



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE E
AMBIENTALI PRODUZIONE, TERRITORIO, AGROENERGIA

Sviluppo di Tecnologie Innovative
per la Caratterizzazione degli Effluenti di Allevamento
ai fini della loro Valorizzazione Agronomica ed Energetica

Dr. Alberto Finzi

Tesi di Dottorato

Scuola di Dottorato di Ricerca

Innovazione Tecnologica per le Scienze Agro-Alimentari e Ambientali

XXVI° CICLO

Tutor: Prof. Giorgio Provolo

Coordinatore Scuola di Dottorato di Ricerca: Prof. Roberto Pretolani

Anno Accademico 2012-2013

Indice

CAPITOLO 1 - Problematica affrontata	5
1.1. Inquadramento generale	5
1.2. Obiettivo del lavoro	6
1.3. Struttura della tesi	7
CAPITOLO 2 - La valorizzazione agronomica ed energetica degli effluenti zootecnici	9
2.1. L'utilizzo agronomico razionale degli effluenti zootecnici	9
2.2. La valorizzazione energetica degli effluenti zootecnici	10
2.2.1. Alimentazione dei digestori	13
2.2.2. Pre-trattamento dei substrati	14
2.2.3. Alternative della configurazione dei digestori	15
2.2.4. Gestione e monitoraggio dell'impianto	16
2.3. Sistema di supporto alla gestione degli impianti di biogas basato sulla logica fuzzy	17
2.3.1. Impostazione del sistema di supporto alla gestione dell'impianto di biogas	18
2.3.2. Caso di studio	21
2.3.3. Risultati	23
2.4. Considerazioni	26
CAPITOLO 3 - Caratterizzazione degli effluenti di allevamento e del digestato	27
3.1. Introduzione	27
3.2. Obiettivo	27
3.3. Materiali e Metodi	27
3.3.1. Impostazione del piano di campionamento	27
3.3.2. Svolgimento del campionamento	27
3.3.3. Indagine aziendale	34
3.3.4. Analisi chimiche di riferimento	38
3.4. Risultati	38
3.4.1. Composizione del Set campionario	38
CAPITOLO 4 - Studio delle caratteristiche elettriche e ottiche degli effluenti	40
4.1. Correlazioni delle misure chimico-fisiche con le analisi di laboratorio	40
4.2. La spettroscopia NIR nell'analisi degli effluenti zootecnici e digestati	43
4.3. Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche	45
4.4. Selezione delle bande tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV	50
4.5. Prove di conservazione dei campioni	53
4.6. Monitoraggio con spettroscopia NIR di un impianto di digestione anaerobica a scala pilota	57

4.7.	Considerazioni.....	64
CAPITOLO 5 - Sviluppo dei prototipi.....		65
5.1.	Realizzazione e collaudo del pre-prototipo Epd.....	66
5.2.	Costruzione del prototipo Epd.....	67
5.3.	Realizzazione e collaudo del pre-prototipo NIR.....	67
5.4.	Costruzione prototipo NIR.....	73
5.5.	Sviluppo della centralina di acquisizione dati per i prototipi.....	74
5.6.	Test sui prototipi Epd e NIR.....	84
CAPITOLO 6 - Utilizzo dei prototipi per la valorizzazione agronomica ed energetica degli effluenti zootecnici.....		88
6.1.	Introduzione.....	88
6.2.	Obiettivo.....	89
6.3.	Materiali e Metodi.....	89
6.3.1.	Prototipo Epd & Prototipo NIR.....	90
6.3.2.	Modello correlazione “stalla –liquame”.....	90
6.3.3.	Sistema completo per la stima dei nutrienti.....	97
6.4.	Risultati.....	97
6.4.1.	Prototipo Epd.....	97
6.4.2.	Prototipo NIR.....	98
6.4.3.	Combinazione Prototipo Epd e Prototipo NIR.....	100
6.4.4.	Modello correlazione “Stalla-Liquame”.....	100
6.4.5.	Sistema completo per la stima dei nutrienti.....	102
CAPITOLO 7.....		104
Conclusioni e obiettivi raggiunti.....		104
Bibliografia.....		106

Elenco delle abbreviazioni

ABP : Anaerobic Biogasification Potential

AGV : acidi grassi volatili

ALK : alcalinità

EC : Conduttività elettrica

FR : Feeding Rate

GPR : Gas Production Rate

K : Potassio

MC : Methane Content

MLR : Multiple Linear Regression

Ntot : azoto totale

OLR : Organic Loading Rate

P : Fosforo

PCA : Principal Component Analysis

PLS : Partial Least Square Regression

PLS-DA : Partial Least Square Discriminant Analysis

r^2 : Coefficiente di determinazione

RMSECV : Root Mean Square Error in Cross-Validation

RPD : Ratio of standard error of Performance to standard Deviation

SO : sostanza organica

Spettroscopia NIR : spettroscopia del vicino infrarosso

SS : sostanza secca

TAN : azoto ammoniacale

CAPITOLO 1

Problematica affrontata

1.1. Inquadramento generale

Gli effluenti zootecnici contengono un'ampia varietà di nutrienti per le colture, tra cui i più importanti sono l'azoto, il fosforo e il potassio. La loro applicazione al campo incrementa oltre la fertilità del suolo anche il contenuto di sostanza organica e migliora una serie di proprietà del terreno tra cui la struttura, la capacità di ritenzione idrica e il contenuto di ossigeno (Araji et al. 2001).

La progressiva intensificazione dell'attività agricola ha consentito il raggiungimento di elevate rese colturali, che di fatto hanno dato impulso allo sviluppo dell'odierna zootecnica intensiva destinata alla produzione di latte e carne. Questo processo ha incrinato l'equilibrio presente nelle tradizionali aziende agricole in cui l'allevamento era ben integrato con la superficie coltivata, portando verso un aumento dell'efficienza produttiva ma anche verso una forte specializzazione. Ciò ha significato la concentrazione di una o due attività produttive sia all'interno della stessa azienda, sia a scala comprensoriale, con la conseguenza inevitabile della separazione tra allevamento e coltivazione, con sempre più massiccio utilizzo di fertilizzanti minerali per soddisfare i fabbisogni colturali. Considerando le limitate aree produttive e l'eccessivo carico zootecnico gli effluenti zootecnici hanno perso in parte il ruolo di concimi-ammendanti organici e hanno assunto una connotazione di prodotto di scarto (Burton e Turner 2003).

Risulta evidente come questo processo abbia inciso negativamente sulla sostenibilità ambientale della zootecnica. Infatti negli ultimi anni l'aspetto ambientale legato all'utilizzo degli effluenti zootecnici ha assunto sempre maggiore importanza ed è stato affrontato anche in termini legislativi limitando, appunto, la quantità massima di reflui distribuibili (Provolo 2005). Nell'ottica di evitare eccessi di nutrienti che possano dare problemi d'inquinamento e al contempo sostituire quote significative di fertilizzanti chimici, emerge l'importanza sempre più pressante che l'utilizzo degli effluenti zootecnici deve essere adeguato alle caratteristiche dei suoli e alle esigenze delle colture praticate (Sangiorgi et al. 1996; Ahmed et al. 2013; Yague et al. 2012).

Nel tentativo di ridurre l'impatto ambientale degli effluenti di allevamento, sono state proposte diverse soluzioni gestionali e alcune tipologie di trattamento. Tra le soluzioni gestionali assume particolare importanza avvicinare il più possibile il momento della distribuzione con il momento di massima richiesta da parte della coltura, cercando allo stesso tempo di ridurre i tempi che intercorrono tra l'applicazione al suolo e l'incorporazione (Sommer et al. 1995). Oltre ad una buona organizzazione operativa, anche l'adozione di attrezzature più sofisticate che permettono di interrare l'effluente al momento dell'applicazione al campo, aiutano a minimizzare la produzione di odori e l'emissione di ammoniaca in atmosfera (Rodhe et al. 2002).

Tra le tecnologie di trattamento, le più diffuse sono la separazione solido-liquido, la rimozione biologica dell'azoto in condizioni aerobiche e la digestione anaerobica (Burton e Turner 2003). La digestione anaerobica finalizzata alla produzione e valorizzazione energetica del biogas, è stata notevolmente

incentivata in alcuni paesi come l'Italia, visti i benefici ambientali ed economici che ne derivano dalla sua applicazione. Infatti, consente di produrre energia rinnovabile, ridurre le emissioni di gas a effetto serra come il metano, ridurre la carica patogena e ridurre l'impatto odorigeno derivante dalla gestione e movimentazione degli effluenti zootecnici (Masse et al. 2011; Nasir et al. 2012). Dal punto di vista agronomico l'effluente in uscita dal trattamento, il digestato, ha la stessa quantità di azoto pre-trattamento, ma con una quota maggiore di azoto minerale e dunque prontamente disponibile per le piante (Moller et al. 2012). Tuttavia non è ancora stata raggiunta una maturità gestionale sia per quanto riguarda il processo produttivo (Ward et al. 2008) che per l'utilizzo agronomico del digestato (Moller et al. 2012).

1.2. Obiettivo del lavoro

Le considerazioni sopra riportate, sottolineano l'importanza di avere a disposizione in condizioni operative, sistemi di misura che consentano di conoscere le caratteristiche degli effluenti al momento dell'utilizzazione agronomica e che possano fornire un valido supporto alla gestione operativa della digestione anaerobica.

La soluzione proposta a questa problematica, prevede lo sviluppo di un sistema di misura che fornisca una stima della composizione degli effluenti e dei digestati. Tale sistema sarà basato sulla combinazione di misure indirette di diversa tipologia (sia elettro-chimico-fisiche che ottiche) integrate e affinate da informazioni riguardanti la gestione dell'allevamento o dell'impianto di digestione anaerobica.

Tra le misure indirette utilizzate, rientrano quelle che secondo bibliografia hanno ottenuto un riscontro positivo relativamente all'analisi degli effluenti e dei digestati. In particolare, per quanto riguarda le misure elettro-chimico-fisiche sono state considerate la conduttività elettrica – EC, il pH e la densità (Scotford et al. 1998; Zhu et al. 2003; Yang et al. 2006), mentre le misure ottiche sono state effettuate utilizzando la spettroscopia del vicino infrarosso (NIR) (Ye et al. 2005; Lomborg et al. 2009).

All'interno di questo quadro risulta di fondamentale importanza sviluppare dispositivi capaci di fornire queste informazioni direttamente sul campo in modo da consentire agli allevatori di gestire correttamente e in conformità con la normativa gli effluenti, ma anche di dimostrare e monitorare la loro modalità di gestione in relazione alle richieste dell'amministrazione pubblica.

L'utilizzo di questi dati entro sistemi di controllo dei processi di digestione anaerobica, consentirebbe di garantire il buon funzionamento degli impianti e, quindi, il contenimento delle emissioni in aria ed una maggiore stabilità nella produzione di energia elettrica che si traduce in maggior reddito per l'impianto.

Lo sviluppo dei dispositivi previsti andrebbe a colmare una carenza importante del settore, non essendo attualmente disponibili strumenti in grado di fornire questo tipo di informazioni in condizioni di campo e in-situ. La loro predisposizione consentirebbe agli operatori del settore (allevatori, gestori di impianti di biogas) di migliorare ambientalmente ed economicamente la gestione della loro attività e agli organismi pubblici (a esempio Regione, Provincie, ARPA) di migliorare il monitoraggio ambientale del settore.

Il raggiungimento degli obiettivi individuati richiede la messa a punto del sistema di misura che deve essere opportunamente semplificato e adattato all'applicazione specifica. Questo vale in particolare per la spettroscopia NIR il cui utilizzo è stato proposto negli stessi termini per altre applicazioni e, quindi, non presenta in linea di principio ostacoli, ma che ovviamente deve essere opportunamente sperimentato e validato.

Considerando l'utilizzo dei dispositivi per la stima dei nutrienti contenuti negli effluenti zootecnici, è prevista un'attività di approfondimento relativa alle informazioni che possono essere acquisite attraverso l'operatore e che possono contribuire, grazie a opportuni algoritmi, a migliorare la valutazione del

contenuto di nutrienti dell'effluente oggetto della misura. L'approfondimento di queste relazioni e lo studio dei principali fattori di influenza consentiranno di definire e sviluppare un software di gestione del dispositivo che, attraverso l'inserimento di alcune informazioni relative all'allevamento e alle modalità di gestione del liquame, sia in grado di fornire misure con una maggiore precisione.

Nell'intento di ottimizzare la produzione e preservare la stabilità biologica del processo di digestione anaerobica, la stima degli Acidi Grassi Volatili (AGV) fornita da dispositivi utilizzati on-line acquisirebbe un'importanza ancora maggiore quando integrata in un sistema di supporto alla gestione degli impianti di digestione anaerobica. Una prima realizzazione di questo sistema è prevista utilizzando la logica fuzzy. La logica fuzzy ha caratteristiche che la rendono adatta per lo sviluppo di sistemi di controllo da utilizzare nelle reali condizioni operative. Partendo da informazioni facilmente reperibili in impianti a scala reale, il modello dovrebbe fornire al gestore dell'impianto le indicazioni necessarie per facilitarlo nella scelta dell'alimentazione più adeguata, in termini di quantità e qualità del substrato che intende utilizzare.

I due dispositivi prototipali ideati per un utilizzo in-situ, con specifiche finalità e collocazioni di mercato sono i seguenti:

Prototipo Epd: dispositivo che misuri l'EC, il pH e la densità degli effluenti, in grado di stimare il contenuto di azoto fosforo e potassio, verificando nel contempo l'eventuale capacità di fornire indicazioni anche in merito agli AGV..

Prototipo NIR: dispositivo dotato di un sistema ottico semplificato di misura del vicino infrarosso (NIR), in grado di misurare il contenuto di azoto e AGV degli effluenti zootecnici;

Il primo utilizzo operativo dei due prototipi prevede l'indicazione del contenuto di nutrienti degli effluenti al momento della distribuzione misurandone le proprietà chimico-fisiche ed elettriche (Prototipo Epd) e spettrali (prototipo NIR) con la finalità di adeguare le quantità distribuite a quelle programmate in relazione al piano di fertilizzazione aziendale. Per il suo utilizzo in campo è stata ipotizzata per il momento una installazione a bordo delle vasche di stoccaggio che possa fornire indicazioni sul contenuto di nutrienti presenti nell'effluente stoccato.

