il pretrattamento, espressi in [mg/L] [21]. Esso risulta pari al 4,69%.

5.5 Analisi CH₄ e CO₂

Tabella 5.7: Valori percentuali di CH₄ nel biogas

Valori percentuali di CH ₄ nel biogas									
Giorni operativi									
	1	2	5	7	9	15	21	26	29
IN 1	57,28	67,56	70,04	65,93	67,52	68,33	65,69	49,45	47,32
IN 2	61,87	60,62	64,55	68,28	69,67	75,10	61,13	62,71	62,31
IN 3	53,61	63,68	68,06	68,69	70,02	70,93	67,44	66,41	66,44
NT 4	50,99	66,43	73,09	76,87	72,65	70,31	67,85	67,12	66,77
NT 5	55,88	66,51	73,96	74,48	70,63	68,04	64,27	65,30	66,22
NT 6	55,50	63,37	74,18	73,52	67,68	66,81	70,54	65,54	65,50
TR 7	52,42	62,08	77,04	72,28	70,46	66,97	64,39	67,22	68,44
TR 8	59,58	61,28	74,50	71,20	69,76	66,30	65,14	63,79	68,99
TR 9	51,42	61,08	78,17	72,80	67,99	62,01	64,33	68,12	

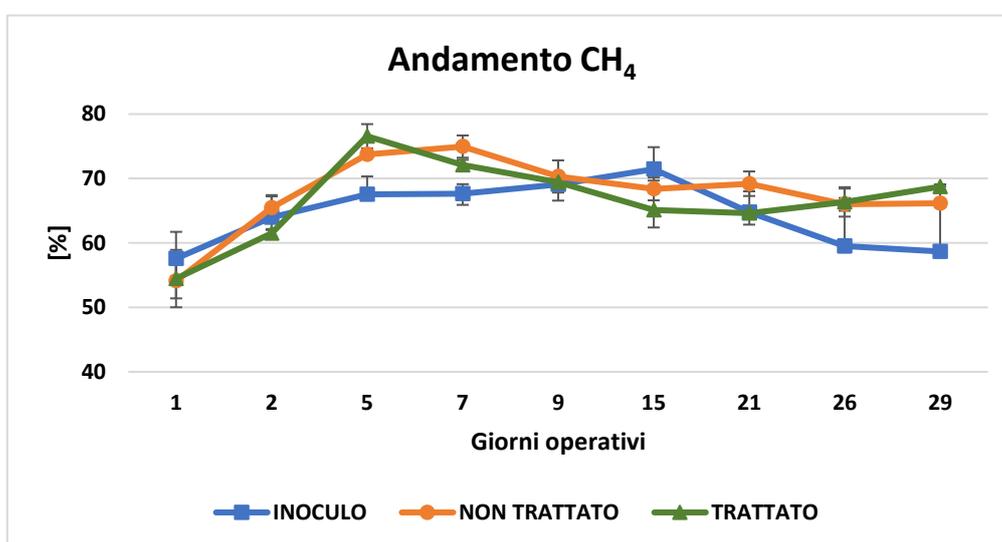


Figura 5.7: Composizione media del metano nel biogas

Come è possibile osservare dal grafico, la percentuale di metano nelle due prove risulta essere quasi identica durante i 29 giorni di digestione: si hanno delle fluttuazioni che non superano il 4% di differenza. Uno studio condotto da Qiao et al. [34] mostra come il trattamento termico da loro effettuato, 170 °C per un ora, ha portato ad avere una diminuzione del 3% di metano prodotto tra il non trattato (68%) e trattato (65%).

5.6 Analisi lipidi

Tabella 5.8: Determinazione lipidi

	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	TR 7	TR 8	NT+ IN T ₀	TR+IN T ₀
Massa [g]	4,38	5,58	4,85	4,64	4,17	4,16	4,40	4,97	4,40
Tara	79,98	78,03	78,08	75,88	78,87	77,82	79,00	76,95	77,77
Tara+olio	80,04	78,12	78,14	75,95	78,94	77,87	79,06	77,07	77,90
Olio_{tot} [g]	0,05	0,09	0,06	0,07	0,07	0,05	0,07	0,12	0,13
% di olio	1,24	1,53	1,29	1,55	1,57	1,28	1,48	2,41	3,00

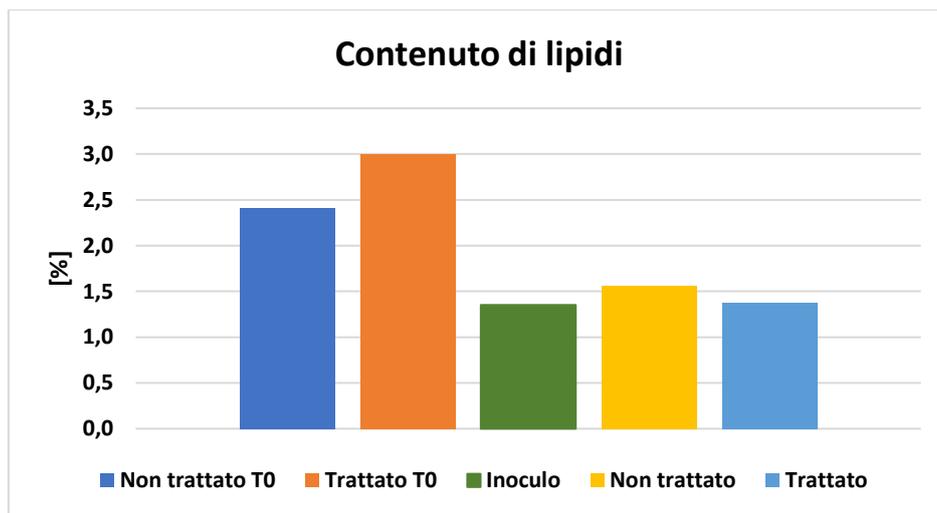


Figura 5.8: Contenuto percentuale di lipidi, misurati al tempo iniziale e finale

Il materiale non trattato contiene una percentuale di grasso superiore in media (1,56%) rispetto a quella del trattato (1,38%). Questo significa che il trattamento termico ha permesso di degradare maggiormente la materia grassa contenuta nella miscela, infatti, si ha un abbattimento del 35,38% per il non trattato e un 54,03% per il trattato.

5.7 Analisi azoto totale

Tabella 5.9: Determinazione azoto totale

	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	TR 7	TR 8	NT+ IN T ₀	TR+ IN T ₀
Massa [g]	0,37	0,33	0,34	0,40	0,32	0,32	0,30	0,35	0,32
mL di HCl	8,40	8,15	8,75	9,60	7,50	7,80	6,90	10,10	8,60
% azoto tot	3,22	3,45	3,60	3,40	3,23	3,45	3,27	3,99	3,82

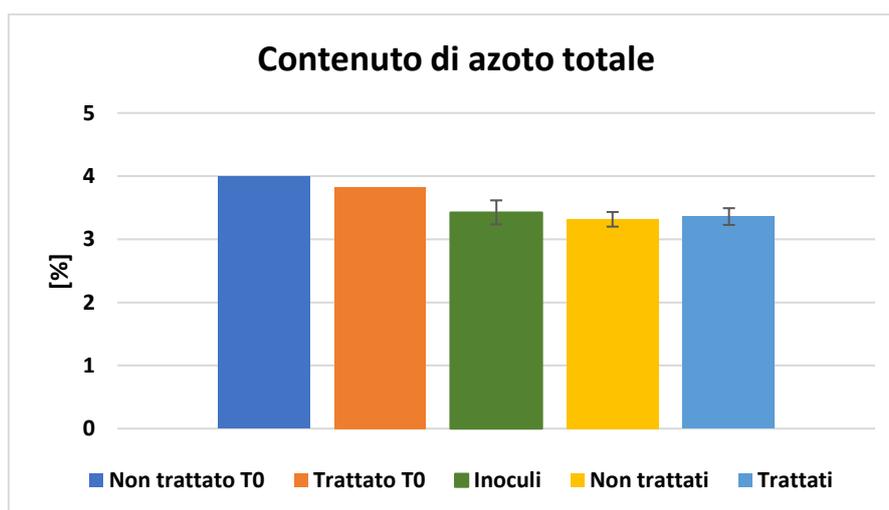


Figura 5.9: Contenuto di azoto totale misurate al tempo iniziale e finale

La percentuale di azoto totale contenuta nella miscela trattata e quella non trattata alla fine della prova risulta essere in media rispettivamente 3,36% e 3,32%. Non si ha una differenza rilevante nemmeno nei campioni iniziali per cui si può dedurre che il processo non ha un impatto considerevole su questo parametro.

5.7.1 Analisi fibre

Tabella 5.10: Determinazione emicellulosa, lignina e cellulosa

	BLK NT T₀	BLK TR T₀	IN 1	IN 2	IN 3	NT 4	NT 5	TR 7	TR 8
Netto tq	1,37	1,22	1,13	1,16	1,10	1,21	1,22	1,21	1,19
NDF%	68,36	66,08	64,94	63,52	65,54	65,81	65,16	62,76	63,42
ADF%	68,23	65,95	64,83	63,40	65,45	65,71	65,06	62,67	63,34
Emicellulosa	0,13	0,13	0,11	0,12	0,09	0,10	0,11	0,10	0,08
ADL%	68,11	65,84	64,80	63,36	65,42	65,66	65,00	62,61	63,29
ADL% CENERI	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004
Cellulosa	0,12	0,11	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05
Lignina	0,23	0,19	0,21	0,18	0,12	0,17	0,18	0,19	0,18
Emicellulosa %	9,39	10,38	9,84	10,09	8,06	8,32	8,75	7,92	6,55
Cellulosa %	8,45	8,99	3,10	3,66	2,45	4,37	4,27	4,23	4,52
Lignina %	16,96	15,78	18,46	15,45	10,50	13,70	15,10	15,35	15,00

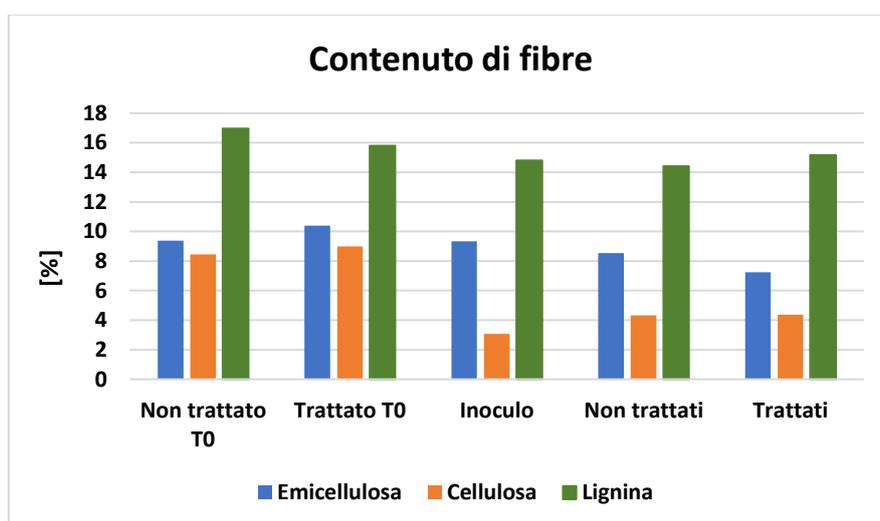


Figura 5.10: Determinazione del contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina al tempo iniziale e finale

La cellulosa, essendo il componente più fermentescibile viene metabolizzato nel processo di DA. Si nota un effetto del trattamento termico, visibile grazie ad un leggero aumento della frazione fermentescibile, la cellulosa, a scapito di quella meno metabolizzabile, emicellulosa e lignina.