Le finalità del secondo utilizzo previsto sono quelle di portare a un dispositivo capace di supportare il monitoraggio e il controllo del funzionamento degli impianti di digestione, affiancando alle misure più classiche dei parametri chimico-fisici, quella assolutamente innovativa degli AGV. A questo fine alcune esperienze internazionali in proposito hanno evidenziato la possibilità di caratterizzare i materiali di fermentazione anche per questo parametro mediante misure ottiche NIR anche se lo stato attuale delle ricerche non ha portato a soluzioni concrete. Le esperienze relative alla determinazione degli AGV negli effluenti, da soli o in miscela con altri prodotti, risulta ancora più limitata. In particolare, uno degli aspetti di criticità riscontrati riguarda la necessità di calibrazione dell'apparecchiatura NIR in relazione alle caratteristiche specifiche degli effluenti e alla utilizzazione dell'intervallo completo delle lunghezze d'onda del vicino infrarosso (da 1000 a 2500 nm).

1.3. Struttura della tesi

La necessità di avere a disposizione dati analitici in realtà operative, al momento opportuno e ad un costo accessibile, ha comportato lo svolgimento di specifiche attività di ricerca.

In particolare è stato studiato come semplificare e quindi rendere trasferibili tecnologie complesse dal laboratorio al campo, in grado di misurare la quantità di nutrienti e di acidi grassi volatili contenuti negli effluenti zootecnici e digestati.

Nel Capitolo 2 sono state introdotte le due tematiche su cui è stato sviluppato il lavoro di tesi e dunque la valorizzazione agronomica ed energetica degli effluenti zootecnici. Relativamente alla valorizzazione

energetica è riportata anche la realizzazione e valutazione di un sistema di supporto alla gestione degli impianti di digestione anaerobica, basato sulla logica fuzzy.

Passando alla descrizione delle attività svolte, il Capitolo 3 riporta l'attività di campionamento degli effluenti zootecnici e dei digestati e la conseguente caratterizzazione chimica e ottica tramite spettroscopia NIR. Al momento del campionamento, ad ogni azienda è stato sottoposto un questionario atto alla raccolta di informazioni riguardanti la gestione dell'allevamento e degli effluenti.

Lo studio delle caratteristiche elettrico-chimico-fisiche e ottiche degli effluenti (Capitolo 4), ha consentito di individuare le metodiche analitiche e le soluzioni tecnologiche più adatte ad essere trasferite sui prototipi. In questa fase si è cercato di capire quali fattori avrebbero potuto influenzare la qualità della misura, la funzionalità e i costi di realizzazione del prototipo. In particolare sono state affrontate le problematiche relative alla gestione del campione e le modalità con cui analizzarlo. Una parte del capitolo 4 riguarda una prova sperimentale svolta su un digestore pilota monitorato in continuo con uno spettrofotometro NIR. Questa attività ha consentito di mettere a punto una strategia di monitoraggio del processo di digestione anaerobica, basata sulla spettroscopia NIR che dunque fornisce indicazioni su come utilizzare i nostri prototipi per questo tipo di applicazioni.

Il Capitolo 5 riporta tutte le attività svolte per lo sviluppo dei dispositivi. Innanzitutto si è deciso di realizzare due pre-prototipi su cui mettere a punto i sistemi di misura, fino a quel momento svolti con strumentazione di laboratorio e verificare la funzionalità della componentistica meccanica, ottica ed elettronica scelta per la loro costruzione. A seguito delle informazioni ricavate durante l'esecuzione dei test su questi dispositivi, si è potuto procedere alla realizzazione delle versioni definitive del prototipo Epd e del prototipo NIR.

Il Capitolo 6 riporta l'attività di sperimentazione condotta con i dispositivi realizzati e i risultati ottenuti, nelle due opzioni di utilizzo previste, e quindi la stima del contenuto di nutrienti e del contenuto di AGV.

Le informazioni relative all'allevamento e alle modalità di gestione del liquame, raccolte tramite i questionari aziendali (Capitolo 3) sono state integrate con le misurazioni eseguite dai prototipi per quanto riguarda la stima del contenuto dei nutrienti.

Il Capitolo 7 infine cerca di fare un bilancio complessivo del lavoro svolto, evidenziando gli obiettivi raggiunti, le criticità affrontate e le reali prospettive future di utilizzo.

CAPITOLO 2

La valorizzazione agronomica ed energetica degli effluenti zootecnici

2.1. L'utilizzo agronomico razionale degli effluenti zootecnici

Sebbene siano disponibili numerose soluzioni gestionali e valide alternative nella scelta di un eventuale trattamento, una delle maggiori limitazioni all'utilizzo efficiente dei liquami in agricoltura è l'elevata variabilità del contenuto in elementi fertilizzanti dei reflui in funzione della gestione d'allevamento (Provolo 2001; Reeves 2007).

Per consentire agli agricoltori di utilizzare i liquami in modo efficiente è necessario fornire un mezzo semplice e rapido per stimare il contenuto in NPK dei liquami prima della distribuzione in campagna, in accordo con il Codice di Buona Pratica Agricola (Ministero per le Politiche Agricole, 1999). Ai fini della determinazione del contenuto in nutrienti per impostare una corretta applicazione al suolo, l'unica tecnica al momento utilizzabile è il ricorso ad analisi di laboratorio. Questo sistema risulta costoso, poco pratico nel campionamento e lento nel fornire i risultati rispetto alle esigenze dettate dalle tempistiche di distribuzione in campo (Millmier et al. 2000; Ndegwaa et al. 2002).

Questa informazione risulta di particolare rilevanza ai fini ambientali in quanto è stato ampiamente dimostrato come i rilasci di azoto e fosforo verso l'ambiente, sono maggiori quando le dosi somministrate sono superiori a quella necessaria alla coltura, quando si effettua la distribuzione in periodi non appropriati e se la tecnica di distribuzione è poco performante (Petersen et al. 2007). Spesso gli agricoltori, non conoscendo il titolo di azoto e fosforo dell'effluente al momento della distribuzione, tendono a sottostimarli per assicurare la produzione. Ciò provoca un rilascio di azoto verso l'aria e le acque oltre che un aumento del contenuto di fosforo nel terreno (Burton and Turner 2003) che, soprattutto in alcune aree ad elevata intensità zootecnica, creano un problema ambientale che si sta cercando di contenere anche attraverso l'applicazione delle normative comunitarie (1991/676/EC, 2008/1/EC, 2001/81/EC).

Per cercare di fornire indicazioni precise agli agricoltori e supportarli nell'atto della fertilizzazione con gli effluenti zootecnici, sono emerse alcune soluzioni, a livello modellistico e strumentale. Sono stati creati modelli (Carton et al. 1997) capaci di effettuare una stima del contenuto in nutrienti delle deiezioni zootecniche. Purtroppo, la grande variabilità nella composizione dei liquami (alimentazione, stabulazione, ecc.) rende difficile l'uso di modelli generali.

D'altro lato, negli ultimi 20 anni sono apparsi sul mercato diversi strumenti che, misurando caratteristiche chimico-fisiche dei reflui zootecnici, sono in grado di offrire una stima del loro potere fertilizzante (Smith et al., 1993; Sullivan et al., 1997). Queste attrezzature si basano sulle correlazioni fra alcuni degli elementi fertilizzanti dei liquami e diverse proprietà chimico-fisiche.

Infatti, è possibile trovare differenti sistemi come lo Slurry Meter, densimetro tarato sui valori degli elementi fertilizzanti (Piccinini et al. 1990), l'Agrosmeter ed il Quantofix, per l'azoto ammoniacale (Kellerup 1985; Piccinini e Bortone 1991; Van Kessel e Reeves III 2000), l'idrometro per l'azoto ed il fosforo (Tunney e Bertrand 1989; Zhu et al. 2003; Zhu et al. 2004), il metodo dello ione selettivo per l'azoto (Chioetto 1997; Price et al. 2003).

Questi metodi, purtroppo, non sempre permettono di effettuare misure in-situ ed ottenere i risultati direttamente, dato che lavorano su diluizioni o hanno bisogno di reattivi. Altro grosso problema è la difficoltà nel prelevare un campione rappresentativo dovuto alla grande eterogeneità dei reflui (Zhu et al. 2004).

Un'alternativa a questi metodi si basa sulla misura di proprietà elettriche dei liquami e in particolare della conduttività elettrica (EC) per realizzare una stima indiretta del potere fertilizzante degli effluenti d'allevamento. In particolare sono state trovate buone correlazioni con l'azoto totale, l'azoto ammoniacale e il potassio (Stevens et al. 1995; Bellotti 1997; Scotford et al. 1998; Provolo et al. 2007).

Altri autori hanno valutato oltre alla misura dell'EC anche il pH e la densità (Scotford et al. 1998; Lugo-Ospina et al. 2005; Yang et al. 2006; Zhu et al. 2003), come indicatori del contenuto di sostanza secca e fosforo. I risultati non sono sempre stati accettabili, ma sembra che possano fornire indicazioni più accurate integrandoli tra loro e con l'EC (Yang et al. 2006).

Un'altra applicazione che ha un approccio completamente diverso rispetto alle misure chimico-fisiche appena discusse ma che ha fornito risultati interessanti, riguarda l'uso della spettroscopia NIR (Near Infrared Reflectance), come riportato da Millmier et al. 2000; Saeys et al. 2005; Ye et al. 2005; Sorensen et al. 2007. La spettroscopia NIR produce spettri che sono la conseguenza dell'energia trasmessa dalle vibrazioni dei legami molecolari di determinate sostanze, sollecitate da una fonte luminosa del vicino infrarosso (1000-2500nm) (Burns e Ciurczak 2008). I legami C-H, N-H e O-H hanno un forte assorbimento nel vicino infrarosso e ognuno di essi ha specifici overtone e combinazioni di bande che permettono di predire la composizione chimica degli effluenti animali sfruttando opportune tecniche statistiche (Chen et al. 2013).

Vantaggi non secondari di questa tecnologia è che non genera rifiuti, non impone difficoltosi trattamenti del campione da analizzare, è una tecnica che può fornire stime di concentrazione per più componenti in pochi minuti, dopo aver sviluppato le calibrazioni per le sostanze di interesse (Reeves and Van Kessel 2000).

2.2. La valorizzazione energetica degli effluenti zootecnici

Negli ultimi anni abbiamo assistito a una forte crescita del settore agro-energetico, trainato dagli incentivi per la produzione di energie rinnovabili previsti dalla legislazione nazionale. Basti pensare che a fine 2012 in Italia gli impianti per la produzione di energia da biogas, hanno raggiunto il numero di 994 impianti agro-zootecnici tra funzionanti e in costruzione, in aumento del 60% rispetto al 2011. L'aumento della potenza elettrica installata è stato ancora più elevato essendo cresciuta del 95% e raggiungendo i 756 MW (Fabbri et al. 2013). Le regioni a elevata intensità zootecnica del bacino padano sono state protagoniste di questo sviluppo, raccogliendo più dell'80% degli impianti per la produzione di biogas da biomasse agricole. L'espansione della realizzazione di questi impianti degli ultimi anni ha consentito a numerose ditte di proporre sul mercato svariate soluzioni impiantistiche. Sembra utile quindi fornire alcune indicazioni sulle più frequenti configurazioni scelte nella realizzazione degli impianti di digestione anaerobica e indicare alcune tecnologie e modalità di gestione per rendere più produttiva questa nuova attività agricola. I digestori CSTR (reattori continuamente miscelati) rappresentano la tecnologia di digestione anaerobica che si sta diffondendo maggiormente negli ultimi decenni, in virtù del progressivo sviluppo della pratica della co-digestione dei liquami zootecnici con l'impiego di biomasse da colture energetiche, scarti e sottoprodotti vegetali. La configurazione dell'impianto di biogas CSTR prevede un digestore primario, spesso realizzato con due vasche in parallelo, seguito da un post-digestore, entrambi miscelati, coibentati e riscaldati (Figura 2.2-1).



Figura 2.2-1 Impianto di biogas con due digestori primari un post-digestore

Il digestore primario viene alimentato con substrati che possono essere sia solidi che liquidi. Nella maggior parte degli impianti si utilizza una miscela di effluenti di allevamento e biomasse vegetali. In ogni caso gli impianti prevedono sempre che nel reattore sia presente una massa in fermentazione in forma liquida o semiliquida. È possibile scegliere tra svariate tipologie di substrati a seconda delle disponibilità aziendali e del territorio circostante. Tipicamente vengono utilizzati effluenti zootecnici, insilati di cereali e scarti agroindustriali e risulta che nel 2012 il 62% degli impianti utilizza effluenti zootecnici più sottoprodotti e colture dedicate, il 18% solo effluenti e il 20% solo colture dedicate e sottoprodotti (Fabbri et al. 2013). La prassi comune per le biomasse solide, prevede una tramoggia (Figura 2.2-2), a volte derivata da un adattamento di un carro miscelatore, che consente l'immissione degli alimenti nel digestore primario tramite un sistema di coclee.



Figura 2.2-2 Tramoggia per il carico delle biomasse solide

Per l'immissione dei liquidi si usa una prevasca miscelata, da cui una pompa preleva la quantità da inviare al digestore. Gli intervalli di tempo più diffusi tra un carico e l'altro sono tra i 30 minuti e le 2 ore per i solidi, mentre per i liquidi è possibile trovare intervalli che variano da un'ora a un'intera giornata. Normalmente gli impianti sono monostadio o monofase, ovvero tutte le fasi della digestione anaerobica (idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi) avvengono in un unico digestore, il primario. Il digestato in uscita dal digestore primario passa nel post-digestore che permette di recuperare il biogas che si forma nel

proseguimento della fermentazione. La funzione di questo reattore è quella di aumentare il tempo di ritenzione del processo e di garantire che la produzione di biogas prosegua in modo equilibrato. Dal post-digestore il prodotto può essere ricircolato nel o nei digestori primari nel caso sia utile uniformare la massa in fermentazione. I tempi di ritenzione idraulica del digestato, cioè il numero di giorni di permanenza del digestato nei reattori è variabile tra i 20 e 90 giorni. I valori più bassi sono adatti a biomasse rapidamente degradabili, ma possono comportare che il materiale in uscita abbia ancora una notevole potenzialità produttiva che non verrebbe sfruttata. Questa situazione è particolarmente negativa perché oltre a limitare la produttività dell'impianto, comporta una rilevante emissione di biogas nella fase di stoccaggio dovuto alla produzione residua del substrato non ancora completamente digerito. Il biogas viene normalmente raccolto nello spazio tra la superficie del liquido e la copertura. Solo in pochi casi è presente un sistema separato di stoccaggio del gas (Figura 2.2-3). Il biogas prodotto prima di essere utilizzato viene generalmente desolfurato, deumidificato e compresso. La desolfurazione e quindi la rimozione dell'acido solfidrico (H_2S) è indispensabile per evitare un'eccessiva usura del motore riducendo gli interventi di manutenzione e aumentandone la vita utile, con tutti i vantaggi economici che ne conseguono. L' H_2S viene prodotto in ambiente anaerobico ad opera dei batteri solfato-riduttori in seguito alla degradazione delle proteine solforate. La sua concentrazione nel biogas è dunque legata al tipo di materiale in ingresso. Mediamente in un digestore il livello di H_2S è all'incirca di 500-1000 ppm cioè lo 0,05-0,1% del biogas, mentre la concentrazione consigliata è di 100 ppm, anche se alcuni motori tollerano bene concentrazioni fino a 500 ppm.



Figura 2.2-3 Gasometro per lo stoccaggio del biogas

Ci sono diverse tecniche per rimuovere l' H_2S : la desolfurazione biologica, filtri a carboni attivi (Figura 2.2-4) o a ossidi di ferro, precipitanti a base di ferro da disciogliere nel digestore. Con il sistema biologico si immette una modesta quantità di aria nello spazio di testa del digestore, dell'ordine del 5% del gas prodotto, per favorire l'attività di batteri solfuro-ossidanti.



Figura 2.2-4 Filtri a carboni attivi per la rimozione dell'acido solfidrico

Il biogas purificato alimenta un motore endotermico accoppiato ad un alternatore che produce energia elettrica. La maggior parte dei digestori per garantire una migliore produzione di biogas sono tenuti in mesofilia cioè a una temperatura attorno ai 40°C, sfruttando il calore dell'acqua di raffreddamento del motore. Quest'acqua scalda la massa in digestione tramite delle serpentine interne al digestore. La miscelazione, fondamentale per mantenere l'omogeneità e favorire il rilascio del biogas dalla massa liquida, può essere svolta da varie tipologie di miscelatori. I più frequenti sono eliche regolabili in altezza e velocità o agitatori orizzontali con asse fisso a rotazione lenta. Tutto il processo può essere monitorato e automatizzato da sistemi di controllo più o meno sofisticati e costosi, anche in relazione alla disponibilità del personale aziendale per la gestione dell'impianto. Nonostante la configurazione impiantistica sia spesso analoga, l'efficienza delle diverse soluzioni operative è piuttosto varia. Per questo è utile analizzare i possibili interventi e accorgimenti che possono migliorare la produzione e utilizzo del biogas. Personalizzare l'impianto in base alle proprie esigenze permette di ottimizzare il processo di digestione anaerobica e aumentare la produzione di biogas.

2.2.1. Alimentazione dei digestori

La formulazione e le quantità di substrato utilizzate per alimentare il digestore è il punto cruciale della gestione di un impianto. Non esiste una razione ideale da rispettare, ma è fondamentale mantenere costante la tipologia e la quantità degli alimenti che garantiscono la massima produttività e che nel contempo riescano ad adattarsi bene alle caratteristiche tecniche dell'impianto (pompabilità, miscelazione, ecc.). Ogni modifica anche di piccola entità sulla razione (aumento/diminuzione o introduzione/cessazione di un alimento) se non gestita con attenzione può creare problemi al processo biologico e quindi peggiorare la produzione di biogas. Questo vale soprattutto per biomasse velocemente degradabili come sfarinati, melasso o glicerine. Altro fattore da non sottovalutare è il frazionamento del carico giornaliero, oltre al metodo più adeguato per immettere gli alimenti nei digestori. In linea di massima sarebbe opportuno caricare spesso (30 minuti per i solidi e 1-2 ore per i liquidi) piccole quantità in modo da non sconvolgere l'attività del digestore. Ad esempio in inverno è controproducente immettere grandi quantità di liquame a bassa temperatura in breve tempo perché questo abbatte la temperatura del digestore influenzando negativamente la stabilità della digestione. Inoltre, se per problemi tecnici dovuti a guasti o malfunzionamenti si deve interrompere l'alimentazione per qualche ora, nel momento in cui la si riprende, si deve seguire il normale programma di carico e non eccedere cercando di recuperare il tempo perduto, perché c'è il rischio di sovraccaricare il digestore con il conseguente blocco della produzione. Una gestione attenta dell'alimentazione, qualsiasi sia la sua composizione consente di raggiungere elevate performance

produttive. In determinate condizioni, comunque, può essere utile dotarsi di alcune soluzioni tecnologiche che consentono di sfruttare al meglio il contenuto energetico degli alimenti.

2.2.2. Pre-trattamento dei substrati

Ad oggi le poche tecniche di pre-trattamento utilizzate in impianti CSTR sono lo sminuzzamento per quanto riguarda le biomasse solide e l'addensamento per i liquami suini. Lo sminuzzamento della biomassa può essere effettuato tramite un tritatore che riduce il substrato trattato in un pastone. Di solito viene utilizzato per trattare gli insilati prima dell'immissione nel digestore. Un'altra tecnologia ancora poco diffusa per il pretrattamento delle biomasse solide è il Pulper (Figura 2.2-5). Un pulper è costituito da un serbatoio nel quale è inserito un sistema di miscelazione integrato con organi di taglio. Questo apparato lavorando ad elevate velocità permette da una parte lo sminuzzamento della biomassa solida e dall'altra una pre-miscelazione di quest'ultima con i substrati liquidi (digestato o liquame), anch'essi aggiunti nel pulper. Questi due processi di demolizione meccanica del substrato solido permettono ai batteri di degradarlo più facilmente. I vantaggi che si ottengono sono una maggiore produzione di biogas per unità di biomassa immessa nel digestore, un miglioramento della miscelazione e dei pompaggi tra i digestori e una riduzione del rischio nella formazione di strati galleggianti.



Figura 2.2-5 - Pretrattamento delle biomasse vegetali in ingresso e miscelazione con liquame

Questi strumenti con i dovuti accorgimenti trovano applicazione negli impianti che utilizzano FORSU e che quindi hanno anche la necessità di separare la frazione organica da eventuali corpi estranei (plastiche, pezzi di metallo ecc.). Lo svantaggio di queste tecnologie è l'elevato costo impiantistico, di esercizio e di manutenzione. Per quanto riguarda il pretrattamento di substrati liquidi, una delle tecniche più interessanti riguarda l'addensamento del liquame. Questo processo consiste nella separazione della componente solida e può essere indicato per aziende che decidono di installare un impianto di biogas che codigerisce altre biomasse. Infatti queste ultime hanno tempi di degradazione più lunghi rispetto ai liquami. Ne consegue che i reattori che utilizzano miscele di liquami e biomasse abbiano volumi considerevolmente maggiori rispetto a impianti che utilizzano solo liquami. In questi casi quindi l'ipotesi dell'addensamento può diventare interessante perché permette una riduzione del volume di liquame immesso. Questo significa vantaggi in termini di riduzione dei volumi dei digestori e miglioramento della produttività dell'impianto. Le tecnologie utilizzate per addensare il liquame sono riconducibili a una separazione meccanica solido-liquido seguita da una separazione fisico-chimica per flottazione (Figura 2.2-6). La prima fase costituita da

un normale separatore meccanico (cilindri rotanti o a vite elicoidale) consente di separare la frazione grossolana dei solidi. La fase più interessante è quella della flottazione che grazie anche all'aggiunta di coagulanti e flocculanti, permette di separare i solidi fini, quelli più facilmente attaccabili dai microrganismi e che contribuiscono maggiormente alla produzione di biogas.

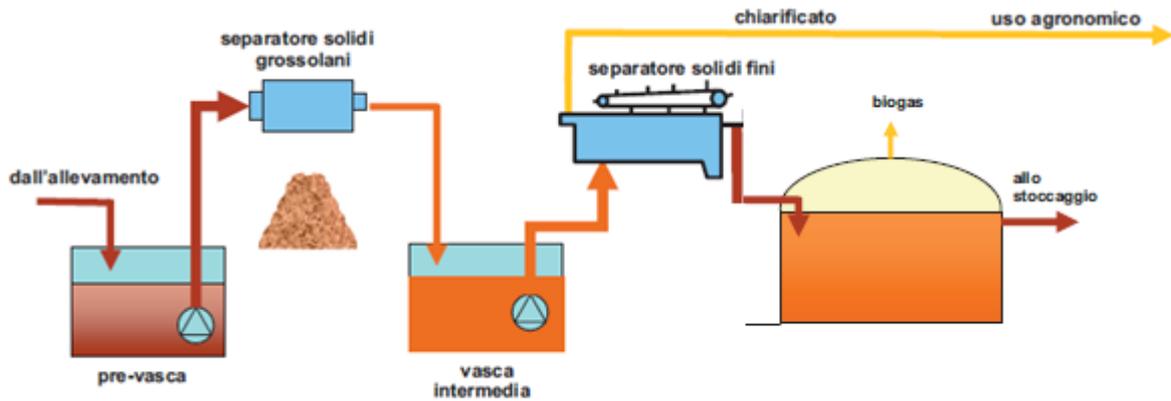


Figura 2.2-6 Schema di separazione con flottazione

2.2.3. Alternative della configurazione dei digestori

Una soluzione interessante per chi utilizza esclusivamente o comunque una quota significativa di biomasse solide è il digestore orizzontale (Figura 2.2-7). Questo digestore è un cilindro di acciaio, riscaldato da un sistema di serpentine interne e miscelato tramite un aspo continuo che gira molto lentamente.



Figura 2.2-7 Digestore a flusso orizzontale

Al suo interno è possibile raggiungere concentrazioni di sostanza secca superiori al 30%, rispetto al limite massimo del 10-15% per i digestori verticali, riducendone la volumetria a parità di alimento immesso. Inoltre, l'azione del miscelatore determina una condizione favorevole al processo biologico. Infatti il materiale in digestione viene spinto verso la testa del digestore e quindi verso il punto di alimentazione, impedendo che gli alimenti freschi si miscolino immediatamente con quelli già parzialmente digeriti. Questo permette una parziale separazione della fase idrolitica che avviene in testa al digestore da quella metanogenica concentrata in coda al digestore. La tecnica di separazione delle fasi può essere applicata anche agli impianti di biogas con vasche convenzionali. In questi le fasi idrolitica, acidogenica e acetogenica vengono separate fisicamente da quella metanogenica in due digestori distinti. I due digestori dovranno

essere gestiti in modo completamente differente per consentire l'instaurarsi delle condizioni più favorevoli alla fase che ospitano. Il digestore in cui far avvenire l'idrolisi potrebbe essere una prevasca miscelata, coibentata e riscaldata in cui verranno immessi tutti gli alimenti sia liquidi che solidi. Il mantenimento di un carico organico elevato consente l'instaurarsi di condizioni caratterizzate da un ambiente acido con un pH compreso tra 3,5 e 4,5 che rende impossibile lo sviluppo dei microrganismi metanogeni e favorisce la degradazione della sostanza organica in acidi grassi volatili. La separazione fisica delle fasi determina incrementi produttivi e rende il processo più resistente a possibili sovraccarichi rispetto alla classica gestione monofase. Questo accade perché la fase di idrolisi rispetto alla metanogenesi avviene più velocemente, necessita di un carico organico più alto e un tempo di ritenzione più basso, richiede e produce un pH acido e richiede comunque una piccola quantità di ossigeno. Di fatto, questa soluzione non si è ancora diffusa nella nostra nazione anche per i maggiori costi di investimento e la più attenta gestione necessaria per questa più sofisticata tipologia impiantistica.

2.2.4. Gestione e monitoraggio dell'impianto

Per quanto riguarda la valorizzazione degli effluenti in impianti di digestione anaerobica, il problema principale riguarda l'ottimizzazione delle rese produttive, mantenendo al contempo la stabilità del processo biologico (Leitao et al. 2005; Chen et al. 2008). L'evoluzione delle trasformazioni in relazione alle caratteristiche del substrato rendono tali processi molto difficili da controllare e gli attuali sistemi di monitoraggio consentono di segnalare con ritardo l'allontanamento dalle condizioni ottimali di stabilità soltanto quando i processi biologici risultano compromessi (Ward et al. 2008; Williams et al. 2013).

Le tecniche analitiche di laboratorio, che anche in questo contesto costituiscono il sistema di misura di riferimento, oltre ad essere costose richiedono un tempo di analisi non compatibile con le esigenze operative. La conseguenza è che l'impianto di produzione di biogas se soggetto a malfunzionamenti che possono portare anche al blocco della produzione, necessita di lunghi tempi di ripristino nell'ordine di qualche mese (Pullammanappallil et al. 1998).

Le tecnologie basate sul monitoraggio di parametri chimico-fisici come l'EC e il pH (Aceves-Lara et al. 2012) o sulla spettroscopia NIR (Madsen et al. 2011) potrebbero fornire un valido supporto per lo sviluppo di sensori direttamente applicabili in-situ che si dimostrino capaci di fornire in tempo reale e in continuo informazioni su alcune variabili del processo (Krapf et al. 2013). Fra tutti il contenuto in acidi grassi volatili (AGV), in particolare della loro composizione, parametro riconosciuto come elemento chiave del processo e che potrebbe essere utilizzato per sistemi di "early warning" (Kleybocker et al. 2012).