5.7.2 Analisi CHNS

Tabella 5.11: Caratterizzazione CHNS dei campioni al tempo iniziale e finale

Campione	Descrizione	%					C/N
		N	C	H	S		
NT + IN T ₀	Mix campione biomassa non trattata + inoculo a T ₀	6,0	46,0	6,1	1,0	8,9	
TR + IN T ₀	Mix campione biomassa trattata + inoculo a T ₀	5,8	45,4	5,9	1,1	9,2	
IN 2 T _F	Inoculo al T _F	3,2	32,1	2,1	0,2	11,6	
NT 5 T _F	Campione biomassa non trattata + inoculo al T _F	4,0	39,2	5,0	1,0	11,5	
TR 8 T _F	Campione biomassa trattata + inoculo al T _F	3,8	38,6	4,4	0,7	11,9	

Anche in questo caso il rapporto C/N risulta essere basso rispetto al valore ideale, pari a 25. Tuttavia, alcuni studi hanno dimostrato che il processo di digestione anaerobica può avvenire con successo anche con range più ampi. Generalmente il fango è caratterizzato da un basso rapporto C/N, che va da 6 a 9; aggiungere rifiuti alimentari organici può portare ad un miglioramento fino a raggiungere valori di 6-15,4 [28].

5.7.3 Analisi acidi grassi volatili

Tabella 5.12: Valori dell'analisi dei VFAs [ppm]

Inoculi							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	26,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
19	5,57	0,00	0,00	0,00	0,27	4,69	0,00
26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

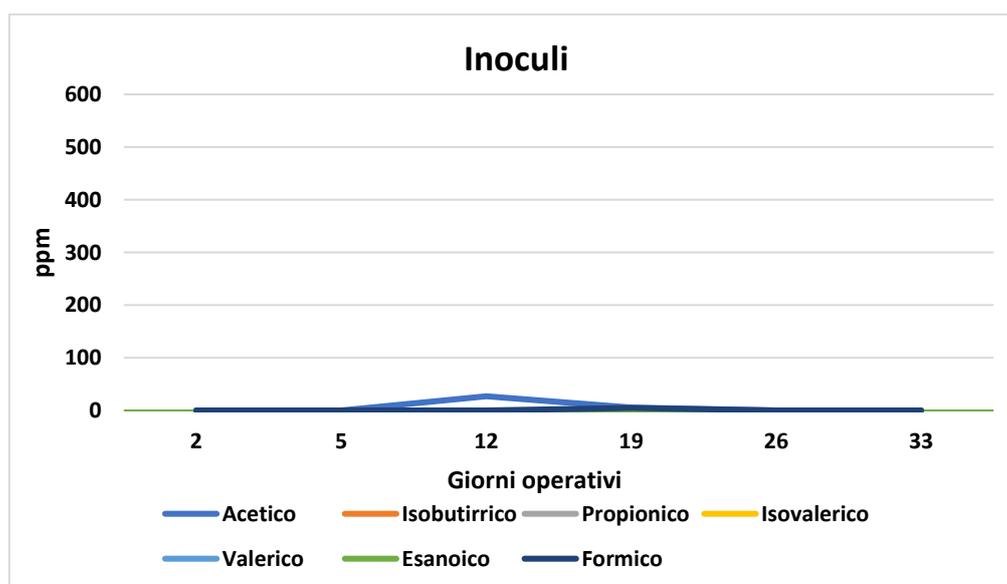


Figura 5.11: Andamento VFAs negli inoculi

Tabella 5.13: Andamento VFAs nei non trattati

Non trattati							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
2	120,19	11,52	0,00	0,00	0,00	19,37	0,00
5	7,39	37,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12	5,00	0,00	0,00	0,00	18,18	0,00	0,00
19	8,23	0,00	0,00	0,00	14,74	0,00	0,00
26	13,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33	6,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

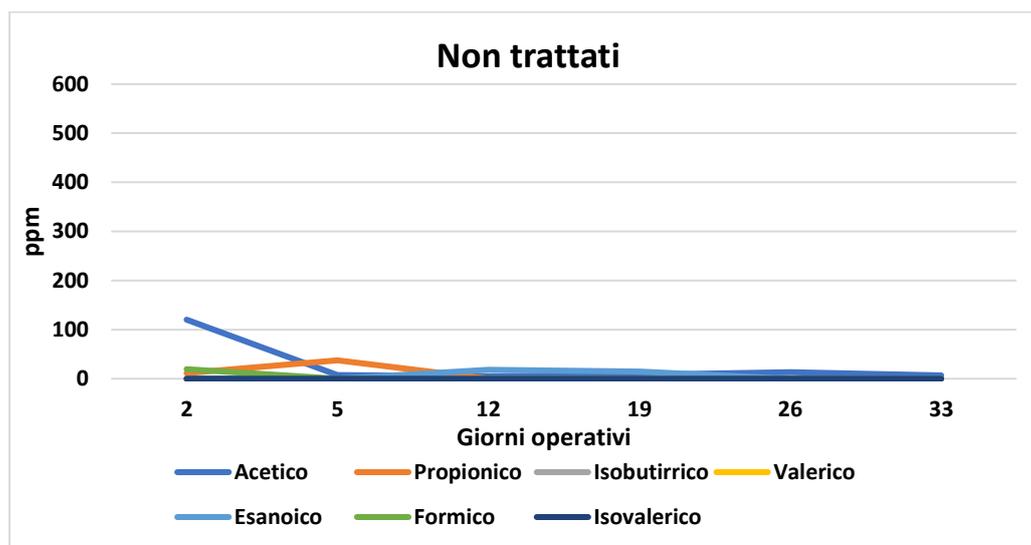


Figura 5.12: Andamento VFAs nei non trattati

Tabella 5.14: Andamento VFAs nei trattati

Trattati							
Giorni	Acetico	Propionico	Isobutirrico	Valerico	Esanoico	Formico	Isovalerico
2	485,52	36,99	0,00	11,07	64,51	42,14	16,09
5	16,29	78,24	0,00	0,00	13,75	0,00	0,00
12	10,81	0,00	0,00	0,00	5,53	0,00	0,00
19	15,43	0,00	0,00	0,00	17,80	9,71	0,00
26	16,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33	7,45	0	0	0	0	0	0

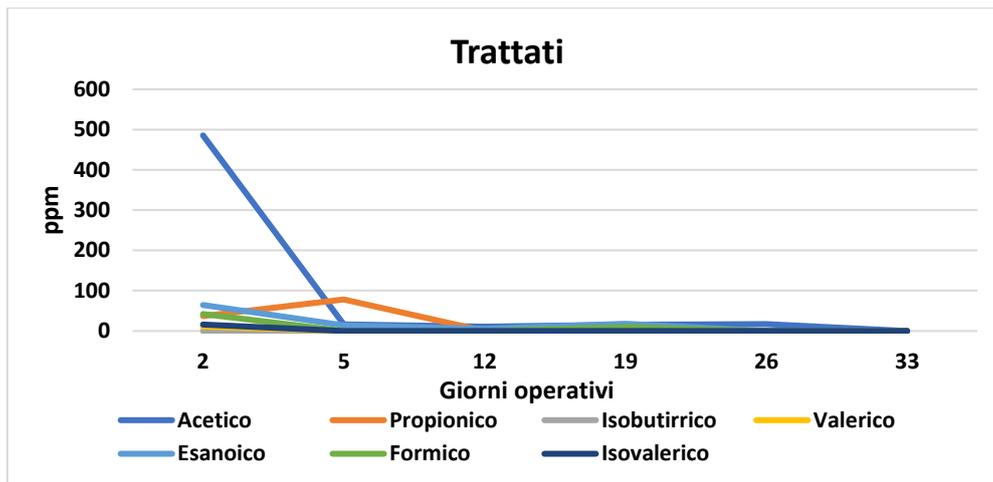


Figura 5.13: Andamento VFAs nei trattati

I risultati evidenziano come sia nei trattati che nei non trattati si ha il consumo della maggior parte dell'acido acetico nei primi cinque giorni, la cui concentrazione diminuisce fino ad arrestarsi ad un valore costante di 15 ppm circa per la restante durata della prova. La differenza sostanziale tra le due prove è il contenuto iniziale di questo acido organico; l'acido propionico in entrambe le prove aumenta la sua concentrazione intorno al quinto giorno per poi tendere a zero, così come gli altri acidi. Si può quindi dedurre che il trattamento termico abbia migliorato la cinetica di idrolisi della biomassa presente, portando allo sviluppo di una concentrazione iniziale più elevata di acido acetico e propionico.

5.8 Analisi giornaliera del metano prodotto

Il batch n. 1 ha avuto un malfunzionamento nella rilevazione dei dati, che sono infatti fermi al 21esimo giorno.

I risultati ottenuti rappresentano il volume di biometano prodotto al netto della CO₂, ma comprendono anche il metano che si è sviluppato dall'inoculo; perciò, è necessario detrarre questa quantità come fatto in precedenza:

$$V_{campione_{netto}} = V_{campione} - \left(V_{media_{inoculi}} \cdot \frac{m_{SVT,IS}}{m_{SVT,IB}} \right) \quad (5.2)$$

dove $m_{SVT,IS}$ è la massa dei solidi volatili dell'inoculo contenuti nel campione e $m_{SVT,IB}$ la massa dei solidi volatili nel bianco.