Pertanto un monitoraggio in continuo o un sistema di controllo, in grado di prevenire anziché segnalare problemi già verificatisi, sarebbe molto utile per applicazioni in impianti di biogas a scala reale. Una soluzione adeguata potrebbe essere rappresentata da un sistema di supporto decisionale sulla base di dati facilmente ottenibili, con l'obiettivo di valutare e suggerire una strategia di alimentazione appropriata che consenta di mantenere condizioni stabili del digestore. Un approccio in linea con questa ottica è rappresentato dalla logica fuzzy, che ha caratteristiche che la rendono adatta per lo sviluppo di sistemi di controllo da utilizzare in condizioni di funzionamento reali. La logica fuzzy è stata convalidata come una strategia di controllo per il trattamento anaerobico delle acque reflue industriali (Punal et al. 2001; Murnleitner et al. 2002; Scherer et al. 2009). Tuttavia, sono stati fatti solo pochissimi tentativi di sviluppare strumenti con logica fuzzy per supportare la gestione di impianti di trattamento su larga scala (Perendeci et al. 2007).

Questo consentirebbe di valorizzare e rendere più competitiva una tecnologia che tra i benefici arrecati annovera la riduzione della carica patogena del liquame, il controllo delle emissioni di odori sgradevoli e di gas serra, oltre all'evidente beneficio legato alla produzione di energia.

2.3. Sistema di supporto alla gestione degli impianti di biogas basato sulla logica fuzzy

La gestione dell'alimentazione di un digestore anaerobico è il fattore chiave che influenza direttamente il contenuto di AGV e di conseguenza la stabilità produttiva. Per evitare accidentali sovraccarichi e sottocarichi organici o l'aggiunta accidentale di sostanze inibitorie, è importante conoscere la composizione della materia prima e il suo potenziale di produzione di biogas (Pullammanappallil et al. 1998; Buffiere et al. 2006; Chen et al. 2008; Madsen et al. 2011). Gli impianti di digestione anaerobica spesso si basano su fonti variabili di materie prime; queste fluttuazioni incidono sulle proprietà fisico-chimiche del digestore che a sua volta influenza il rendimento globale del processo (Ward et al. 2008). È pertanto necessario monitorare il processo di digestione anaerobica per garantire che i prodotti intermedi come l'idrogeno, l'acido acetico e propionico non si accumulino sopra dei livelli di inibizione, portando il processo al blocco (Williams et al. 2013). Madsen et al. (2011) hanno riportato che la gestione di molti impianti si basa principalmente su analisi ex-situ (off-line) e che solo sensori per pH, potenziale redox e qualità del biogas sono utilizzati per il monitoraggio in linea. Tra l'altro, l'analisi ex-situ consiste tipicamente nella misura della concentrazione di alcalinità e acidi grassi volatili (AGV) che indicano eventuali squilibri di processo. Tuttavia, questi parametri non sono efficaci come indicatori di early warning quando usati da soli ed a bassa frequenza di campionamento (Kleybocker et al. 2012). Pertanto un sistema di monitoraggio o di controllo in continuo, in grado di prevenire invece di segnalare i problemi, sarebbe molto utile per l'applicazione su impianti di biogas a scala reale. Una soluzione adatta potrebbe essere rappresentata da un semplice sistema di supporto alle decisioni, sulla base di dati facilmente reperibili, al fine di valutare e suggerire una strategia di alimentazione appropriata che mantenga condizioni di stabilità. Diversi modelli basati sulla cinetica del processo o modelli fisico-chimici sono stati proposti per controllare e ottimizzare la digestione anaerobica (Hashimoto et al. 1982; Hill 1982; Angelidaki et al. 1993; Batstone et al. 2002), ma questi sono stati raramente applicati per la gestione di impianti reali a causa dell'elevato numero di parametri necessari e per la difficoltà di calibrazioni specifiche. Un approccio completamente diverso è rappresentato dalla logica fuzzy, che ha caratteristiche che lo rendono più adatto di modelli matematici complessi per lo sviluppo di sistemi di controllo da utilizzare nelle reali condizioni operative. La logica Fuzzy semplifica la costruzione di un modello, così come il suo utilizzo da parte di operatori non specializzati (cioè gli agricoltori). Infatti, i vantaggi della logica fuzzy consistono nella capacità intrinseca di affrontare le incertezze dei dati, e nella capacità di trasferire facilmente la conoscenza di un esperto umano, in modelli operativi in forma di regole linguistiche che possono essere elaborate dai computer. Infine è stato impostato un sistema di supporto alle decisioni, realizzato sulla base della logica fuzzy, la quale è stata convalidata come strategia di controllo per il trattamento anaerobico dei reflui industriali, sia su scala di laboratorio (Guwy et al. 1997) che su scala pilota (Muller et al. 1997; Punal et al. 2001; Murnleitner et al. 2002; Carrasco et al. 2002-2004; Scherer et al. 2009). Tuttavia, sono stati fatti solo pochissimi tentativi di sviluppare strumenti di logica fuzzy per supportare la gestione degli impianti di trattamento su larga scala, sia in aerobica (Baroni et al. 2006; Civelekoglu et al. 2009) o di processi anaerobici su acque reflue (Perendeci et al. 2007). Per risolvere questo divario tecnologico, abbiamo sviluppato un semplice sistema di supporto alla gestione basato sulla logica fuzzy, progettato in modo da utilizzare i dati di input che sono ampiamente e continuamente disponibili nella maggior parte degli impianti reali. Ovviamente al momento non sono stati considerati gli AGV come parametro di input, ma gli altri parametri utilizzati consentono una valutazione preliminare del sistema ipotizzato. Le uscite del sistema di supporto di gestione "fuzzy" forniscono suggerimenti per guidare l'operatore dell'impianto nella regolazione della strategia alimentare per mantenere la stabilità o per aumentare la produttività.

2.3.1. Impostazione del sistema di supporto alla gestione dell'impianto di biogas

Un sistema di supporto basato sulla logica fuzzy può essere derivato direttamente dalla conoscenza di esperti ed essere facilmente integrato con tecniche di controllo convenzionali (Carrasco et al. 2004). La sua implementazione consiste in due passaggi chiave. In primo luogo si devono selezionare le variabili fuzzy e definire le loro funzioni di appartenenza fuzzy. In secondo luogo, si devono sviluppare una serie di regole IF-THEN per definire le relazioni tra le variabili di input (o gruppi di essi) e valori di output. Questo set di regole mira a tradurre la conoscenza di un esperto umano in una forma che può essere facilmente interpretata da un computer (Punal et al. 2001).

Variabili di input

Il principio guida nella definizione delle variabili del sistema di gestione fuzzy è di selezionare solo quelle per i quali ci sono informazioni facilmente recuperabili in impianti operativi e che hanno un rapporto ben definito con le condizioni di produzione e la stabilità del digestore. Le variabili di input risultanti che descrivono lo stato di alimentazione del digestore sono i seguenti.

- OLR - Organic Loading Rate ($\text{kgSO m}^3 \text{ digestore d}^{-1}$) è la quantità di sostanza organica (SO) contenuta nell'alimentazione somministrata per unità di tempo e per unità volumetrica del digestore. La variabile riflette la concentrazione del substrato in ingresso utilizzato per sostenere la crescita microbica e di conseguenza, la produzione di biogas.
- ABP - Anaerobic Biogasification Potential ($\text{m}^3 \text{biogas kg}^{-1} \text{SO}$) integra le informazioni fornite dall'OLR specificando il potenziale produttivo della sostanza organica introdotta nel digestore. L' ABP riflette il grado in cui la miscela di alimentazione è fermentescibile. I valori di ABP possono essere trovati in letteratura (Amon et al. 2007; Dinuccio et al. 2010), o può essere determinata mediante semplici tecniche (vedi ad. Es. Schievano et al. 2008).
- FR - Feeding Rate ($\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$) è il volume giornaliero di alimenti immessi nel digestore. Questa variabile tiene conto dell' approccio generale dell'alimentazione e di conseguenza del tempo di ritenzione medio della biomassa nel digestore.

Le variabili di ingresso che descrivono le attuali condizioni produttive e la stabilità del digestore sono i seguenti.

- GPR - Gas Production Rate ($\text{biogas m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$) è il biogas prodotto giornalmente per unità di volume del digestore .
- MC - methane content (% CH_4) è la concentrazione media di metano nel biogas prodotto, comunemente misurata da sensori presso l'impianto.

Per ciascuna delle variabili di ingresso sono state definite tre funzioni di appartenenza triangolari per descrivere i livelli fuzzy (cioè bassa, media e alta) che possono assumere. Per definire l'espressione specifica di ogni funzione di appartenenza di forma triangolare, cioè definire il valore centrale ed i limiti inferiore e superiore per ciascun livello fuzzy, abbiamo utilizzato un approccio basato sull'osservazione del comportamento di un sistema specifico nelle diverse condizioni operative, durante il quale l'impianto è stato considerato che lavorasse in modo ottimale e un altro periodo lontano dal funzionamento ottimale. Nel nostro lavoro sono state registrate le condizioni operative e i parametri in un impianto reale per periodi in cui il digestore ha avuto produzioni stabili o elevate, nonché nei periodi in cui si sono verificate instabilità e bassa produzione. Per ottenere i valori minimo e massimo per un dato livello fuzzy, è stata utilizzata una analisi statistica dei dati monitorati per ciascuna variabile. In particolare, ipotizzando una distribuzione normale dei valori per ciascuna variabile, da cui sono stati ottenuti i valori minimo utilizzando il valore medio più o meno 1,96 volte la deviazione standard (ad un livello del 95 % di probabilità). Con questo approccio è stato necessario minimizzare l'effetto di taluni valori risultanti da situazioni anomale causate da

problemi tecnici che erano indipendenti dalla stabilità biologica. Abbiamo utilizzato un valore di media mobile di circa la metà del tempo di ritenzione del digestore come mezzo per scomporre gli effetti di shock insignificanti e mantenere una memoria giornaliera delle operazioni precedentemente intraprese (Lindorfer et al. 2008).

Variabili di output

Le variabili di output che descrivono le azioni di controllo per la gestione dell'alimentazione, allo scopo di mantenere o ristabilire la stabilità e la produttività del digestore sono i seguenti.

- OLRadj - adeguamento dell'Organic Loading Rate ($\text{kgSO m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$) è la modifica che deve essere apportata alla quantità di sostanza organica immessa nel digestore per unità di tempo e per unità volumetrica del digestore.
- ABPadj - adeguamento dell'Anaerobic Biogasification Potential ($\text{m}^3 \text{ biogas kg}^{-1}\text{SO}$) è la modifica da applicare alla composizione della miscela di alimentazione al fine di ottenere un'alimentazione che sia più o meno facilmente fermentescibile.
- FRadj - Regolazione del Feeding Rate ($\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$) è il cambiamento applicato al tasso di alimentazione volumetrica giornaliera complessiva.

Per quanto riguarda le variabili di input, è stata sviluppata una funzione di appartenenza triangolare a tre livelli per ogni variabile di uscita ed i livelli sono stati definiti come "aumento", "calo" o "non cambio" per indicare il cambiamento necessario in una particolare variabile.

Regole stabilite

Regole fuzzy che collegano le variabili di input per variabili di uscita del sistema di sostegno sono stati costruiti per mezzo di regole IF- THEN (Adriaenssens et al. 2004). Le regole sono state sviluppate tenendo conto in modo esplicito di tutte le possibili combinazioni di OLR, ABP e FR (che rappresentano lo stato di alimentazione del digestore) e associandoli a diverse condizioni produttive in termini di GPR e MC. Il sistema fuzzy è stato progettato per suggerire la modifica da applicare alle variabili di alimentazione OLR, ABP e FR per mantenere o per ripristinare condizioni stabili e produttive. Le regole stabilite sono state derivate sia dalle conoscenze acquisite presso impianti precedentemente monitorati e dalle informazioni derivanti dalla letteratura, basandosi sui seguenti concetti:

- "alti" carichi organici provocano cali del contenuto di metano nel biogas (Chae et al. 2008; Rincon et al. 2008). Un alto carico organico può anche essere associato ad un aumento temporaneo della produzione di biogas (Marchaim e Krause 1993; Borja e Banks 1995), ma un sovraccarico persistente porta ad un calo della produzione di biogas (Demirel e Scherer 2008);
- "basso" carico organico porta a una bassa produzione di biogas, ma ad alto contenuto di metano (Murnleitner et al. 2002);
- lunghi tempi di ritenzione promuove un elevato contenuto di metano, ma anche aumentare la produzione di biogas per unità di sostanza organica immessa nel digestore (Karim et al. 2007);
- dato che l'ABP indica il potenziale di produzione di biogas della sostanza organica, gli ingressi di materiali con un alto ABP possono portare a condizioni di sovraccarico, anche se tutte le altre condizioni siano mantenute costanti.

L'insieme delle 27 regole definite è dettagliato in Tabella 2.3-1. Per meglio illustrare come si applicano in condizioni reali, sono stati considerati alcuni tipici stati produttivi in cui può trovarsi il digestore, vale a dire: sottocarico, sottocarico iniziale, normale, sovraccarico iniziale e sovraccarico (Pullammanappallil et al. 1998; Carrasco et al. 2004).

Tabella 2.3-1 - Regole fuzzy per il sistema di supporto alla gestione

Regola	INPUT							OUTPUT		
	OLR	ABP	FR	GPR	MC	OLRadj		ABPadj	FRadj	
1	IF	basso	basso	basso	basso	alto	THEN	aumento	aumento	aumento
2	IF	basso	basso	medio	non alto	non basso	THEN	aumento	aumento	non cambio
3	IF	basso	alto	alto	non basso	non alto	THEN	aumento	calo	calo
4	IF	basso	medio	basso	non alto	non basso	THEN	aumento	non cambio	aumento
5	IF	basso	medio	medio	non alto	non basso	THEN	aumento	non cambio	non cambio
6	IF	basso	basso	alto	non basso	non alto	THEN	aumento	aumento	calo
7	IF	basso	alto	basso	non alto	non basso	THEN	aumento	calo	aumento
8	IF	basso	alto	medio	medio	medio	THEN	aumento	calo	non cambio
9	IF	basso	medio	alto	non basso	non alto	THEN	aumento	non cambio	calo
10	IF	medio	basso	basso	non alto	non basso	THEN	non cambio	aumento	aumento
11	IF	medio	basso	medio	non alto	non basso	THEN	non cambio	aumento	non cambio
12	IF	medio	alto	alto	non basso	non alto	THEN	non cambio	calo	calo
13	IF	medio	medio	basso	non alto	non basso	THEN	non cambio	non cambio	aumento
14	IF	medio	medio	medio	medio	medio	THEN	non cambio	non cambio	non cambio
15	IF	medio	basso	alto	non basso	non alto	THEN	non cambio	aumento	calo
16	IF	medio	alto	basso	non alto	non basso	THEN	non cambio	calo	aumento
17	IF	medio	alto	medio	non basso	non alto	THEN	non cambio	calo	non cambio
18	IF	medio	medio	alto	non basso	non alto	THEN	non cambio	non cambio	calo
19	IF	alto	basso	basso	non alto	non basso	THEN	calo	aumento	aumento
20	IF	alto	basso	medio	medio	medio	THEN	calo	aumento	non cambio
21	IF	alto	alto	alto	basso	basso	THEN	calo	calo	calo
22	IF	alto	medio	basso	non basso	non alto	THEN	calo	non cambio	aumento
23	IF	alto	medio	medio	non basso	non alto	THEN	calo	non cambio	non cambio
24	IF	alto	basso	alto	non basso	non alto	THEN	calo	aumento	calo
25	IF	alto	alto	basso	non basso	non alto	THEN	calo	calo	aumento
26	IF	alto	alto	medio	non basso	non alto	THEN	calo	calo	non cambio
27	IF	alto	medio	alto	basso	basso	THEN	calo	non cambio	calo

Una condizione di sottocarico è definita dalla regola 1, che viene attivata in presenza di una bassa produzione di biogas (GPR "basso") accompagnata da un elevato contenuto di metano (MC "alto") in associazione con bassi valori delle variabili dell'alimentazione (OLR , ABP e FR "basso"). Di conseguenza , la regola restituisce in uscita un valore di "aumento" per tutte le variabili OLRadj, ABPadj e FRadj. Una condizione di iniziale sottocarico è descritto dalle regole 2, 4, 5, 10, 11 e 13. Infatti, questo gruppo di regole viene attivato quando il GPR è "non alto" e MC è "non basso", che indica una debole, ma ancora non chiara, condizione di sottocarico, probabilmente a causa di un regime alimentare che è insufficiente per mantenere una produttività ad un livello accettabile. Diversamente dalla regola 1 (sottocarico), in questi casi, solo alcune variabili di output sono impostate su "aumento", mentre le altre sono impostate su "non cambio" per un particolare parametro di alimentazione. In termini pratici, ciò significa che il regime complessivo di alimentazione non è sufficiente e la combinazione di OLR , ABP e FR deve essere regolata verso l'alto. Lo stato di produzione normale è descritto dalla regola 14, in cui OLR, ABP e FR hanno valori corrispondenti ad una alimentazione equilibrata, consentendo una produzione e una composizione del biogas ottimale (sia GPR e MC sono ad livello "medio"). L'inizio di una condizione di sovraccarico è identificata dalle regole 12, 17, 18, 23 e 26. Poiché l'alimentazione è sbilanciata verso un eccesso di substrato in ingresso, il processo può deviare verso sovraccarichi pericolosi. Tuttavia, la produzione di biogas non ha ancora subito significativi effetti negativi, come indicato dai valori correnti di GPR "non basso" e MC "non alto". Infatti, il regime generale di alimentazione non è ancora troppo elevato, ma la combinazione di OLR, ABP e FR deve essere regolata verso il basso. Di conseguenza, le variabili di output sono impostate su "calo" l'alimentazione, mentre almeno uno di loro è tenuto a "non cambio". Un sovraccarico è descritto dalla regola 21. Questa regola viene attivata in presenza di valori in eccesso nelle variabili di alimentazione, accompagnate da GPR "basso" e MC "basso". Per correggere lo stato di sovraccarico, tutte le variabili di output sono impostate a "calo". Le altre regole del set corrispondono a condizioni di produzione più o meno diversi da quelli sopra descritti, ma in generale tutto corrisponde ad uno squilibrio nell'alimentazione e/o la produzione di biogas. Ad esempio, nella regola 16, la combinazione

di OLR, ABP e FR è sbilanciato perché OLR è "medio", ABP è "alto" e FR è "basso", mentre la produzione di biogas corrente è definita da GPR "non alta" e MC "non basso". In questa situazione instabile, il sistema di supporto fuzzy individua l'orientamento che è stato progettato per ripristinare un livello un'alimentazione ottimale, cioè, OLRadj "non cambio", ABPadj "calo" e FR "aumento".

2.3.2. Caso di studio

Il sistema di supporto fuzzy è stato applicato ad un impianto di biogas situato a Gambarana (PV) che ha una potenza installata di 330 kW. L'impianto è un CSTR (continuously stirred tank reactor) in regime mesofilo (39-44°C). Esso è composto da un digestore principale (D1) con 1600 m³ di capacità e un post-digestore (PD1) di 3000 m³ in cui il digestato viene stoccato contribuendo alla produzione di biogas. Durante il periodo di sperimentazione, l'impianto è stato alimentato con pula di riso e insilati, vale a dire Loiessa (*Lolium italicum* L.), triticale (x *Triticosecale* Wittmack), mais (*Zea mays* L.) e sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench).

Monitoraggio dell'impianto

Le operazioni (alimentazione, miscelazione e ricircolo tra i digestori, ecc) sono stati controllati da una PLC (programmable logic controller) collegata ad uno SCADA (controllo di supervisione e acquisizione dati). Il sistema di acquisisce i dati misurati dai diversi sensori che equipaggiano i digestori e il generatore di corrente, oltre a tutte le tempistiche per ogni operazione e i comandi impostati manualmente dall'operatore. L'impianto è stato monitorato per 21 mesi. I primi dodici mesi sono stati usati per la configurazione preliminare del sistema e in particolare per acquisire il set di dati di taratura, necessari a definire le funzioni di appartenenza. I seguenti nove mesi sono stati usati come un periodo di convalida per valutare il sistema di supporto fuzzy. Il sistema di acquisizione dati registra giornalmente i parametri operativi più importanti: produzione di energia elettrica, la produzione di biogas (cioè il GPR); il contenuto di metano nel biogas (cioè l'MC); la quantità di biomassa fornita con l'alimentazione (cioè l'FR); e la composizione della miscela di alimentazione quotidiana (tipo di biomassa e la quantità relativa), danno un'indicazione della ABP. I dati raccolti sono stati utilizzati per calcolare le variabili di gestione del processo su base giornaliera. Periodicamente (almeno mensilmente), il materiale di fermentazione nel digestore è stato campionato e analizzato per determinare la SS (sostanza secca), SO (sostanza organica), AGV (acidi grassi volatili) e TAN (azoto ammoniacale). Analogamente, la biomassa di alimentazione è stata analizzata per determinarne la SS, SO e ABP.

Funzioni di appartenenza fuzzy

Applicando l'approccio generale al caso di studio sono state definite le funzioni di appartenenza delle variabili di ingresso, utilizzando i dati raccolti dal monitoraggio dell'impianto durante i primi 12 mesi dello studio. In questo periodo di stabilità la produzione di energia elettrica media giornaliera è stata di 7.694 kWh d⁻¹, che corrispondeva al 97% della sua produzione nominale. La temperatura misurata nei digestori non ha mai interferito con il processo di digestione anaerobica, mantenendosi ad un livello costante di 44,5°C e 39,6 °C per D1 e PD1, rispettivamente. La produzione media di biogas nei primi 12 mesi è stata $GPR = 2.52 \text{ m}^3 \text{ biogas m}^{-3} \text{ digester d}^{-1}$ (st.dev = $0.1 \text{ m}^3 \text{ biogas m}^{-3} \text{ digester d}^{-1}$), in accordo con i valori tipici presenti in letteratura per queste condizioni operative (Cecchi et al. 2005; Bauer et al. 2009; Cavinato et al. 2010). La concentrazione media complessiva del contenuto di biogas nel metano era $MC = 52,4 \%$ (st.dev = 0,7%). Il tasso medio di alimentazione giornaliera era $FR = 25,9 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ (st.dev = $2.8 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$), corrispondente ad una massa di 18.1 t (16.7 t di cui erano insilati e 1.4 t era pula di riso). Il biogas potenziale medio dell'alimentazione è stato calcolato in $0.56 \text{ m}^3 \text{ biogas kgSO}^{-1}$ (st.dev = $0,03 \text{ m}^3 \text{ biogas kgSO}^{-1}$). Il carico

organico medio è stato $OLR = 3.42 \text{ kgSO m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$ (st.dev = $0.35 \text{ kgSO m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$). Per considerare lo schema generale del processo di digestione piuttosto che valori singoli, tutti i dati acquisiti sono stati mediati calcolando la media mobile su una finestra di 25 giorni. Valori medi e distribuzione statistica dei dati misurati per le variabili considerate sono stati poi utilizzati per definire le funzioni di appartenenza fuzzy mostrate nella Figura 2.3-1. Questo passo, la "fuzzyficazione", significa che gli ingressi (asse x) devono essere convertiti in termini linguistici. Questo processo è stabilito attraverso una funzione di appartenenza che fornisce per ogni parametro un grado di appartenenza (asse y). Il grado di appartenenza è un valore compreso tra 0 e 1 che indica per un dato valore reale, l' appartenenza a un insieme fuzzy.

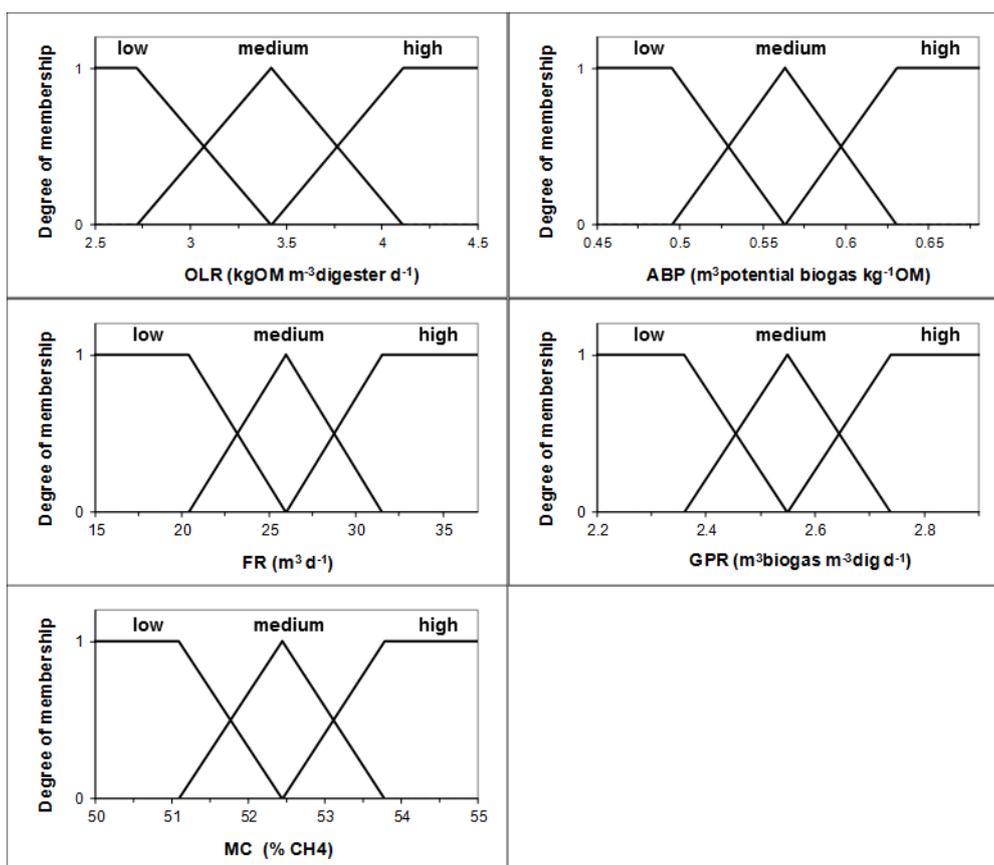


Figura 2.3-1- Funzioni di appartenenza delle variabili di input. (a) OLR, carico organico, (b) ABP, anaerobic biogasification potential della miscela di alimentazione; (c) FR, tasso di alimentazione quotidiana dei digestori, (d) GPR, tasso di produzione giornaliera di biogas; (e) MC, il metano contenuto nel biogas. Il dominio delle variabili di input viene suddivisa in tre insiemi fuzzy o livelli linguistici: basso, medio, alto.

Funzionamento e valutazione del sistema di supporto fuzzy

Il sistema di supporto è stato implementato su una piattaforma PC utilizzando la Fuzzy Logic Toolbox all'interno del linguaggio di programmazione Simulink - Matlab[®] (versione R2009, The MathWorks Inc., USA). Gli utenti (ad esempio, i gestori degli impianti), o preferibilmente i sensori automatici forniscono i valori per le variabili di input e il sistema di supporto restituisce come output i cambiamenti giornalieri (se necessari) che devono essere apportati per OLR, ABP e FR, al fine di mantenere o ripristinare condizioni produttive stabili. Nel periodo di valutazione in condizioni operative reali, i valori delle variabili di ingresso sono stati misurati automaticamente dal sistema di acquisizione dati e sono stati forniti al sistema di supporto come medie giornaliere. L'uscita risultante dal sistema di logica fuzzy è stata confrontata con le impostazioni stabilite autonomamente dal gestore dell'impianto. Al gestore è stato chiesto di gestire

l'impianto come di consueto, cioè utilizzando i dati forniti dal sistema di rilevamento e di interpretare questi secondo le sue capacità e consigli di esperti esterni. Questa valutazione qualitativa ha fornito una misura della capacità del sistema fuzzy per suggerire le azioni gestionali che potrebbero mantenere o ripristinare i livelli di produzione ottimali.