A questo punto si è determinata la produzione specifica su base volatile della biomassa dividendo la produzione di metano cumulata per i SVT del substrato nel campione analizzato. Si sono calcolate anche le medie tra le repliche e le rispettive deviazioni standard:

Tabella 5.15: Media dei volumi netti calcolati su base volatile

Giorno	Media Mix-NT [NmL/gSVT]	Media Mix-TR [NmL/gSVT]	Dev-st Mix-NT	Dev-st Mix-TR
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	54,21	69,08	3,77	3,92
2	111,71	143,08	5,38	5,28
3	178,65	219,12	9,42	12,43
4	245,72	275,69	17,15	12,50
5	305,81	334,05	23,77	17,59
6	362,66	383,02	21,79	15,95
7	388,82	400,08	17,41	15,02
8	399,54	408,60	16,23	15,80
9	406,46	414,88	15,90	16,09
10	412,09	420,72	15,91	16,24
11	417,14	425,53	16,06	16,57
12	421,44	430,14	15,96	16,59
13	425,91	435,77	16,08	16,79
14	430,06	440,12	16,25	16,62
15	434,79	444,94	16,68	16,46
16	438,28	448,25	16,66	16,54
17	441,10	451,42	16,80	16,36
18	443,70	454,47	16,89	16,05
19	446,24	457,09	17,05	15,86
20	448,47	459,06	17,12	15,99
21	450,82	460,86	17,35	16,11
22	449,67	458,64	17,74	17,06
23	452,13	461,07	18,14	18,72
24	454,04	464,51	18,21	22,17
25	455,42	466,74	18,57	23,80
26	456,77	468,40	18,84	24,44
27	457,87	469,86	18,57	25,34
28	458,93	470,92	18,56	25,53
29	459,75	471,97	18,57	25,56
30	460,50	472,85	18,72	25,58
31	461,12	473,64	18,77	25,63

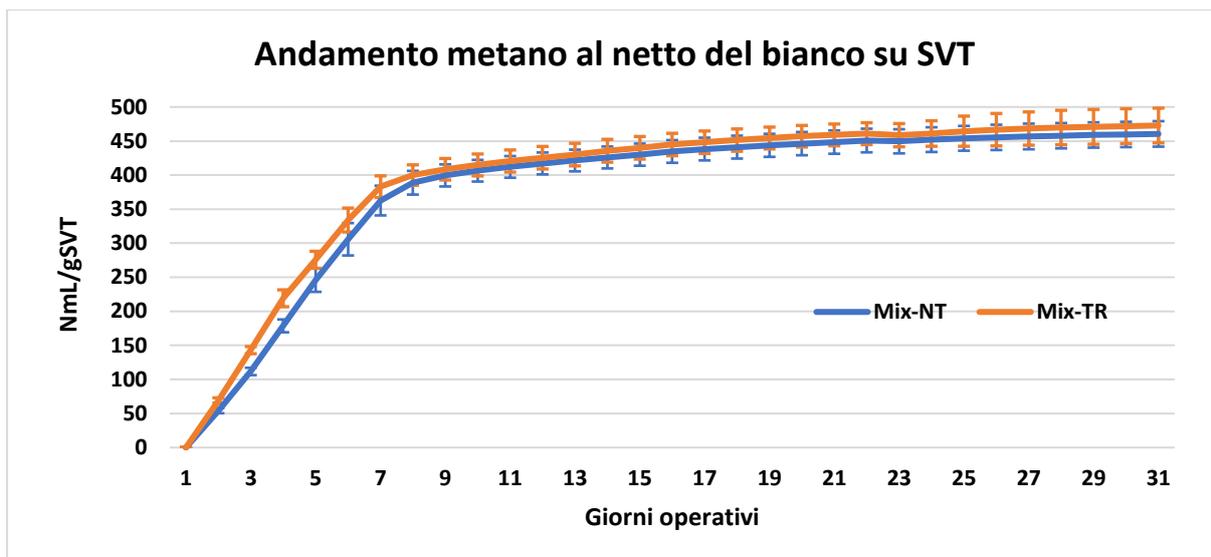


Figura 5.14: Andamento metano

Il materiale trattato produce una quantità leggermente superiore rispetto al non trattato: questa differenza è più evidente all'inizio del processo dove si ha una differenza apprezzabile che va dal 20% al 5% circa del sesto giorno. Dal settimo giorno in poi si ha una produzione di metano superiore del 2,5% costante circa rispetto al non trattato ma i cui valori ricadono all'interno delle rispettive deviazioni standard e sono da considerare poco significativi.

Uno studio condotto da Wei Qiao et al. [34] mostra diversi tipi di substrato sottoposti ad un trattamento termico della durata di 1 h a 170 °C. Si è visto come la produzione di metano prodotta dai rifiuti organici è diminuita del 7,6%, il substrato costituito esclusivamente da frutta e verdura ha avuto un aumento del 13,83% mentre quello costituito da letame di vacca ha avuto una diminuzione del 6,86%. Il loro trattamento è stato eseguito ad una temperatura superiore e per una durata minore rispetto a quello eseguito in questo test; considerando anche che il substrato studiato è una miscela di 70% FORSU e 30% fanghi, i risultati si possono ritenere attendibili.

5.9 Modello di analisi di Gompertz modificato

È stato applicato anche in questo caso il modello di analisi di Gompertz.

Tabella 5.16: Soluzioni dell'equazione di Gompertz

	P [NmL/gsvt]	r [h]	λ [h]	R²
NT	447,58	2,92	10,34	0,9967
TR	457,05	3,02	2,30	0,9951

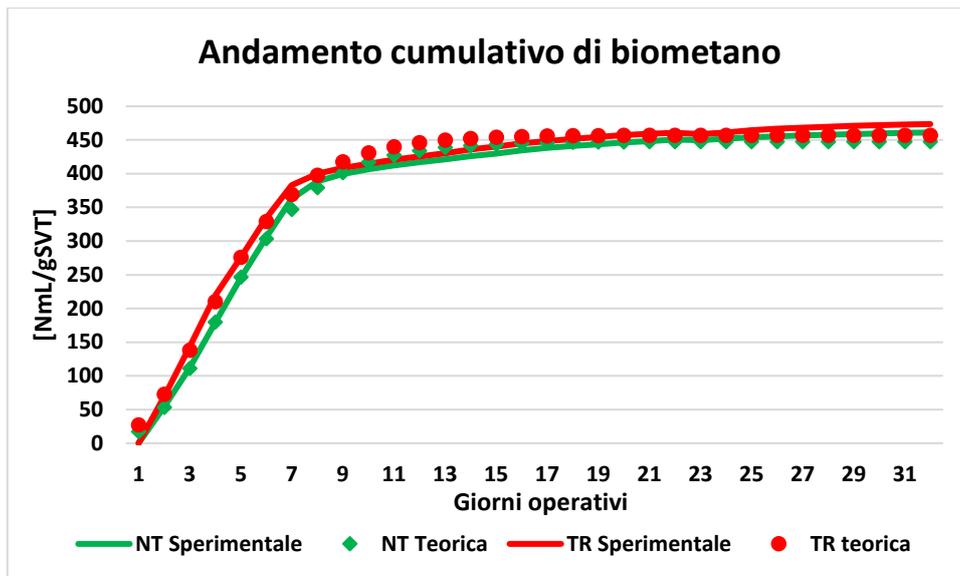


Figura 5.15: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale, secondo il modello di Gompertz

Si può notare che il campione non trattato presenta una fase di latenza almeno quattro volte superiore rispetto a quella del trattato. Infatti, il campione sottoposto a trattamento termico inizia a produrre metano in un tempo sensibilmente minore rispetto al campione non trattato, valutabile in 2,30 h circa.

5.10 Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas

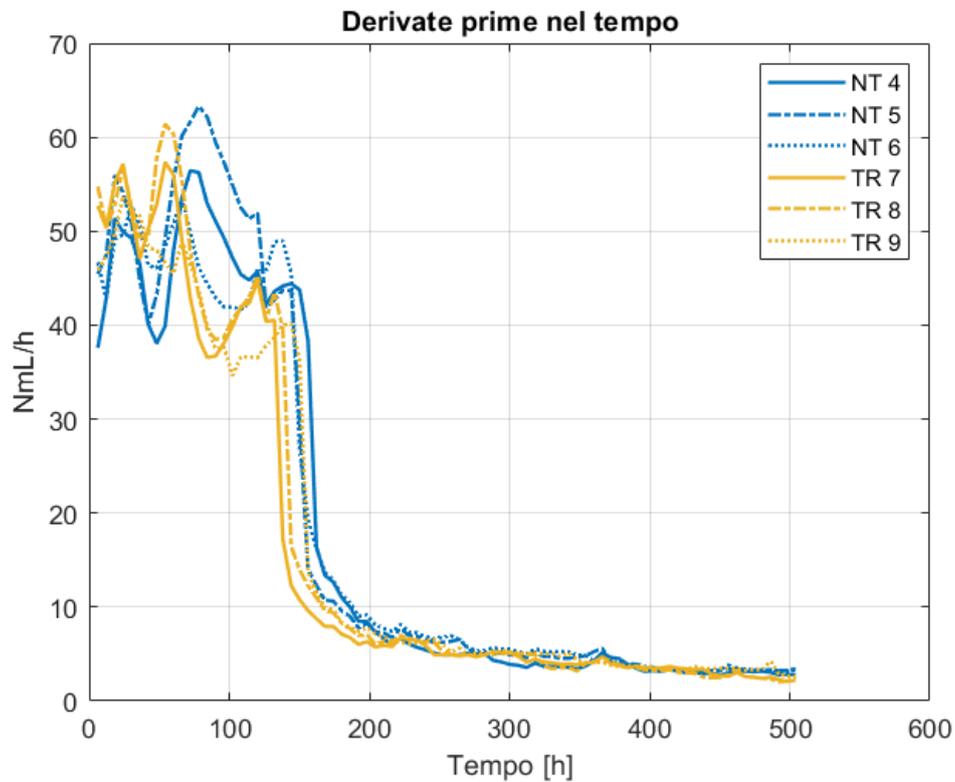


Figura 5.16: Derivate prime nel tempo sovrapposte

L'andamento dedotto dalla curva di Gompertz è esplicitato in questo grafico in cui si indicano le produzioni puntuali di metano dalla biomassa sottoposta a DA. Il campione trattato termicamente presenta un picco di produzione massima di metano, ovvero la massima quantità di gas prodotta nell'unità di tempo, al secondo giorno circa, in anticipo di 24 h rispetto al campione non trattato. È evidente che la cinetica iniziale del processo di DA, dovuta principalmente alla fase idrolitica, sia migliorata. Intorno al sesto giorno, in entrambi i campioni la crescita si stabilizza e diventa omogenea; porterà ad una produzione pressoché costante indicando il raggiungimento del plateau di produzione.

6 Risultati terzo caso studio preliminare – Aggiunta di biochar

6.1 Riduzione solidi

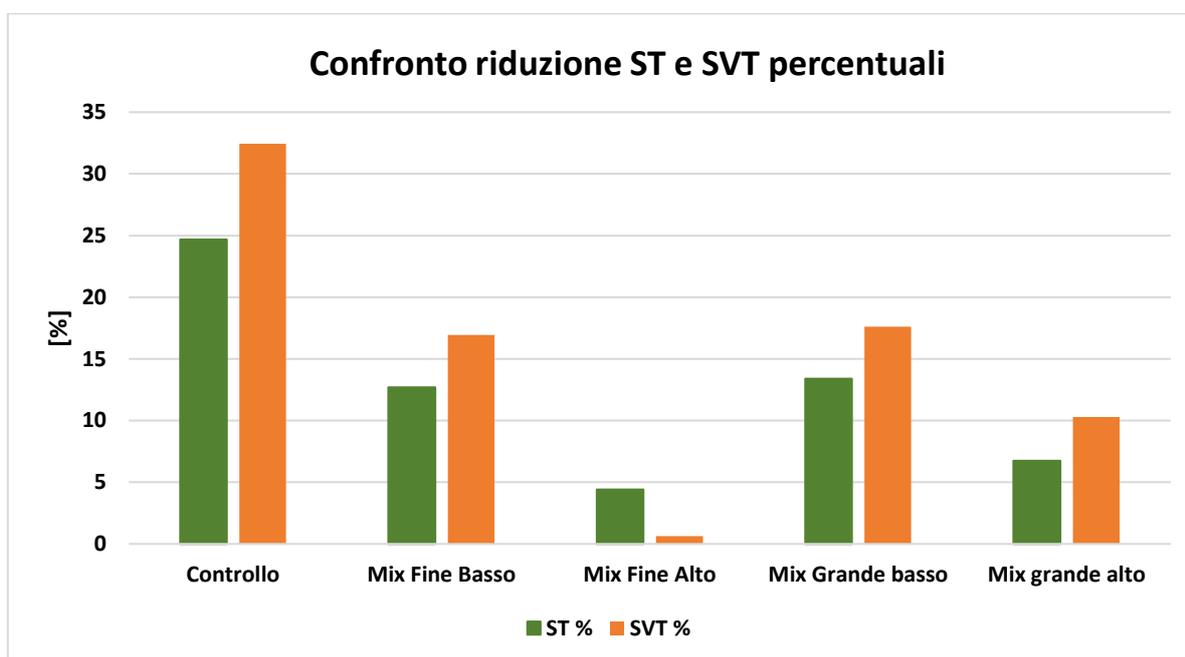


Figura 6.1: Riduzione percentuale di ST e SVT nei vari campioni, misurati al tempo iniziale e finale

Si nota come i campioni in cui si ha una maggior concentrazione di biochar (“Mix fine alto” e “Mix grande alto”) abbiano subito una riduzione di ST e SVT inferiore rispetto a tutti gli altri. Confrontando questi risultati con la produzione cumulativa di metano, la quale risulta essere pressoché uguale, si può affermare che il biochar permetta un’efficienza di conversione di SVT migliore avendo un minor consumo di SVT e ST per produrre una quantità simile di metano.

6.2 Analisi lipidi

Tabella 6.1: Determinazione lipidi

	Controllo	MIX FINE B	MIX FINE A	MIX GRANDE B	MIX GRANDE A
Massa [g]	6,44	5,70	5,21	5,80	5,14
Tara	77,77	79,12	77,74	78,10	79,66
Tara+olio	77,89	79,22	77,82	78,21	79,72
Oliotot [g]	0,12	0,10	0,08	0,11	0,06
% di olio	1,87	1,81	1,51	1,83	1,16

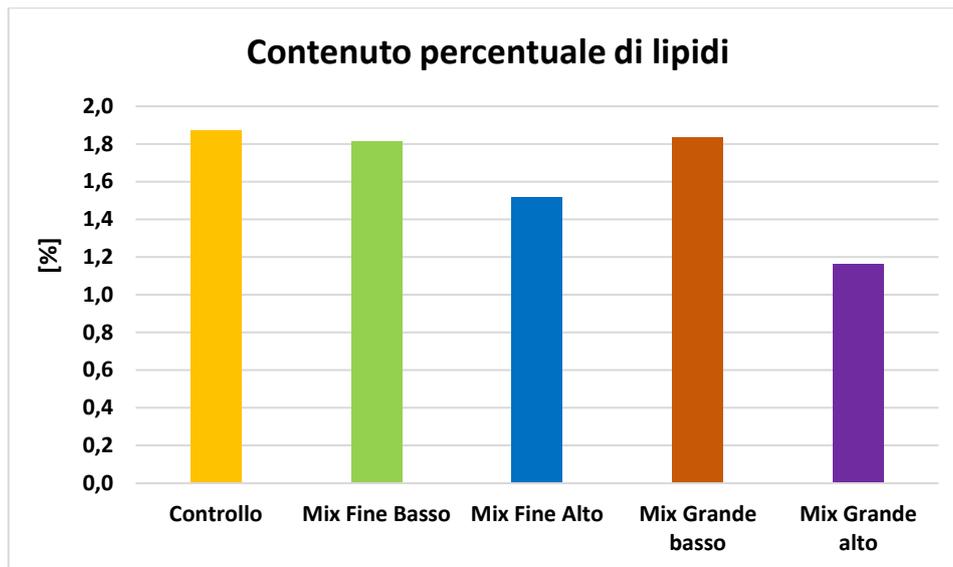


Figura 6.2: Contenuto percentuale di lipidi determinato al tempo finale

Come si nota in figura, il contenuto di lipidi subisce una variazione maggiore dove è stata utilizzata una quantità elevata di biochar nei campioni sottoposti a DA (“Mix fine alto” e “Mix grande alto”). Ciò vuol dire che i processi metabolici coinvolti nell’utilizzo di lipidi e grassi migliorano in maniera direttamente proporzionale alla quantità di biochar presente nel campione.

6.3 Analisi azoto totale

Tabella 6.2: Determinazione azoto totale

	Controllo	Mix Fine B	Mix Fine A	Mix Grande B	Mix Grande A
Massa [g]	0,36	0,35	0,35	0,46	0,43
mL di HCl	7,85	6,30	6,35	10,30	7,30
% azoto tot	3,06	2,55	2,51	3,13	2,38

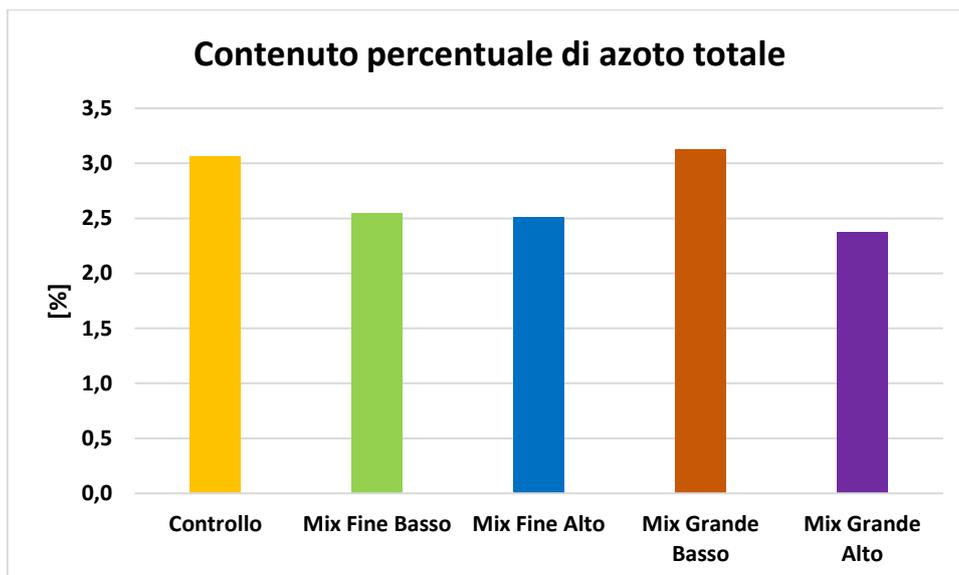


Figura 6.3: Contenuto percentuale di azoto totale calcolato al tempo finale

Poiché non è stato possibile prelevare dei campioni al tempo iniziale per l'analisi dell'azoto non è stato possibile effettuare una comparazione. Si nota però che il campione contenente la pezzatura più grande e la concentrazione più alta di biochar ("Mix grande alto") ha un contenuto minore in azoto totale rispetto al controllo, costituito dagli stessi componenti (inoculo più substrato) ma in assenza di biochar. Potrebbe quindi essere ipotizzato un miglioramento dell'efficienza di rimozione della sostanza organica in quei campioni dove è stata inserita la maggiore quantità di biochar di pezzatura più grande.

6.4 Analisi fibre

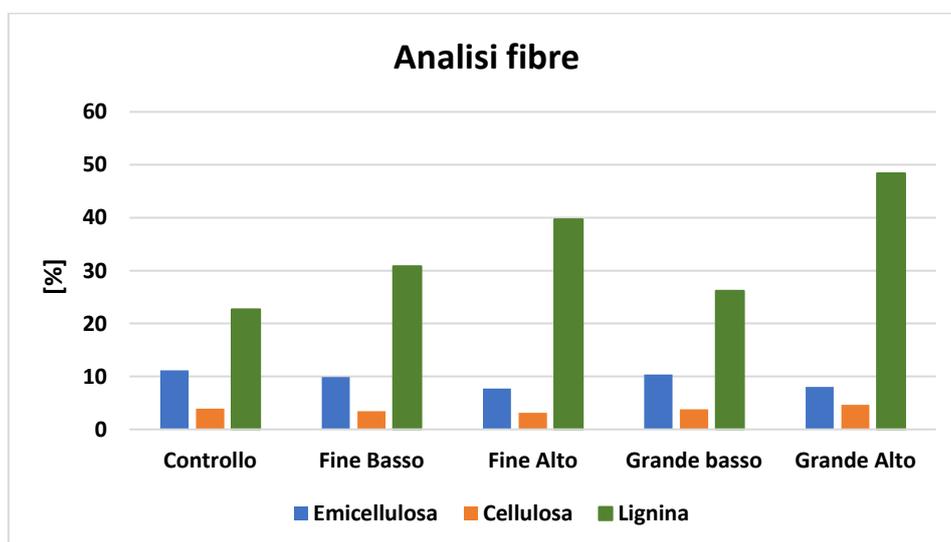


Figura 6.4: Contenuto di emicellulosa, cellulosa e lignina a fine processo

Anche in questo caso non è stato possibile prelevare dei campioni al tempo zero iniziale per l'analisi delle fibre e di conseguenza non è stato possibile effettuare una comparazione. Il contenuto di cellulosa ed emicellulosa rimane invariato, la lignina invece aumenta all'aumentare della concentrazione di biochar inserita.

6.5 Analisi giornaliera del metano prodotto

I batch n. 1 e n. 14 hanno avuto dei malfunzionamenti nella rilevazione dei dati, pertanto saranno esclusi dalla valutazione finale.