2.3.3. Risultati

Evoluzione delle variabili di processo nel periodo di valutazione

La Figura 2.3-2 fornisce una panoramica dei principali parametri che descrivono le condizioni di processo durante il periodo di valutazione di 9 mesi. I dati raffigurati nella Figura 2.3-2 corrispondono alle variabili di input (OLR, ABP, FR, GPR, MC) del sistema fuzzy. È interessante notare che, durante l'intero periodo possono essere distinte tre condizioni operative: un primo periodo di moderato sottocarico (circa fino al giorno 125), seguito da uno squilibrio produttivo (ca. dal giorno 125 al 185) e infine un periodo di produzione pressoché stabile (ca. dal giorno 185 al 265). Durante il primo sotto - periodo (fino al giorno 125) il processo ha subito una variazione dell'alimentazione con un graduale aumento dell'uso di pula di riso (2.9 a $5.7 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) con un decremento complementare del contenuto degli insilati nella miscela. Le variabili di ingresso riflettono questi cambiamenti operativi: FR gradualmente diminuita nel corso del primo sotto- periodo , passando da un valore iniziale di circa $22 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ a circa $16 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, accompagnato da una moderata riduzione sia dell'OLR (da circa 3.9 a $3.3 \text{ kgSO m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$), che dell'ABP (-6 %). Di conseguenza, il processo ha reagito con una lieve diminuzione della produzione di biogas (GPR diminuito da 2.6 a $2.5 \text{ m}^3 \text{ biogas m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$), compensata da un leggero aumento del contenuto di metano nel biogas dal 53% al 57%. In questo primo sotto-periodo, le condizioni di sottocarico non erano tali da provocare cadute evidenti nella produzione di energia totale, e in effetti questo approccio alimentare è stato mantenuto dal gestore dell'impianto per circa quattro mesi. Tuttavia, intorno al giorno 110 il calo produttivo inizia ad essere evidente, con una riduzione di circa il 5 % della produzione totale di energia in dieci giorni. In reazione a questo, il regime di alimentazione del digestore è stato significativamente modificato intorno al giorno 125 da parte del gestore dell'impianto. Inizia così il secondo sottoperiodo (giorni 125-170), durante il quale il contenuto di pula di riso nella miscela di alimentazione è stato fortemente ridotto da 4.7 a $1.2 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ a favore degli insilati (mais e sorgo), aumentati da 11.4 a $24.3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Questo cambiamento è riflesso da un significativo aumento della FR (raggiungendo i $40 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$, un aumento di circa il 41% rispetto al sub-periodo), ma con una riduzione di ABP (-7%). La decisione del gestore dell'impianto di aumentare il contenuto di insilati nell'alimentazione mirava a ripristinare il livello di produzione dopo il sotto-carico del periodo precedente. Nonostante questo cambiamento, a causa del lungo tempo necessario per la digestione, il tasso di produzione di biogas non è tornato ai livelli raggiunti nel sub-periodo precedente. Il ripristino completo è stato aiutato anche dal passaggio a insilati più fermentescibili (loiesta), che ha portato a valori più elevati dell'ABP della miscela di alimentazione dopo il 162° giorno. Di conseguenza, il processo entra nel terzo sub-periodo (dal giorno 185) in condizioni stabili e produttive come indicato dalla produzione espressa dal GPR di circa $2.5 \text{ m}^3 \text{ biogas m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$ e dal contenuto di metano (MC) di circa il 52 %. Tuttavia, il gestore dell'impianto ha continuato a ridurre gradualmente l'alimentazione (FR e OLR) finché l'impianto mostrasse una riduzione della produzione. Ciò è avvenuto intorno ai giorni 200-205, quando l'evidenza del rendimento minimo di gas ha portato il gestore ad aumentare leggermente il FR (e di conseguenza l'OLR , alla ricerca di condizioni di alimentazione ottimali, che sono state finalmente raggiunte intorno al giorno 250.

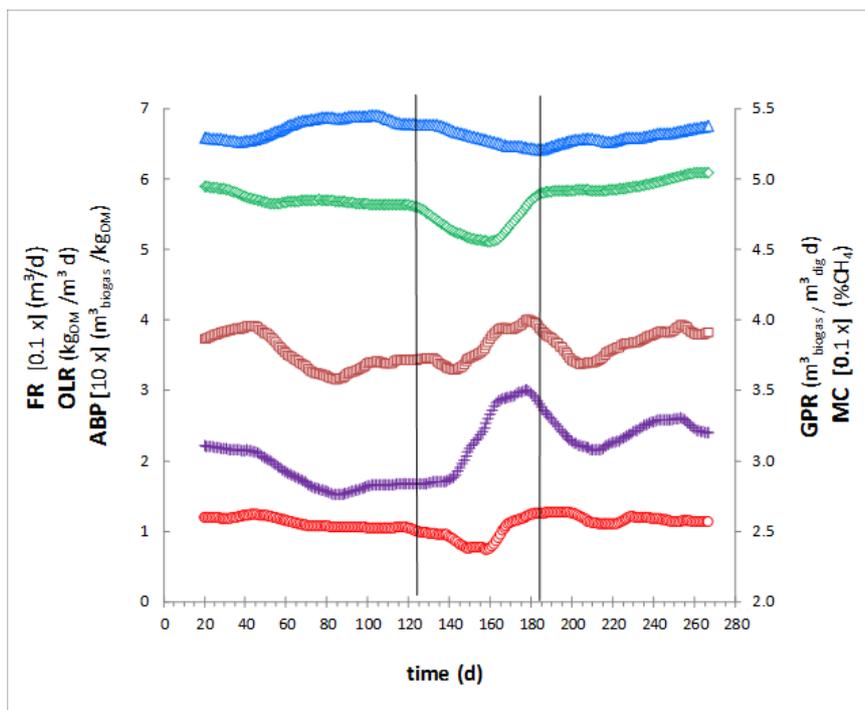


Figura 2.3-2 - Panoramica delle principali variabili che descrivono le condizioni di processo durante il periodo di valutazione (notare il cambiamento di scala per le diverse variabili riportate). Il grafico mostra il regime alimentare stabilito dal gestore dell'impianto in termini di: tasso di alimentazione - FR (+), carico organico - OLR (□) e digeribilità delle materie prime come potenziale di produzione di biogas - ABP (◇), nonché la produttività risultante in termini di tasso di produzione di gas - GPR (○) e il contenuto di metano del biogas - MC (△).
Le linee verticali indicano i periodi in cui il funzionamento del digestore è stato notevolmente differente

Valutazione degli output del sistema fuzzy

Per valutare l'output del sistema fuzzy durante le operazioni in impianto, abbiamo esaminato gli aggiustamenti dell'alimentazione quotidiana suggerite dal sistema fuzzy logic nei tre sottoperiodi rispetto alle effettive decisioni prese dal gestore dell'impianto, con il beneficio di essere in grado di visualizzare la successiva produzione ottenuta dai digestori. Questi confronti sono mostrati in Figura 2.3-3. Nella Figura 2.3-3 i valori reali relativi all'alimentazione (cioè OLR, ABP e FR) impostati durante il periodo di valutazione, vengono confrontati con gli output proposti dal sistema di supporto fuzzy, cioè i valori di OLRadj, ABPadj, FRadj. Per facilità di comprensione, nelle figure 3a-c anche l'evoluzione della produzione dell'impianto è tracciata in termini di resa di metano al giorno ($\text{m}^3\text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$), che combina GPR e MC. Durante il primo sotto-periodo (fino al giorno 125), l'uscita del sistema fuzzy indica un aumento nell'alimentazione, come espresso dai valori di FRadj e OLRadj che sono costantemente superiori ai corrispondenti valori di FR e OLR, effettivamente utilizzati dal gestore dell'impianto. Al contrario, ABPadj è molto simile al valore di ABP impostato dal gestore dell'impianto, indicando che il sistema fuzzy non ha suggerito alcun cambiamento nelle caratteristiche (in termini di biodegradabilità) della miscela di alimentazione. Infatti, il primo sotto-periodo corrisponde ad una moderata condizione di sottocarico e il sistema fuzzy ha reagito correttamente suggerendo un aumento dell'alimentazione. Notevolmente, queste indicazioni sono state prodotte quasi in tempo reale e ragionevolmente "predetto" le correzioni che sono state infine adottate dal gestore con un ritardo di almeno 20 giorni. Durante il secondo sottoperiodo (giorno 125-185) gli output del sistema fuzzy sembravano reagire correttamente agli squilibri in seguito alle modifiche dell'alimentazione adottate dal gestore. Dopo 150 giorni il sistema fuzzy ha suggerito una forte riduzione nei valori di FRadj e OLRadj, mentre il tasso di alimentazione (FR) raggiungeva valori fino a $30 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$ corrispondente ad un OLR fino a $4 \text{ kgSO m}^{-3} \text{ digestore d}^{-1}$. Invece, il modello ha cercato di correggere il calo di ABP proponendo di aumentare il ABPadj. Queste istruzioni devono essere interpretate come un tentativo di ripristinare una

alimentazione più equilibrata. Durante l'ultimo sotto-periodo (dopo 185 giorni), inizialmente gli output del sistema fuzzy suggeriscono un aumento del valore di FR_{adj} al fine di compensare la riduzione del FR attuato dal gestore dell'impianto. Successivamente, gli output del modello indicano una riduzione di tutte le tre variabili di alimentazione perché i loro valori effettivi sono stati superiori a quelli necessari per avere la resa di metano atteso.

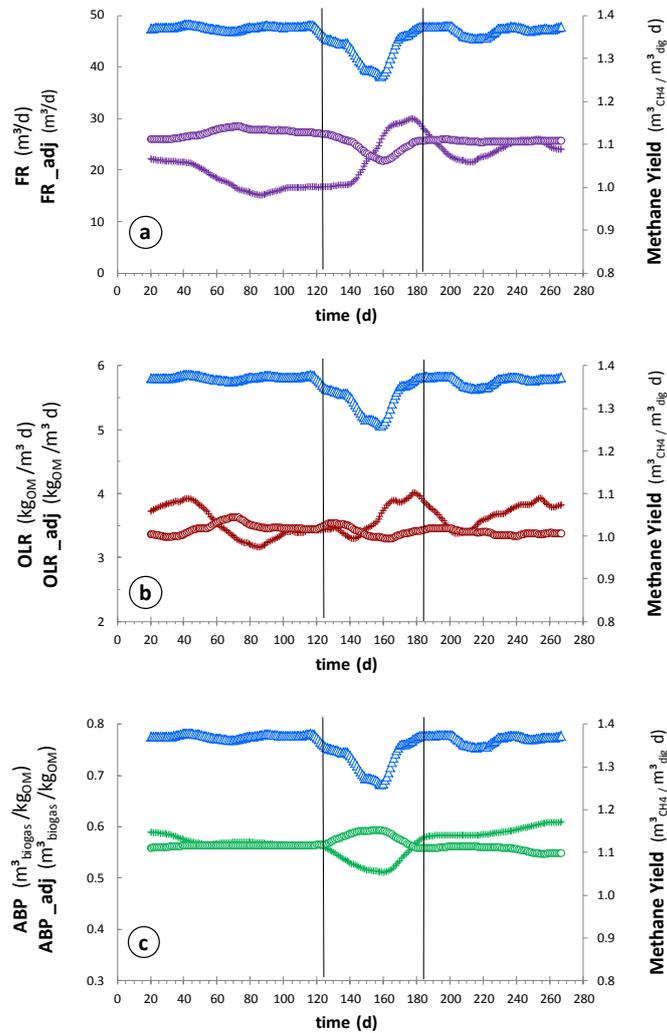


Figura 2.3-3 - Confronto tra i valori reali dell'alimentazione (+) adottati durante il funzionamento dell'impianto e le relative rettifiche di uscita (O) suggerite dal sistema fuzzy: (a) tasso di alimentazione effettivo vs suggerito, (b) il carico organico effettivo vs suggerito, (c) fermentescibilità reale della materia prima vs suggerito. Viene anche mostrato il contenuto di metano del biogas - MC (Δ)

Durante l'intero periodo di valutazione di 9 mesi, per la maggior parte del periodo, il sistema fuzzy ha anticipato le correzioni manuali eseguite dall'operatore, ed anche identificato prontamente la partenza e l'intensità attesa dei problemi, attraverso la sua capacità di considerare simultaneamente differenti parametri di stato. Inoltre, il sistema fuzzy ha fornito istruzioni chiare (attraverso i tre parametri di output) sulle azioni correttive da adottare in termini di quantità dell'alimentazione e la sua composizione. Questa caratteristica del sistema fuzzy aiuterebbe a evitare squilibri di processo o intasamenti dovuti a condizioni di sovraccarico, nonché di ridurre le perdite di produzione dovute alle condizioni sottocarico o a moderati sovraccarichi. Ad esempio, nel periodo di diminuzione della produzione dal giorno 115 al 160, il sistema fuzzy avrebbe suggerito modifiche operative che abbiano condotto una produzione aggiuntiva di 7175 m³ di

metano (differenza tra resa potenziale e reale di metano), corrispondenti a un potenziale aumento della produzione del 9%.

Questo sistema di supporto basato sulla logica fuzzy è stato sviluppato per supportare la gestione di impianti di biogas a livello di aziende agricole, ed è stato testato con successo in un impianto di biogas su scala reale. La caratteristica principale del sistema è la sua semplicità e quindi la sua applicabilità su impianti in condizioni operative agricole, che sono tipicamente gestiti da non specialisti. Insieme con i vantaggi inerenti alla logica fuzzy, utilizza variabili che sono facilmente reperibili nella pratica. Il sistema di supporto può essere utilizzato senza modificare le regole e le variabili di ingresso e uscita. L'unica configurazione necessaria è l'acquisizione di valori specifici dell'impianto per le variabili di input.

2.4. Considerazioni

Quando è implementato in un vero e proprio impianto di biogas, il sistema fuzzy logic fornisce una corretta e proporzionata indicazione per modificare il regime alimentare ripristinando o mantenendo condizioni ottimali di digestione. Soprattutto, queste indicazioni sono state fornite dal sistema fuzzy in tempo reale, precedendo le decisioni prese dal gestore dell'impianto di tre o più settimane. L'appropriatezza e la tempestività delle linee guida del sistema fuzzy potrebbero quindi apportare notevoli miglioramenti produttivi e i connessi vantaggi ambientali ed economici. È realistico attendersi che l'efficacia delle uscite del modello possano essere migliorate in presenza di migliori variabili di input rispetto a quelle selezionate per l'inclusione nel sistema fuzzy. Ad esempio, l'ABP potrebbe essere sostituito da una variabile che meglio descrive la velocità di degradazione della materia organica, indipendentemente dal suo rendimento biogas. Ma soprattutto, il monitoraggio continuo di variabili aggiuntive, come la concentrazione di AGV nel digestore, potrebbe costituire un importante input per il modello fuzzy.