Tabella 6.3: Media produzione cumulativa di metano

Giorno	Media Fine-Basso [NmL]	Media Fine-Alto [NmL]	Dev-st Fine-Basso	Dev-st Fine-Alto
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	256,37	245,50	8,06	3,27
2	375,63	374,57	16,76	3,71
3	525,40	521,70	17,49	3,91
4	714,37	712,07	23,85	4,22
5	940,60	943,23	37,86	8,90
6	1174,43	1178,43	47,18	14,95
7	1400,27	1388,27	43,22	16,46
8	1569,30	1574,23	34,29	10,06
9	1617,23	1618,60	26,49	5,60
10	1643,07	1641,43	23,70	3,95
11	1664,07	1661,13	21,87	3,19
12	1679,93	1677,77	23,84	2,78
13	1694,40	1694,07	26,09	3,49
14	1706,83	1703,97	24,90	3,43
15	1716,00	1711,87	24,06	3,41
16	1720,80	1715,27	22,41	5,81

Tabella 6.4: Media produzione cumulativa di metano con deviazioni standard

Giorno	Media Grande-Basso [NmL]	Media Grande-Alto [NmL]	Dev-st Grande-Basso	Dev-st Grande-Alto
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	241,07	269,55	28,18	23,12
2	394,83	392,00	6,54	16,83
3	563,93	536,30	36,49	10,75
4	760,73	720,90	50,03	5,94
5	987,70	939,95	50,58	8,84
6	1202,90	1185,65	24,42	22,84
7	1422,80	1411,15	27,62	23,69
8	1576,57	1615,50	17,73	25,46
9	1609,17	1696,25	12,89	27,37
10	1624,53	1719,90	16,38	32,95
11	1638,20	1737,95	22,77	36,27
12	1652,43	1753,15	26,75	36,98
13	1665,13	1767,15	31,90	36,42
14	1674,63	1777,50	34,19	34,51
15	1684,87	1784,15	34,35	36,27
16	1692,43	1785,80	36,58	35,07

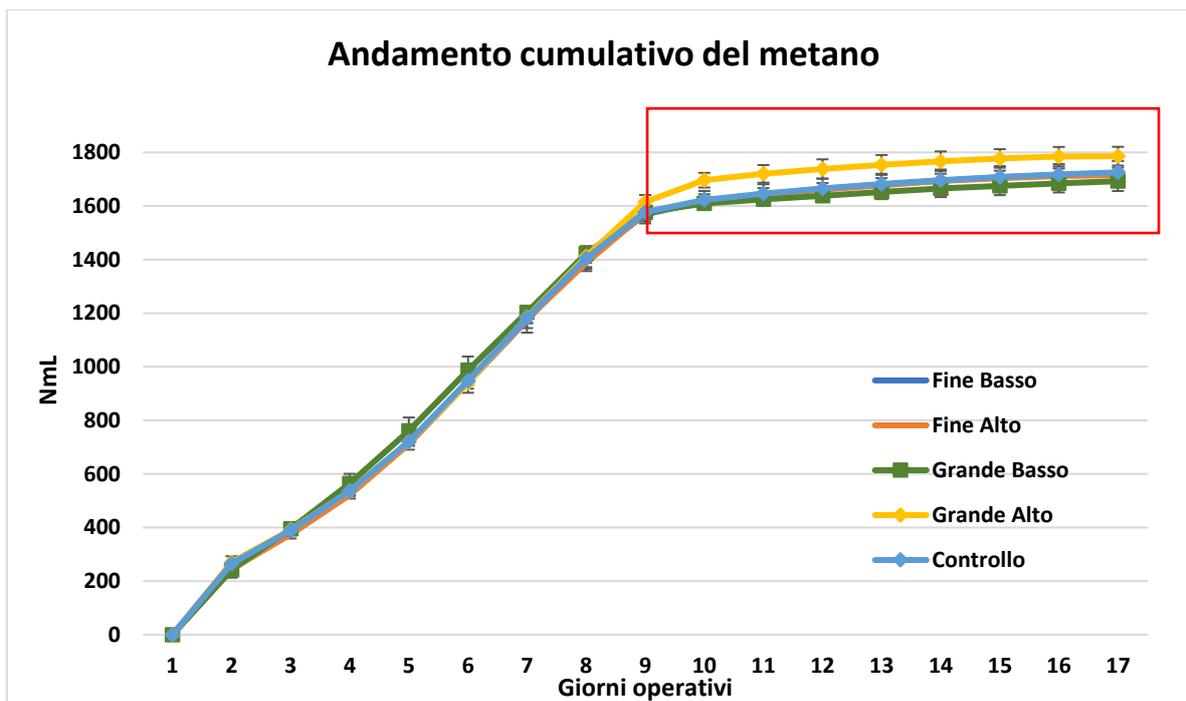


Figura 6.5: Andamento cumulativo del metano

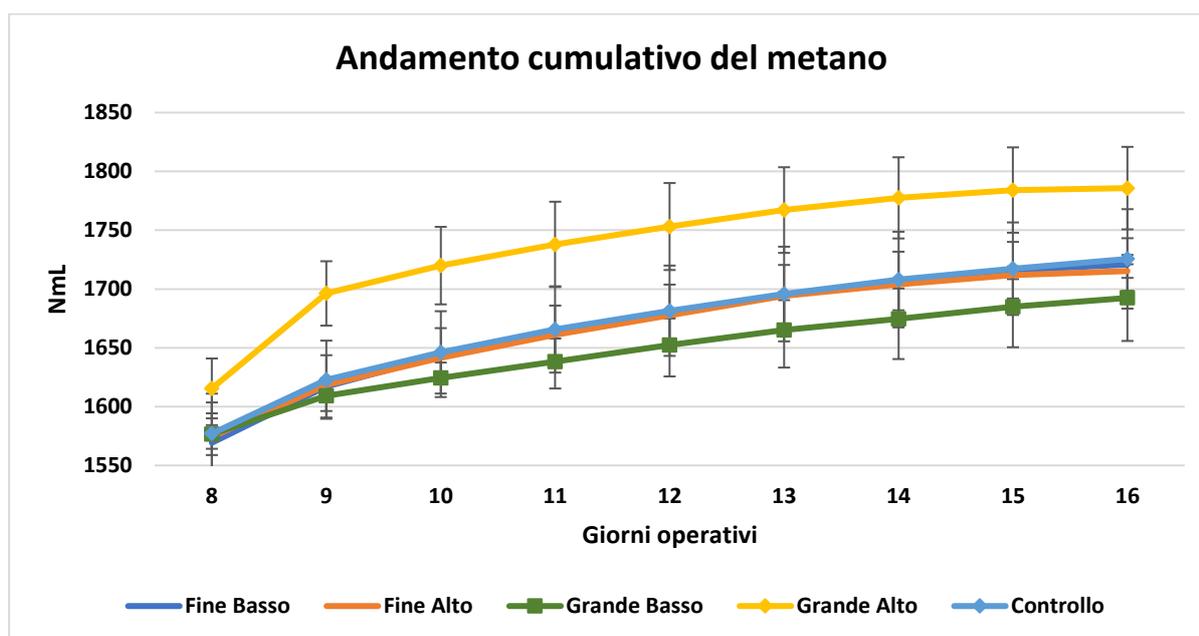


Figura 6.6: Ingrandimento dall'ottavo giorno in poi dell'andamento cumulativo del metano

Conoscendo la quantità di solidi volatili presente all'inizio negli inoculi (3,14%) e avendola determinata a fine processo (2,12%) si può determinare la produzione specifica di metano sulla base dei solidi volati consumati. Il calcolo è stato effettuato sulla media dei campioni sottoposti a processo in triplicato:

Controllo	Mix Fine Basso	Mix Fine Alto	Mix Grande Basso	Mix Grande Alto
[NmL/gsvTC]	[NmL/gsvTC]	[NmL/gsvTC]	[NmL/gsvTC]	[NmL/gsvTC]
626,11	624,54	623,51	617,00	647,72

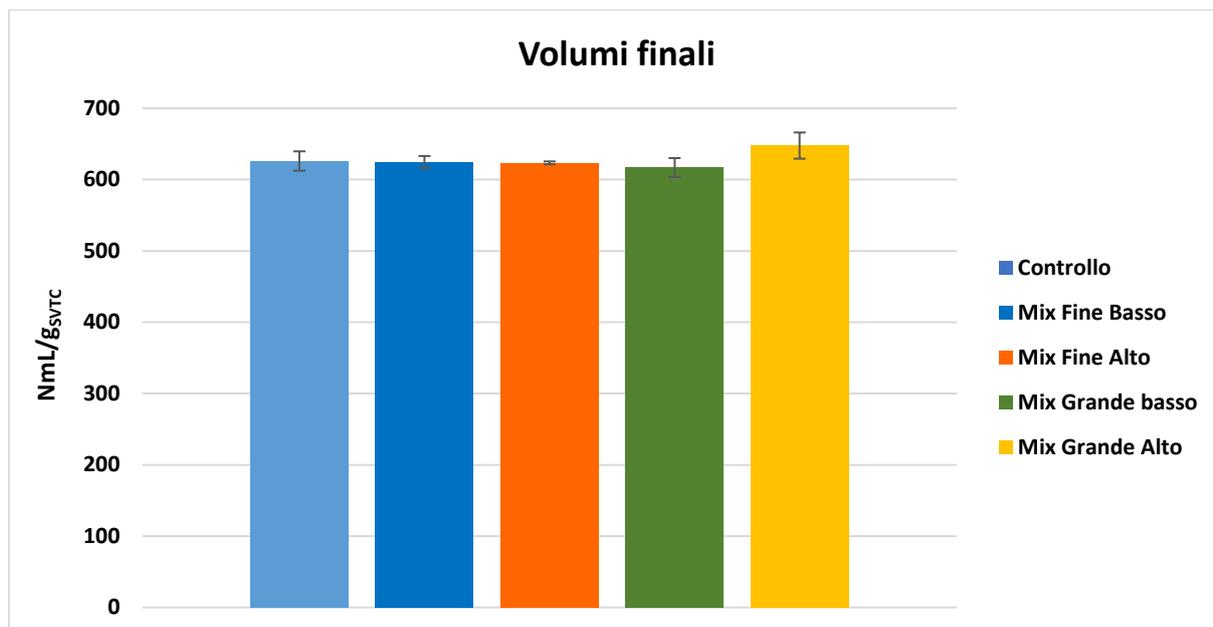


Figura 6.7: Volumi finale su base di solidi totali volatili consumati

La concentrazione più elevata e la pezzatura più grande hanno prodotto una maggiore quantità di metano rispetto a tutti gli altri campioni sottoposti a DA.

È stata effettuata l'analisi BET, la quale permette di determinare l'area superficiale specifica e il volume dei pori del campione analizzato. Secondo la formula utilizzata da Deng et al. [35] è possibile determinare il diametro medio dei pori:

$$D_p[nm] = \frac{4 \cdot V_T \cdot 1000}{S_{BET}} \quad (6.1)$$

dove V_T è espresso in $[cm^3/g]$ e S_{BET} $[m^2/g]$ per cui si ottiene:

Tabella 6.5: Risultati analisi BET

	Area superficiale $[m^2/g]$	Volume poro $[cm^3/g]$	D_p $[nm]$
Pezzatura grande	11,980	0,0100	3,34
Pezzatura piccola	12,307	0,0099	3,22

Come è possibile notare i volumi dei pori delle due tipologie di biochar sono molto simili tra loro, con un diametro leggermente superiore e un'area superficiale inferiore per la pezzatura più grande.

6.6 Modello di analisi di Gompertz modificato

Tabella 6.6: Soluzioni dell'equazione di Gompertz

	P [NmL/gSVT]	r [h]	λ [h]	R²
Fine-Basso	640,47	3,66	17,80	0,9960
Fine-Alto	639,88	3,69	18,54	0,9961
Grande-Basso	628,36	3,78	15,97	0,9965
Grande-Alto	678,74	3,74	17,91	0,9953

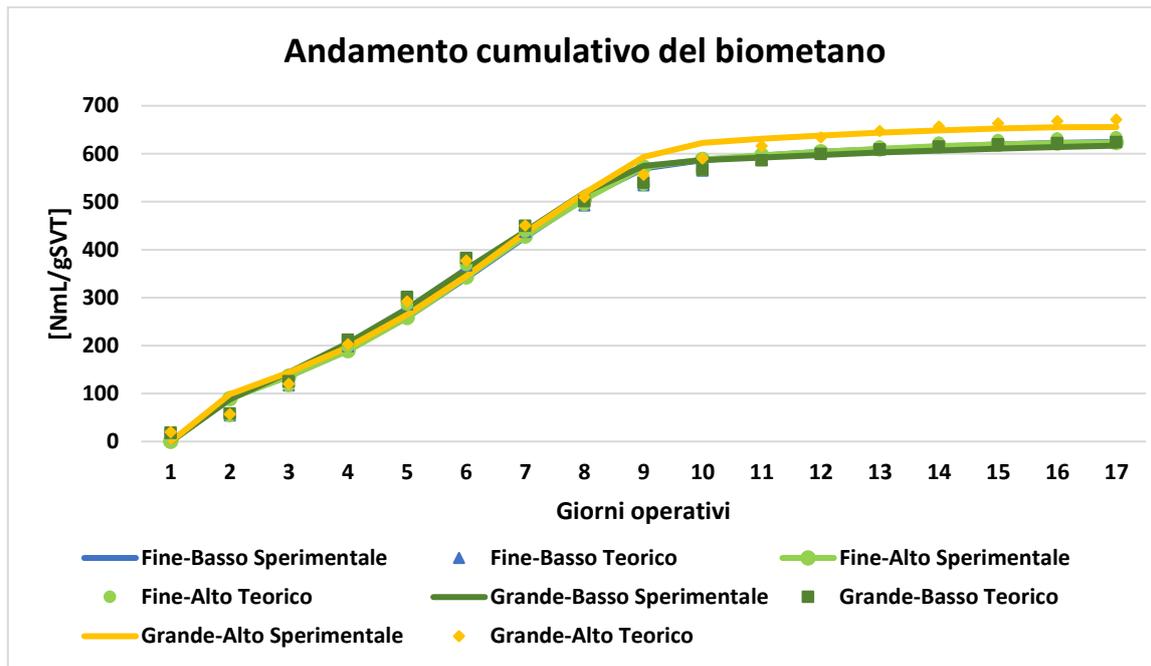


Figura 6.8: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale, secondo il modello di Gompertz

L'andamento teorico risultante dal modello di Gompertz rispetta fedelmente il profilo sperimentale evidenziando il miglioramento di resa in metano per i campioni contenenti la pezzatura grande di biochar.

6.7 Studio delle derivate prime nel tempo per le produzioni di biogas

I batch “Grande basso 2” e “Grande alto 2” sono stati esclusi dalle valutazioni future in quanto non conformi.

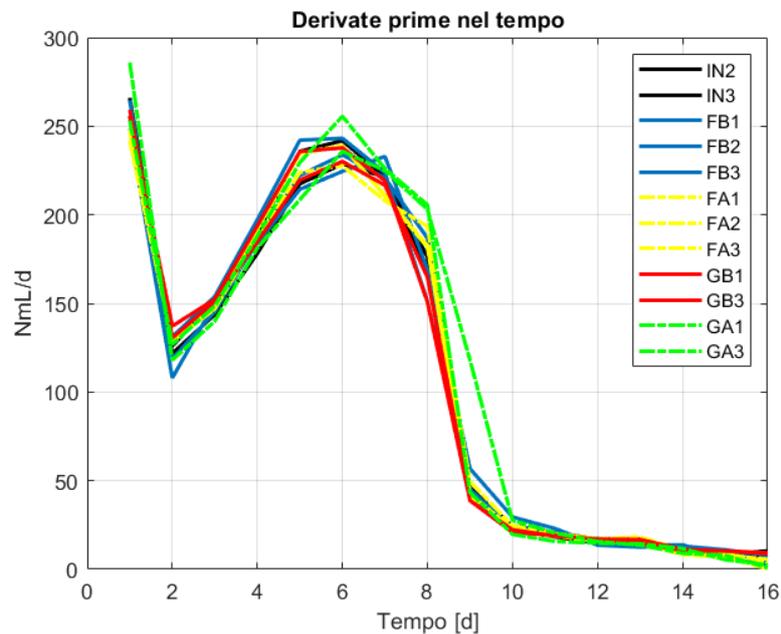


Figura 6.9: Confronto tra le derivate prime dei vari batch

Grazie alla sovrapposizione delle curve è possibile avere un quadro chiaro dell'andamento di tutti i batch. Essi presentano un profilo molto simile: si ha un rallentamento di velocità di produzione nei primi giorni, dovuto alle difficoltà dei processi di idrolisi della biomassa, che raggiunge il minimo il secondo giorno, dovuto al fatto che i microrganismi hanno utilizzato tutti i nutrienti disponibili nel reattore, quali acidi grassi liberi, zuccheri e polipeptidi. Dal secondo giorno in poi i processi di idrolisi migliorano ed entrano a regime, causando un aumento della produzione giornaliera che raggiunge il picco intorno al giorno 6.

Successivamente si nota come i campioni contenenti biochar a grande pezzatura e in concentrazione elevate (campioni GA2 e GA3) mantengono una produzione giornaliera più elevata fino al giorno 10, dove la produzione diventa omogenea.

7 Conclusioni e aspettative future

Nel presente lavoro si è valutato l'effetto di diversi pretrattamenti su una miscela di biomassa costituita in una percentuale 30-70 fango/FORSU, destinata al processo di digestione anaerobica.

Le attività sperimentali erano comprese nell'ambito di un progetto PON "Ricerca e Innovazione" 2014 – 2020 denominato WWGF (Wet Waste to Green Fuel – Gassificazione rifiuti organici umidi con acqua supercritica per produzione di biometano) che coinvolgeva vari partner pubblici e privati. Tra i partner erano compresi l'ENEA, il POLITO e una municipalizzata di trattamento rifiuti, la Calabria Maceri, che ha un impianto di DA di FORSU operante a secco su tamburo rotante e che ha fornito la biomassa sottoposta alle attività sperimentali. Uno dei work package del progetto WWGF comprendeva lo studio di pretrattamenti e di inoculi di nuova concezione per il miglioramento del processo di DA da applicare all'impianto della Calabria Maceri.

Valutando sperimentalmente gli effetti dei pretrattamenti descritti in questa tesi, ciascuno di essi ha evidenziato degli interessanti risultati che verranno discussi e comparati di seguito.

Si inizia valutando i risultati ottenuti con il trattamento a campi elettrici pulsati mediante Biocrack. Come indicato nella descrizione dell'apparecchiatura, questa agisce come disgregatrice delle particelle globulari esistenti e come processo di elettroporazione delle cellule della biomassa presenti.

Il primo pretrattamento della biomassa è stato eseguito utilizzando un'intensità di trattamento di 5 kWh/m³. Si nota una riduzione della quantità di H₂S nella fase iniziale della DA, che risulta essere circa 200 ppm in meno rispetto al campione non trattato. Si può ipotizzare che i composti solforati vengano degradati oppure che la competizione tra microrganismi solfato-riduttori e metanigeni, sempre presenti nel processo di DA, venga sbilanciata a favore di quest'ultimi grazie al pretrattamento. Tuttavia, i valori ottenuti sono nettamente superiori ai limiti consentiti sia nei trattati che nei non trattati e bisognerà pertanto prevedere uno stadio di abbattimento dell'inquinante prima di utilizzare il biogas nei processi successivi.

Inoltre, il pretrattamento ha sicuramente avuto un effetto di disgregazione degli agglomerati esistenti, come evidenziato dalla costante di disintegrazione DR pari a 36,8% e da un miglioramento del processo di lisi, dovuto al fenomeno dell'elettroporazione, che si traduce in una maggiore biodisponibilità dei nutrienti. Si osserva infatti una maggior quantità di acidi grassi volatili ad inizio processo nel campione trattato, i quali vengono consumati velocemente e non accumulati nella prima fase, come invece evidenziato nel campione non trattato. Il pretrattamento non ha modificato significativamente la cinetica del processo, diminuendo di soli 90 min la fase di latenza.

Le valutazioni qui sopra esposte, certamente non trascurabili, sul pretrattamento con Biocrack, potranno certamente essere prese in considerazione per valutare se inserire lo specifico pretrattamento all'atto della progettazione di un impianto di scala reale di DA, insieme al bilancio dei costi di esercizio e al dimensionamento dello stadio di abbattimento di H₂S.

Il secondo pretrattamento da analizzare è quello termico, effettuato trattando la miscela di biomassa in codigestione (70:30 FORSU:Fango di depurazione) a 90 °C per 3 h.

In questo esperimento la costante di disgregazione DR è del 4,7%, molto inferiore rispetto a quella ottenuto col trattamento a campi elettrici pulsati.

Degna di nota è la differenza tra la fase di latenza rispetto al campione non trattato: grazie all'impiego del modello di analisi di Gompertz, è stato possibile determinare attraverso una regressione non lineare la fase di latenza, che nel trattato è pari a sole 2,3 h mentre nel non

trattato è di 10,3 h. Questo fenomeno è confermato dallo studio della derivata prima, in cui si nota un picco di produzione intorno al secondo giorno che si verifica con un ritardo di 20 h nel non trattato. A tal proposito, la produzione di biometano nel trattato risulta essere superiore del 2,5% circa durante tutta la durata del processo, ad eccezione del periodo che va dal secondo al sesto giorno in cui si ha un incremento del 21% che decresce fino al 6%.

Come considerazione complessiva si può affermare che il pretrattamento termico ha certamente migliorato la cinetica iniziale del processo di DA, anche se la produzione globale di metano non ha subito variazioni sensibili, dato che il lieve miglioramento di produzione ricade all'interno dell'errore statistico calcolato per il processo.

A confermare la validità del confronto tra i pretrattamenti sperimentati, campi elettrici pulsati (PEF, Pulsed Electric Field) e termico, vi è la differenza tra la concentrazione di VFAs: essa è molto più elevata nella prima prova, all'incirca 2700 ppm per l'acido isobutirrico e 1000 ppm per l'acido acetico, che nel secondo pretrattamento è di soli 500 ppm. Questo avviene perché la distruzione delle membrane cellulari è molto più efficiente nel primo caso, come indicato dalla costante di disintegrazione, la quale è superiore di quasi un ordine di grandezza.