In questo contesto si inserisce la seconda applicazione prevista per i prototipi Epd e NIR, e cioè il controllo del processo di digestione anaerobica attraverso una stima del contenuto di AGV nel materiale in fermentazione. Questi dispositivi si potrebbero integrare nel sistema di monitoraggio o controllo in continuo più articolato. Così facendo il singolo valore stimato di AGV acquisirebbe una valenza maggiore perché corredato di molte altre informazioni, legate alla gestione alimentare dell'impianto e alla quantità e qualità del biogas prodotto.

CAPITOLO 3

Caratterizzazione degli effluenti di allevamento e del digestato

3.1. Introduzione

La composizione di un campione di effluente zootecnico dipende da molteplici fattori. Innanzitutto la tipologia delle strutture di allevamento, assieme alla tecnica di rimozione dalle stalle dell'effluente prodotto e la successiva movimentazione. Un altro fattore che ha un'influenza notevole è l'alimentazione somministrata agli animali e in particolare il tenore proteico e in fosforo. Nel caso dei suini è importante conoscere anche la sua diluizione è possibile riscontrare razioni secche o bagnate, cioè diluite con siero e/o acqua.

Oltre a tenere in considerazione le caratteristiche generali dell'allevamento, anche il momento e il punto in cui si effettua il prelievo può influenzare notevolmente la composizione del campione prelevato, al punto che in allevamenti molto simili tra loro possono essere prelevati campioni con caratteristiche diversificate.

3.2. Obiettivo

In questa parte di lavoro si è proceduto alla raccolta della base di dati da utilizzare per lo sviluppo del sistema di misura. In particolare sono stati prelevati e caratterizzati i campioni di effluenti zootecnici e digestati, ed esaminate in modo approfondito le strutture di allevamento delle aziende campionate.

3.3. Materiali e Metodi

3.3.1. Impostazione del piano di campionamento

La zootecnia lombarda è basata sull'allevamento di suini e bovini da latte, ma negli ultimi anni molti allevatori hanno affiancato alla tradizionale attività zootecnica anche una agro-energetica, rappresentata dalla produzione di biogas mediante digestione anaerobica di effluenti zootecnici e biomasse agricole. Di conseguenza è risultato opportuno campionare quattro tipologie di effluenti: liquame di suini da ingrasso; liquame di suini a ciclo chiuso; liquame di bovini da latte; digestati da impianti di biogas.

Il passo successivo è stato quello di cercare, con il supporto di associazioni di categoria, consorzi e studi tecnici, aziende disponibili in cui prelevare i campioni. La selezione delle aziende è avvenuta secondo criteri da noi stabiliti, riguardanti essenzialmente la presenza di effluenti zootecnici liquidi, la presenza esclusiva di una delle tre tipologie di allevamento prestabilite (bovini da latte, suini da ingrasso, suini a ciclo chiuso), oppure se presenti nello stesso allevamento più specie allevate, la possibilità di campionare l'effluente di una o dell'altra specie.

3.3.2. Svolgimento del campionamento

La necessità di avere un campione rappresentativo impone di individuare uno o più punti di prelievo in cui l'effluente abbia una consistenza e composizione ordinaria alla normale gestione aziendale, il che rende obbligatoria una qualsiasi forma di miscelazione.

Il campionamento di liquami e digestati ha interessato 111 aziende tra le provincie di Milano, Lodi, Cremona, Brescia e Bergamo. In totale sono stati prelevati e analizzati 127 campioni di diversa origine e composizione chimica: 36 liquami bovini; 31 liquami suini (solo ingrasso); 31 liquami suini (ciclo chiuso); 30 digestati.

I campionamenti sono avvenuti in zone accessibili, come fosse di raccolta in testa alla stalla (Figura 3.3-1 e Figura 3.3-2) e pozzetti o valvole di ispezione (Figura 3.3-3 e Figura 3.3-4). L'ottenimento di un campione rappresentativo non può prescindere dalla miscelazione e/o dal prelievo di più sottocampioni in punti diversi dell'allevamento. Un buon livello di miscelazione si riesce ad ottenere quando è possibile utilizzare miscelatori portati azionati da trattore, oppure il carrobotte per prelevare e poi scaricare l'effluente in vasca (Figura 3.3-1a e Figura 3.3-2a-b). Non è sempre stato possibile avere questo tipo di supporto perciò si procedeva ad una miscelazione di massima attraverso il secchio utilizzato per il prelievo del campione (Figura 3.3-1b). Nelle situazioni più critiche come quelle raffigurate in Figura 3.3-3, in cui la miscelazione era tecnicamente impossibile, sono stati effettuati molti sotto-campioni sia nello stesso punto di campionamento che in altri punti dell'allevamento corrispondenti a diverse tipologie di categoria animale allevata, stabulazione o tecnica di rimozione dell'effluente dalla stalla. Questa procedura di raccolta è stata utilizzata anche per i punti di prelievo caratterizzati da valvole di ispezione (Figura 3.3-4), ma in cui il frazionamento dei campioni non è stato spaziale ma solo temporale, con il prelievo di sottocampioni a distanza di qualche minuto l'uno dall'altro.



Figura 3.3-1 Campionamento in fossa di raccolta esterna: scoperta e miscelata con trattore, in un allevamento bovino (a) e coperta, e miscelata con secchio, in un allevamento suino (b)



Figura 3.3-2 – campionamento in allevamento suinicolo supportato dall'azione miscelante del carrobotte effettuata tramite carico e successivo scarico dell'effluente: da una fossa sotto fessurato (a) o in una fossa di raccolta esterna scoperta (b)

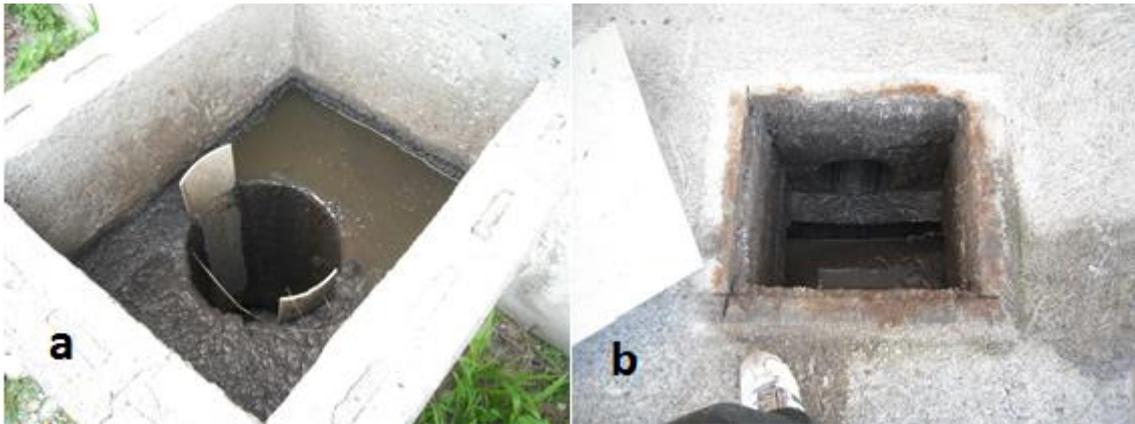


Figura 3.3-3 – campionamento in pozzetti di ispezione in due allevamenti suinicoli: (a) pozzetto in cui il liquame viene allontanato dalla fossa sotto fessurato per tracimazione; (b) pozzetto in cui passa il liquame in uscita dalla fossa sotto fessurato, in seguito all'apertura di un chiusino, per essere allontanato tramite una condotta fognaria



Figura 3.3-4 – campionamento presso impianti di biogas: tramite la valvola di ispezione montata direttamente sul digestore (a) o su tubazione in sala pompe (b)

Per poter disporre di un set campionario sufficientemente rappresentativo del panorama lombardo, si è cercato di campionare aziende che avessero diverse tipologie di stabulazione e gestione degli effluenti zootecnici, riuscendo nell'intento per quanto riguarda gli effluenti zootecnici, mentre nel caso dei digestati è stata riscontrata, a parte pochi casi, una certa standardizzazione degli impianti sia in termini costruttivi che di gestione alimentare.

Tipologie di stabulazione esaminate

Nel caso degli allevamenti di bovini da latte la stabulazione libera su cuccetta è preponderante. È possibile distinguere due tipologie di cuccetta, in base al tipo di superficie a contatto con l'animale. La prima tipologia è la cuccetta a pavimento pieno in calcestruzzo coperta da un materassino sintetico (Figura 3.3-5a). La seconda tipologia è la cuccetta a buca, che normalmente viene riempita di paglia (Figura 3.3-5b) o segatura (Figura 3.3-5c). La zona di esercizio può essere fessurata o a pavimento pieno, coperta o scoperta. In alcuni allevamenti, per la rimonta o le vacche in asciutta, è stata riscontrata una stabulazione libera su lettiera permanente con zona di esercizio su pavimento pieno (Figura 3.3-5d). In questi casi, parte della lettiera trasferita dagli animali nella zona di esercizio, viene asportata da un raschiatore e convogliata nella fossa di raccolta del liquame.



Figura 3.3-5 – tipologie di stabulazione più diffuse nelle allevamenti di bovini da latte: (a) cuccetta con materassino su pavimento fessurato; (b) cuccetta con paglia su pavimento pieno; (c) cuccetta con segatura su pavimento fessurato; (d) stabulazione su lettiera permanente con corsia di alimentazione su pavimento pieno

In Figura 3.3-6 sono riportate le tecniche più diffuse per la rimozione dell'effluente dalla stalla dei bovini da latte, a partire dal raschiatore su pavimento pieno (Figura 3.3-6a) o fessurato con fossa sottostante (Figura 3.3-6b). In alcune stalle di grandi dimensioni (oltre 250 vacche in lattazione) sono state riscontrate due tecniche aggiuntive. Nel caso di stabulazione su fessurato, la fossa sotto fessurato era sostituita da corridoi alti circa 50cm e larghi circa 100cm, utilizzati per la sola evacuazione dell'effluente e non per il suo stoccaggio, facendo ricircolare quello già presente nella fossa di raccolta in testa alla stalla (Figura 3.3-6c), oppure nel caso di pavimento pieno, il raschiatore era sostituito dal sistema flushing, con il quale l'effluente presente sulla superficie di stabulazione viene rimosso pompando la frazione chiarificata proveniente da un trattamento di separazione solido-liquido, sulla corsia appositamente realizzata a dorso di mulo e dotata della pendenza necessaria a far defluire il liquame verso una fossa di raccolta (Figura 3.3-6d).



Figura 3.3-6 - tecniche di rimozione dell'effluente dalla stalla nel caso degli allevamenti di bovini da latte: (a) raschiatore su pavimento pieno; (b) fessurato con fossa sottostante; (c) ricircolo sotto fessurato; (d) flushing su pavimento pieno.

Tra le aziende di suini campionate rientrano sia allevamenti di soli suini da ingrasso, ma anche a ciclo chiuso e quindi comprendenti anche il reparto della riproduzione, ripartita tra fase di gestazione e sale parto. La stabulazione riscontrata più di frequente per le scrofe in gestazione è in posta singola con pavimento fessurato (Figura 3.3-7a), mentre nella sale parto gabbie con pavimentazione fessurata e fossa sottostante (Figura 3.3-7b). A prescindere dal tipo di stabulazione, in questi reparti si effettuano lavaggi frequenti, utilizzando molta più acqua rispetto alle fasi di ingrasso.



Figura 3.3-7 – tipologie di stabulazione più diffuse nei reparti delle scrofe: (a) gestazione in posta singola con pavimento fessurato; (b) gabbie con pavimentazione fessurata e fossa sottostante

Nei reparti di magronaggio e ingrasso sono presenti tipologie di stabulazione con pavimento totalmente fessurato (Figura 3.3-8a) o pieno con la presenza o meno di una corsia esterna di defecazione anch'essa con pavimento pieno o totalmente fessurato (Figura 3.3-8b), che può essere coperta (Figura 3.3-8c) o scoperta (Figura 3.3-8d). I lavaggi avvengono di solito a fine ciclo, quando il box viene svuotato. Le quantità di acque

aggiuntive sono inferiori rispetto ai reparti delle scrofe, ma non è da sottovalutare la presenza di superfici scoperte che possono incidere notevolmente sulla diluizione del liquame.



Figura 3.3-8 - tipologie di stabulazione nei reparti di magronaggio e ingrasso: box con pavimento totalmente fessurato (a); box con pavimento pieno e corsia esterna di defecazione con pavimento totalmente fessurato (b); corsia esterna coperta (c); corsia esterna scoperta (d)

Le tecniche più diffuse per la rimozione dell'effluente dalla stalla, nel caso degli allevamenti di suini, sono raffigurate nella Figura 3.3-1b e Figura 3.3-3. Nella Figura 3.3-1b e Figura 3.3-3b è presente una fossa di stoccaggio sotto il pavimento fessurato. Questa fossa può essere sia in piano che in leggera pendenza e in questo caso è importante tenere conto che il liquame tenderà essere più denso nella parte più bassa e più liquido in quella più alta (Figura 3.3-1b). Lo svuotamento può avvenire tramite pompaggio, oppure con l'apertura di un chiusino che consente lo scarico in tubazione fognaria (Figura 3.3-3b). Nel caso il punto di campionamento avesse queste caratteristiche è importante prelevare più sottocampioni nell'arco di qualche minuto, perché il liquame in uscita non è sempre uguale dato che subisce una forte stratificazione durante lo stoccaggio. La Figura 3.3-3a invece riporta la tecnica della tracimazione, con la quale il liquame esce dalla fossa sottofessurato tracimando ad un'altezza prestabilita (30-70cm) garantita da un muretto o una tubazione (Figura 3.3-3a). I campioni ottenibili con questa tipologia di rimozione sono molto liquidi sempre per effetto della sedimentazione, fenomeno a cui il liquame suino è particolarmente predisposto. Nelle strutture più recenti sono diffusi sistemi vacuum, che consistono in una fognatura che nello scarico periodico per gravità, del liquame presente nella fossa sotto fessurato, attraverso l'apertura di chiusini (Figura 3.3-9b) che ricevono il liquame proveniente da appositi fori (Figura 3.3-9a) presenti lungo tutta la lunghezza della fossa. Tendenzialmente i campioni prelevati in queste strutture sono più freschi (7-10 giorni) perché il volume dello stoccaggio è limitato e meno diluiti perché non contengono le acque dei lavaggi che si effettuano tra i cicli di ingrasso.