La produzione cumulativa di metano invece non ha subito variazioni particolarmente consistenti nelle due prove, evidenziando un leggero incremento di produzione specifica di metano relativa all'unità di SVT del substrato nei campioni sottoposti a trattamento termico, come mostrato nel grafico di seguito:

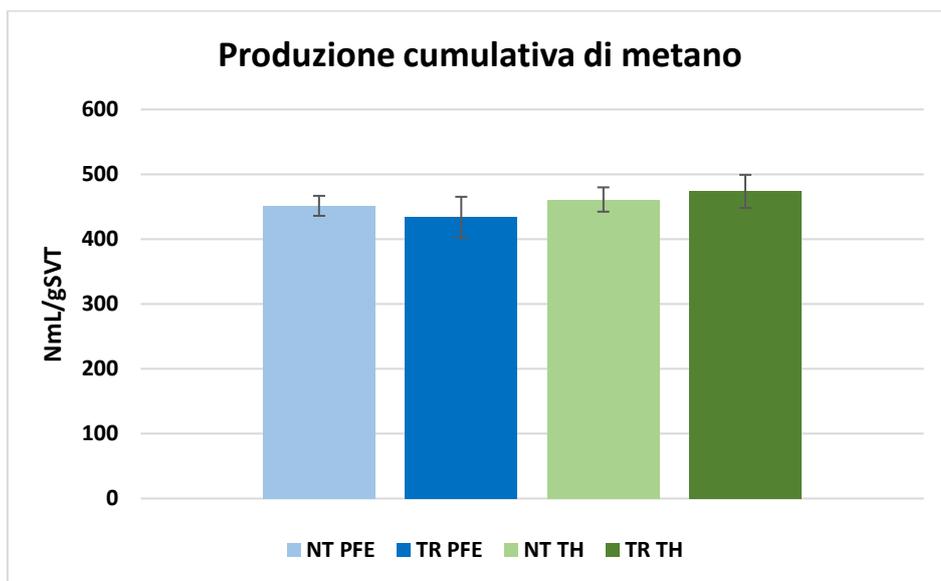


Figura 7.1: Confronto tra prima e seconda prova della produzione cumulativa di metano
PEF: pulsed electric field, TH: thermal

Il terzo esperimento è stato una prova preliminare e riguardava l'utilizzo di due differenti pezzature di biochar in diversa concentrazione per verificarne l'effetto sul processo di DA all'interno dei reattori. Il campione che si è distinto per efficienza del processo è stato quello contenente la concentrazione più elevata di biochar con pezzatura più grande, che ha prodotto il 5% circa in più di metano dal nono giorno in poi. Un'interessante osservazione sul consumo di ST e SVT mostra come esso risulti essere inferiore nei campioni in cui si ha una maggior concentrazione di biochar, concludendo che esso ottimizza l'efficienza complessiva del processo poiché si ha una migliore produzione specifica di metano, esplicitata dal fatto che si ottiene lo stesso volume di metano prodotto con una quantità di SVT consumato minore.

Per quanto riguarda la dimensione del biochar utilizzato vi sono ipotesi contrastanti: uno studio condotto da He et al. [28], ha mostrato come l'aggiunta di biochar in polvere abbia aumentato la produzione di metano del 57%. Al contrario, altri esperimenti eseguiti da Cheng et al. 2018 [29] e Viggi et al. 2017 [30] hanno dimostrato come una pezzatura di biochar più elevata promuova la metanogenesi, come verificatosi anche in questo studio, giustificata dal fatto che probabilmente a valori elevati di superficie specifica (quindi una pezzatura più piccola), corrispondano pori estremamente piccoli, nell'ordine dei nanometri, che risultano essere troppo piccoli per essere accessibili ai microrganismi.

Grazie alla BET è stato possibile osservare come i volumi dei pori delle due tipologie di biochar siano molto simili tra loro; la pezzatura più grande presenta un diametro dei pori leggermente superiore e un'area superficiale inferiore rispetto alla pezzatura più piccola. Ulteriori approfondimenti su questi ultimi parametri potrebbero dare informazioni preziose sui meccanismi molecolari coinvolti nei processi metabolici.

Analizzando le curve di velocità di produzione giornaliera di metano (Fig. 6.9) è possibile avere un quadro chiaro dell'andamento di tutti i test. Essi presentano un profilo molto simile, con un rallentamento di velocità di produzione nei primi giorni, causato dalle difficoltà dei processi di idrolisi della biomassa, che raggiunge il minimo il secondo giorno, dovuto al fatto che i microrganismi hanno utilizzato tutti i nutrienti disponibili nel reattore, quali acidi grassi liberi, zuccheri e polipeptidi. Dal secondo giorno in poi i processi di idrolisi migliorano ed entrano a regime, causando un aumento della produzione giornaliera che raggiunge il picco intorno al giorno 6, quando la fase metanigena è pienamente produttiva. Successivamente si nota come i campioni contenenti biochar a grande pezzatura e in concentrazione elevate (campioni GA2 e GA3) mantengono una produzione giornaliera più elevata fino al giorno 10, dove la produzione diventa omogenea.

Secondo uno studio condotto da Xiao et al. [27], la concentrazione di biochar utilizzata ha un'importanza rilevante nella produzione di biometano, con un impatto massimo ottenibile per quantità superiori a 10 g/L. Il meccanismo ipotizzato consisterebbe in un aumento della disponibilità di carbonio organico per i batteri responsabili della fermentazione e per gli Archaea metanogeni. Confrontando i risultati e le evidenze presenti in bibliografia si può affermare che concentrazioni di biochar superiori a 6 g/L nell'ambiente di reazione favoriscono la fase di metanogenesi, migliorando la resa complessiva di produzione di metano.

Riassumendo, le tre prove condotte sulla miscela di biomassa innovativa, sia per composizione che per proporzioni utilizzate, presentano differenti caratteristiche e finalità. Alcuni parametri sono stati migliorati, mentre altri sono rimasti invariati. È necessario approfondire gli studi ed effettuare ulteriori verifiche: ad esempio, potrebbero essere valutate diverse intensità di trattamento dei PEF al variare del tempo di residenza; il trattamento termico potrebbe essere effettuato a temperature e tempi diversi, valutando l'effetto sulla fase idrolitica della biomassa. Per quanto riguarda la prova che ha visto l'utilizzo del biochar, che di per sé è un'innovazione, si potrebbero valutare diverse tipologie e origini, valutando l'effetto di sviluppo superficiale e di dimensioni dei pori sul processo complessivo o sulla singola fase coinvolta per la DA, valutandolo in funzione dello specifico substrato in esame.

8 Bibliografia

- [1] Y. Z.-B. LIU X., YAN Z., *Biogas. Comprehensive Biotechnology (Second Edition)*. 2011.
- [2] S. D. Unit, “UDK 139,” pp. 188–310.
- [3] T. Laurea *et al.*, “Digestione anaerobica in doppia fase (fermentazione e metanogenesi) di forsu pretrattata tramite screw press senza ricircolo di digestato,” pp. 2018–2019, 2019.
- [4] S. Jain, S. Jain, I. T. Wolf, J. Lee, and Y. W. Tong, “A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 142–154, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.091.
- [5] T. and C. W.-B. Thomas A., *Sustainable Food Waste-to-Energy System*. 2018.
- [6] N. Annamalai, S. Elayaraja, P. Oleskowicz-Popiel, N. Sivakumar, and S. Al Bahry, *Volatile fatty acids production during anaerobic digestion of lignocellulosic biomass*. BV, 2020.
- [7] S. E. BIOCHIMICHE BIOTECNOLOGICHE Ciclo XXVII, P. da, G. BUCCHI Coordinatore Dottorato Relatore Chiamo Santi Mario Spampinato Davide Pinelli, D. Frascari, and I. Luca Talia, “” Studio di modelli matematici per la verifica e la progettazione di impianti di digestione anaerobica su scala di laboratorio e industriale ” Co-Relatore Co-Relatore,” 2015, [Online]. Available: <https://www.europeanbiogas.eu/eba-statistical-report-2019/>.
- [8] F. O. S. Tac, “Gestione ottimale degli impianti di biogas mediante FOS / TAC FOS / TAC : una misura semplice e sicura del processo di fermentazione.”
- [9] Wikipedia, “Gascromatografia,” 25 aprile, 2022. <https://it.wikipedia.org/wiki/Gascromatografia>.
- [10] H. instruments Agency, “COD - Chemical Oxygen Demand.” <https://hanna.it/cod-chemical-oxygen-demand>.
- [11] HACH, “Application note for DR3900 Laboratory Spectrophotometer for water analysis,” 2022. <https://www.hach.com/spectrophotometers/dr3900-laboratory-spectrophotometer-for-water-analysis/family-downloads?productCategoryId=35547203834>.
- [12] A. Alhraishawi and S. Aslan, “Effect of Lipid Content on Anaerobic Digestion Process and Microbial Community: Review Study,” *Eur. Sci. J. ESJ*, vol. 8, no. August, pp. 197–208, 2022, doi: 10.19044/esipreprint.8.2022.p197.
- [13] L. A. Societa, D. Ogni, R. Sull, I. Non, C. Alle, and I. Dello, “SER 148 Estrattore per la separazione quantitativa di una sostanza da un miscuglio mediante un solvente organico Manuale di istruzioni Indice.”
- [14] P. J. Van Soest, J. B. Robertson, and B. A. Lewis, “Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition,” *J. Dairy Sci.*, vol. 74, no. 10, pp. 3583–3597, 1991, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.
- [15] L. Fg and L. Fg, “Principali critiche mosse al metodo Weende.”
- [16] ThermoFisher Scientific, “UltiMate™ 3000 Basic Automated System.” <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAAGABHFPBMBFC>.
- [17] Elementar, “Elemental Vario Macro Cube.” <https://www.elementar.com/it/prodotti/analizzatori-elementari-organici/vario-macro-cube>.
- [18] Đ. Kovačić, S. Rupčić, D. Kralik, D. Jovičić, R. Spajić, and M. Tišma, “Pulsed electric field: An emerging pretreatment technology in a biogas production,” *Waste Manag.*, vol. 120, no. xxxx, pp. 467–483, 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2020.10.009.

- [19] M. B. Salerno, H.-S. Lee, P. Parameswaran, and B. E. Rittmann, "Using a Pulsed Electric Field as a Pretreatment for Improved Biosolids Digestion and Methanogenesis," *Water Environ. Res.*, vol. 81, no. 8, pp. 831–839, 2009, doi: 10.2175/106143009x407366.
- [20] Vogelsang, "BioCrack." <https://www.vogelsang.info/it-it/prodotti/disintegrazione/biocrack/>.
- [21] Luca Polimeno, "*Effetto dei trattamenti intermedi sulla digestione anaerobica dei fanghi di supero = Effect of intermediate treatments on the anaerobic digestion of waste activated sludge*". Rel. Barbara Ruffino, Mariachiara Zanetti, Giuseppe Campo. Politecnico di Torino, Corso di laurea magistrale in Ingegneria Per L'Ambiente E Il Territorio, 2018
- [22] Alessio Rizza, "*Ottimizzazione del processo di digestione anaerobica da FORSU: l'effetto dei pretrattamenti e dell'origine dell'inoculo = Optimisation of the anaerobic digestion process from OFMSW: the effect of pretreatments and inoculum origin*" Rel. Tonia Tommasi, Francesca Demichelis. Politecnico di Torino, Corso di laurea magistrale in Ingegneria Per L'Ambiente E Il Territorio, 2021
- [23] S. O. Masebinu, E. T. Akinlabi, E. Muzenda, and A. O. Aboyade, "A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 103, no. September 2018, pp. 291–307, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.12.048.
- [24] M. Kawai, N. Nagao, N. Tajima, C. Niwa, T. Matsuyama, and T. Toda, "The effect of the labile organic fraction in food waste and the substrate/inoculum ratio on anaerobic digestion for a reliable methane yield," *Bioresour. Technol.*, vol. 157, pp. 174–180, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.01.018.
- [25] B. Instruments, "AMPTS® II." https://bpcinstruments.com/bpc_products/automatic-methane-potential-test-system/?gclid=CjwKCAiAr4GgBhBFEiwAgwORrV37SF25bOR9-_pQyCxSR-LVfIBHazzDLx7b_UvWsZKwF6Q-aTIPGxoC4F4QAvD_BwE.
- [26] M. A. Rosato, "Redimensioning the importance of the VFA / TA (FOS / TAC) method," *Bioprocess Control*, no. December, 2015.
- [27] D. Filiera, D. E. L. Biometano, and S. Piccinini, "Studio Di Fattibilità Da Effluenti Zootecnici E / O Da Discarica Per Autotrazione / Immissione in Rete," 2009.
- [28] E. Iacovidou, D. G. Ohandja, and N. Voulvoulis, "Food waste co-digestion with sewage sludge - Realising its potential in the UK," *J. Environ. Manage.*, vol. 112, pp. 267–274, 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.07.029.
- [29] D. Szwarc and K. Szwarc, "Use of a pulsed electric field to improve the biogas potential of maize silage," *Energies*, vol. 14, no. 1, 2021, doi: 10.3390/en14010119.
- [30] S. M. Safavi and R. Unnthorsson, "Methane yield enhancement via electroporation of organic waste," *Waste Manag.*, vol. 66, pp. 61–69, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.032.
- [31] A. N. MATHERI, F. NTULI, M. BELAID, T. SEODIGENG, and J. C. NGILA, "Modified Gompertz Model of Biogas Production From Co-Digestion of Sewage Sludge and Food Waste," pp. 80–91, 2018, doi: 10.1142/9789813230774_0006.
- [32] D. Kim, K. Lee, and K. Y. Park, "Enhancement of biogas production from anaerobic digestion of waste activated sludge by hydrothermal pre-treatment," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 101, pp. 42–46, 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.03.025.
- [33] C. Bougrier, J. P. Delgenès, and H. Carrère, "Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 84, no. 4 B, pp. 280–284, 2006, doi: 10.1205/psep.05162.

- [34] W. Qiao, X. Yan, J. Ye, Y. Sun, W. Wang, and Z. Zhang, "Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 3313–3318, 2011, doi: 10.1016/j.renene.2011.05.002.
- [35] H. Deng, G. Li, H. Yang, J. Tang, and J. Tang, "Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K₂CO₃ activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 3, pp. 373–381, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.08.019.

Indice delle figure

Figura 2.1: Fasi della digestione anaerobica [3]	4
Figura 3.1: Colonna capillare all'interno del forno del gascromatografo [9]	7
Figura 3.2: Spettrofotometro DR3900 [11]	8
Figura 3.3: Gascromatografo per misure di CO ₂ e CH ₄	8
Figura 3.4: Estrattore Soxhlet	9
Figura 3.5: Digestore	10
Figura 3.6: BUCHI Distillatore Kjeldahl UNI B-323	10
Figura 3.7: Fibramatic	11
Figura 3.8: HPLC [16]	13
Figura 3.9: Elementar Vario Macro Cube [17]	14
Figura 3.10: Elettroporazione reversibile e irreversibile [11]	15
Figura 3.11: Componenti del BioCrack	15
Figura 3.12: Biocrack a due moduli [20]	16
Figura 3.13: Tipi di biochar utilizzato	17
Figura 3.14: Allestimento 1° prova	19
Figura 3.15: Dispositivo per la misurazione del flusso e del volume del CH ₄ [25]	20
Figura 4.1: Andamento FOS-TAC	25
Figura 4.2: Media andamento H ₂ S	26
Figura 4.3: TCO _D dei campioni al tempo iniziale e finale	27
Figura 4.4: COD solubile al tempo iniziale	27
Figura 4.5: Composizione media del metano nel biogas	28
Figura 4.6: Contenuto percentuale di lipidi, misurati al tempo iniziale e finale	29
Figura 4.7: Determinazione del contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina al tempo iniziale e finale	31
Figura 4.8: VFAs negli inoculi	32
Figura 4.9: VFAs nei non trattati	32
Figura 4.10: VFAs nei trattati	33
Figura 4.11: Andamento cumulativo del metano al netto del bianco su base SVT	34
Figura 4.12: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale secondo il modello di Gompertz	36
Figura 4.13: Andamento delle derivate prime nel tempo dei NT	36
Figura 4.14: Andamento delle derivate prime nel tempo dei TR	37
Figura 4.15: Andamento derivate prime nel tempo sovrapposte	37
Figura 5.1: Riduzione percentuale del contenuto di solidi totali e volatili totali dei campioni analizzati	38
Figura 5.2: Andamento FOS-TAC	39
Figura 5.3: Andamento H ₂ S	40
Figura 5.4: Media valori COD al T ₀	42
Figura 5.5: Grafico COD solubile al T _F	43
Figura 5.6: Valori COD diluiti 1:10	43
Figura 5.7: Composizione media del metano nel biogas	44
Figura 5.8: Contenuto percentuale di lipidi, misurati al tempo iniziale e finale	45
Figura 5.9: Contenuto di azoto totale misurate al tempo iniziale e finale	45
Figura 5.10: Determinazione del contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina al tempo iniziale e finale	46
Figura 5.11: Andamento VFAs negli inoculi	47
Figura 5.12: Andamento VFAs nei non trattati	48
Figura 5.13: Andamento VFAs nei trattati	49

Figura 5.14: Andamento metano	51
Figura 5.15: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale, secondo il modello di Gompertz	52
Figura 5.16: Derivate prime nel tempo sovrapposte	53
Figura 6.1: Riduzione percentuale di ST e SVT nei vari campioni, misurati al tempo iniziale e finale.....	54
Figura 6.2: Contenuto percentuale di lipidi determinato al tempo finale.....	55
Figura 6.3: Contenuto percentuale di azoto totale calcolato al tempo finale	56
Figura 6.4: Contenuto di emicellulosa, cellulosa e lignina a fine processo	56
Figura 6.5: Andamento cumulativo del metano	58
Figura 6.6: Ingrandimento dall'ottavo giorno in poi dell'andamento cumulativo del metano .	58
Figura 6.7: Volumi finale su base di solidi totali volatili consumati	59
Figura 6.8: Andamento cumulativo del biometano, confronto tra andamento teorico e sperimentale, secondo il modello di Gompertz.....	60
Figura 6.9: Confronto tra le derivate prime dei vari batch.....	61
Figura 7.1: Confronto tra prima e seconda prova della produzione cumulativa di metano PEF: pulsed electric field, TH: thermal.....	63

Indice delle tabelle

Tabella 3.1: Regole empiriche per la valutazione dei rapporti FOS/TAC (valori empirici forniti da DEULA-Nienburg).....	7
Tabella 3.2: Caratterizzazione chimico-fisica del fango di depurazione ispessito	17
Tabella 3.3: Caratterizzazione chimico-fisica della FORSU	17
Tabella 3.4: Caratterizzazione chimico-fisica dell'inoculo.....	18
Tabella 3.5: Valori medi percentuali degli SVT di fango e FORSU nella miscela finale	18
Tabella 3.6: Masse di fango, FORSU e acqua utilizzate per creare la miscela.....	18
Tabella 3.7: Quantità di inoculo e biomasse utilizzare per creare la miscela finale	19
Tabella 3.8: Quantità di miscela inserita in ciascun batch per l'allestimento della 1° prova ...	19
Tabella 3.9: Caratterizzazione chimico-fisica della FORSU	20
Tabella 3.10: Caratterizzazione chimico-fisica del fango	20
Tabella 3.11: Caratterizzazione chimico-fisica dell'inoculo.....	21
Tabella 3.12: Valori medi percentuali degli SVT di fango e FORSU nella miscela finale	21
Tabella 3.13: Masse di fango, FORSU e acqua utilizzate per creare la miscela.....	21
Tabella 3.14: Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale non trattata.....	21
Tabella 3.15: Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale trattata.....	22
Tabella 3.16: : Caratterizzazione chimico-fisica della miscela finale trattata.....	22
Tabella 3.17: Quantità di miscela inserita in ciascun batch per l'allestimento della 2° prova ..	23
Tabella 3.18: Caratterizzazione digestato della 2° prova	23
Tabella 3.19: Caratterizzazione chimico-fisica del mix-inoculi	23
Tabella 3.20: Caratterizzazione chimico-fisica della biomassa	24
Tabella 3.21: Quantità di miscela e di biochar inserita in ciascun batch per l'allestimento della 3° prova	24
Tabella 4.1: Risultati FOS-TAC.....	25
Tabella 4.2: Contenuto di H ₂ S nel biogas	26
Tabella 4.3: Valori percentuali di CH ₄ nel biogas.....	28
Tabella 4.4: Caratterizzazione CHNS dei campioni al tempo iniziale e finale.....	29
Tabella 4.5: Determinazione lipidi.....	29
Tabella 4.6: Determinazione dell'azoto totale	30
Tabella 4.7: Caratterizzazione fibre	30
Tabella 4.8: Valori dell'analisi dei VFAs negli inoculi [ppm]	31
Tabella 4.9: Valori dell'analisi dei VFAs nei non trattati [ppm].....	32
Tabella 4.10: Valori dell'analisi dei VFAs nei trattati [ppm].....	32
Tabella 4.11: Media dei volumi netti calcolati su base volatile.....	34
Tabella 4.12: Soluzioni dell'equazione di Gompertz	35
Tabella 5.1: Caratterizzazione di fine prova	38
Tabella 5.2: Perdite percentuali di solidi totali e volatili rispetto ad inizio prova	38
Tabella 5.3: Risultati FOS-TAC.....	39
Tabella 5.4: Andamento H ₂ S.....	40
Tabella 5.5: Misurazione COD al T ₀	41
Tabella 5.6: Misurazione COD solubile al TF	42
Tabella 5.7: Valori percentuali di CH ₄ nel biogas.....	44
Tabella 5.8: Determinazione lipidi.....	44
Tabella 5.9: Determinazione azoto totale.....	45
Tabella 5.10: Determinazione emicellulosa, lignina e cellulosa.....	46
Tabella 5.11: Caratterizzazione CHNS dei campioni al tempo iniziale e finale.....	47
Tabella 5.12: Valori dell'analisi dei VFAs [ppm]	47
Tabella 5.13: Andamento VFAs nei non trattati	48

Tabella 5.14: Andamento VFAs nei trattati	48
Tabella 5.15: Media dei volumi netti calcolati su base volatile	50
Tabella 5.16: Soluzioni dell'equazione di Gompertz	51
Tabella 6.1: Determinazione lipidi.....	54
Tabella 6.2: Determinazione azoto totale.....	55
Tabella 6.3: Media produzione cumulativa di metano	57
Tabella 6.4: Media produzione cumulativa di metano con deviazioni standard	57
Tabella 6.5: Risultati analisi BET	59
Tabella 6.6: Soluzioni dell'equazione di Gompertz	60