Figura 3.3-9 - tecnica di rimozione vacuum vista in fase di costruzione in una porcilaia

In Figura 3.3-10 sono riportate le tipologie di impianti di biogas campionate. La maggior parte rientrano nella configurazione raffigurata in Figura 3.3-10a e cioè con digestori di cemento, miscelati e mantenuti in mesofilia (40°C), che trattano oltre all'effluente aziendale, quantità notevoli di altre biomasse agricole (insilati e sfarinati) e sottoprodotti vegetali (melasso, glicerina, siero di latte, ecc.).



Figura 3.3-10 - Tipologie di impianti di biogas campionati: (a) impianto da 1MW alimentato con liquame suino (60%) e insilati (40%); (b) impianto semplificato da 100kW alimentato solo con liquame suino; (c) impianto da 625kW alimentato con liquame suino (10%) e insilati più sottoprodotti (90%); (d) impianto da 250kW alimentato con liquame suino concentrato (separato solido e componente ispessita da flottazione)

L'impianto in Figura 3.3-10b ha una configurazione molto più semplificata e una miscelazione blanda dato che viene alimentato solo a liquame suino. Anche l'impianto in Figura 3.3-10d è alimentato solo con liquame suino, ma concentrato a seguito dell'applicazione di una separazione solido-liquido seguita da flottazione della frazione chiarificata in uscita dal separatore. L'impianto in Figura 3.3-10c è più simile all'esempio in Figura 3.3-10a, ma il fermentatore primario è sostituito da un cilindro in acciaio miscelato da un aspo orizzontale, che lavora a concentrazioni di sostanza secca pari al 30% contro il 5-10% del caso precedente e in cui viene instaurata una separazione spaziale della fasi di idrolisi-acetogenesi (in prossimità del carico delle biomasse) dalla metanogenesi (in prossimità dello scarico verso il post-fermentatore).

3.3.3. Indagine aziendale

Dato che la composizione di un campione dipende, oltre che dalle caratteristiche dell'allevamento, anche alla situazione puntuale al momento del campionamento, risulta utile approfondire tutti i fattori che in qualche possano influenzarlo.

Ciò ha portato alla stesura di un questionario da sottoporre all'azienda, atto alla definizione delle strutture di stabulazione, della razione alimentare degli animali, alla gestione delle acque (lavaggi, raffrescamenti) e alla gestione degli effluenti (tecnologie e tempistiche impiegate per la rimozione e lo stoccaggio degli effluenti).

Il questionario sottoposto alle aziende campionate è stato definito nel seguente modo:

Strutture di allevamento:

- Nome della struttura di allevamento
- Categoria allevata
- Numero animali
- Tipologia di stabulazione
- Presenza di superfici coperte e scoperte
- Presenza di acque aggiuntive
- Tecnica e tempistica di rimozione dell'effluente dalla stalla

Gestione effluenti zootecnici:

- Nome della struttura di stoccaggio
- Tipologia dello stoccaggio
- Capacità dello stoccaggio
- Superficie coperta/scoperta
- Tecnica e tempistica di rimozione dell'effluente dallo stoccaggio
- Struttura di provenienza e di destinazione

Prelievo del campione:

- Punto di prelievo
- Struttura/stoccaggio conferente
- Presenza di acque aggiuntive
- Età dell'effluente campionato
- Tipo di miscelazione effettuata prima del campionamento

Alimentazione animale:

- Tipologia, quantità e qualità (sostanza secca, proteina grezza e fosforo) di alimenti somministrati per le diverse categorie animali presenti

Impianto di biogas:

- Potenza installata
- Dimensioni digestori e vasche accessorie
- Dati di processo monitorati
- Alimentazione dell'impianto e tempistiche di somministrazione
- Trattamento del digestato

Di seguito sono riportati due esempi di aziende con allevamento di suini da ingrasso la prima e un allevamento di bovini da latte + impianto di biogas la seconda.

Esempio n.1 - Allevamento di suini da ingrasso

L'azienda riportata è situata nella bergamasca ed ha un allevamento in soccida di 2000 suini all'ingrasso. La superficie aziendale è di soli 8 ha su cui viene coltivato mais e di conseguenza buona parte dell'alimentazione viene acquistata. Le porcilaie il pavimento totalmente fessurato e la rimozione del liquame dalla fossa sotto fessurato con il sistema vacuum (Tabella 3.3-1).

Tabella 3.3-1 - Descrizione delle strutture di allevamento e della gestione degli effluenti zootecnici

STRUTTURE DI ALLEVAMENTO									
struttura	categoria	N° animali	stabilizzazione	Superficie Coperta	Superficie scoperta	Acque aggiuntive	tecnica rimozione	tempistica rimozione	
STR01	120-170 kg	1000	pavimento totalmente fessurato	1893	-	-	fessurato	immediata	
STR02	50-120 kg	1000	pavimento totalmente fessurato	1758	-	-	fessurato	immediata	
GESTIONE EFFLUENTI ZOOTECNICI									
stoccaggio	tipologia stoccaggio	capacità	Superficie totale	Superficie Scoperta	Tempistica rimozione	Tecnica rimozione	struttura provenienza	struttura destinazione	
STO01	Sotto fessurato	1800	1800	0	7-10 gg	Vacuum	Str01	Sto03	
STO02	Sotto fessurato	1700	1700	0	7-10 gg	Vacuum	Str02	Sto03	
STO03	Fossa raccolta esterna	48	10	0	7-10 gg	Vacuum	Sto01 – sto02	Sto04 –Sto05	
STO04	Vascone	2200	530	0	7-10 gg	Vacuum	Sto03		
STO05	Vascone	2200	530	0	7-10 gg	Vacuum	Sto03		

Dalle informazioni riportate in Tabella 3.3-2 emerge la presenza consistente di acque di raffrescamento nel campione dato che è stato prelevato nel periodo estivo, e che la miscelazione è avvenuta aprendo il chiusino del sistema vacuum.

Tabella 3.3-2 - Descrizione delle condizioni al contorno del campionamento

PRELIEVO CAMPIONE							
Punto di Prelievo	Struttura conferente	Stoccaggio conferente	Aggiunta acque mungitura	Aggiunta acque paddock	Aggiunta acque lavaggio/raffrescamento	Grado maturazione	Miscelazione al prelievo
STO03		STO01- STO02	No	No	Raffrescamento consistente	7-15 giorni	apertura vacuum

L'alimentazione dei maiali è riportata in Tabella 3.3-3. Gli alimenti sono espressi in percentuale rispetto al totale somministrato e diluiti con acqua fino al raggiungimento di un tenore di sostanza secca della razione del 22%. Questo è un fattore importante che incide anche sulla diluizione del liquame.

Tabella 3.3-3 - Alimentazione del bestiame, suddivisa per categorie e riportante la quantità di tutti gli alimenti utilizzati

ALIMENTAZIONE								
Categoria	N°	Alimentazione (%)						Totale
		mais	nucleo	soia	siero			Kg/d
50-90	800	50	27	15	8			2.3
90-120	600	53	24	14	9			2.9
120-170	600	58	22.5	10.5	9			2.6
Diluizione razione: SS razione 22% usa broda.								

Esempio n.2 - Allevamento di bovini da latte + impianto di biogas

L'azienda in oggetto è situata nel cremonese e ha una mandria di 495 capi di cui 285 vacche in lattazione. La superficie aziendale è di 230 ha su cui vengono praticate le colture foraggere quali mais, erba medica ed erbaio di graminacee destinate all'alimentazione animale. Dal 2011 dispone di un impianto di biogas con una potenza installata di 1MW, alimentato con gli effluenti di allevamento aziendali integrati con biomasse agricole. In Tabella 3.3-4 è riportata la descrizione dettagliata delle strutture di allevamento con le rispettive tecniche/tempistiche di rimozione degli effluenti e le strutture per lo stoccaggio degli effluenti con i passaggi dell'effluente tra esse.

Tabella 3.3-4 - Descrizione delle strutture di allevamento e della gestione degli effluenti zootecnici

STRUTTURE DI ALLEVAMENTO								
Struttura	categoria	N° animali	Stabulazione	Superficie Coperta	Superficie scoperta	Acque aggiuntive	tecnica rimozione	tempistica rimozione
1	Manze	170	Lettiera permanente + zona di esercizio	1000	Si	No	Raschiatore	Giornaliera
2	Vacche asciutta	40	Lettiera permanente + zona di esercizio	900	No	No	Raschiatore	Giornaliera
3	Vacche latte	40	Cuccetta con materassino	500	No	No	Raschiatore	Giornaliera
4	Vacche latte	100	Cuccetta con materassino	1000	No	No	Raschiatore	Giornaliera
5	Vacche latte	145	Cuccetta con materassino	1500	Si	No	Raschiatore	Giornaliera
GESTIONE EFFLUENTI ZOOTECCNICI								
Stoccaggio trattamento	tipologia stoccaggio	capacità	Superficie totale	Superficie Scoperta	Tempistica rimozione	Tecnica rimozione	struttura provenienza	struttura destinazione
sto1	prevasca	100m ³	30m ²	30m ²	1-2 giorni	Pompa	1-2-3-4-5	Stt1
Stt1	Biogas						Sto1	Sto2
Stt2	Separatore vite elicoidale						Stt1	Sto2
Sto2	Vascone	4000m ³	1200m ²	1200m ²			Stt2	

In Tabella 3.3-5 sono riportate le informazioni riguardanti la situazione puntuale al momento del campionamento evidenziando quei fattori che possono cambiare notevolmente la composizione del campione se questo viene raccolto in momenti diversi. In Figura 3.3-11 invece vengono riportati sulla foto aerea dell'azienda, i punti di campionamento.

Tabella 3.3-5 - Descrizione delle condizioni al contorno del campionamento

PRELIEVO CAMPIONE							
Punto di Prelievo	Struttura conferente	Stoccaggio/trattamento conferente	Aggiunta acque mungitura	Aggiunta acque paddock	Aggiunta acque lavaggio/raffrescamento	Grado maturazione	Miscelazione al prelievo
a	1-2-3-4-5	-	SI	poche	no	1-2 giorni	Si
b	Sto1					Direttamente dal digestore	Si
NOTE: a = liquame; b = digestato							

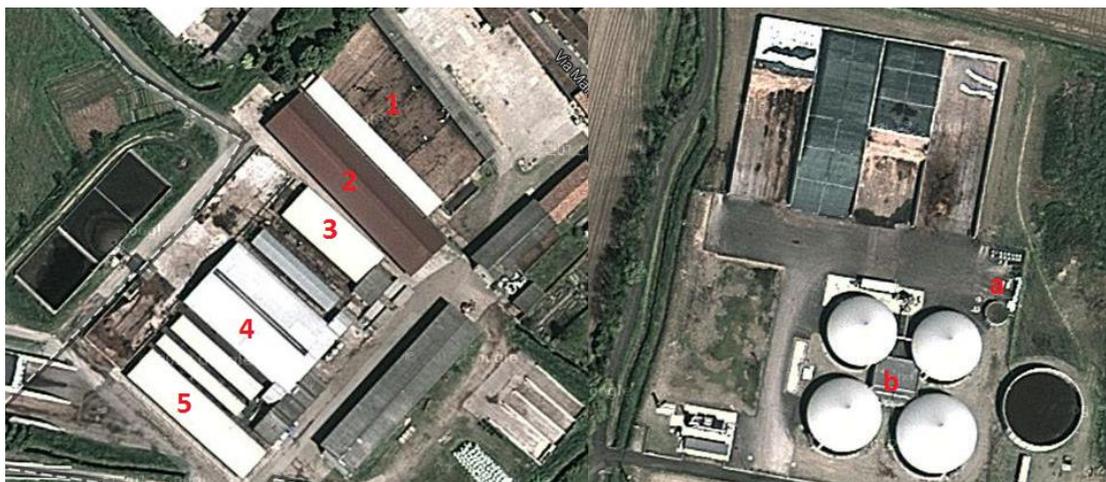


Figura 3.3-11 – foto aerea dell’azienda con le indicazioni delle strutture campionate (1-5) e dei punti di campionamento (a-b)

L’alimentazione della mandria è riportata in Tabella 3.3-6, ed è dettagliata per tipologia e quantità di alimento somministrato giornalmente per capo.

Tabella 3.3-6 – Alimentazione della mandria suddivisa per categorie e riportante la quantità di tutti gli alimenti utilizzati

ALIMENTAZIONE													
Categoria	N°	Alimentazione (kg/d)											Totale Kg/d
		Fieno Medica	Fieno Polifita	Medica Trinciata	Pastone Mais	Int.	Soia Fiocchi	Farina Mais	Nucleo	Soia Farina	Silomais	Melasso	
Vacche Lattazione	285	1	1.2	5.7	7.5	0.7	1.2	1	1.4	2.7	20	0.9	43.3
Vacche Asciutta	40		6.6						1.5	0.7	7		15.8
Manze	170		volontà										

Tutte le informazioni relative all’impianto di biogas sono raccolte in Tabella 3.3-7. In particolare riguardano le caratteristiche costruttive, la razione alimentare giornaliera e l’impostazione del monitoraggio del processo di digestione anaerobica.

Tabella 3.3-7 –Descrizione delle principali caratteristiche costruttive e gestionali dell’impianto di biogas

CARATTERISTICHE IMPIANTO DI BIOGAS					
Data di avvio	Maggio 2011				
Potenza installata	1000kW				
Dimensione digestori e vasche accessorie	Digestori primari F1-F2 24x6m Post-fermentatore F3 26x6m vasca stoccaggio coperta F4 28x6m Prevasca 100m ³				
Dimensione Tramoggia – silos	Tramoggia 100m ³ Biopulper				
Miscelatori Tipo, numero per digestore, tempistiche	4 miscelatori a elica sommersa: 2 fissi+2modulabili in altezza e direzione F1-F3 12 min ogni 30min F4 2 miscelatori				
Alimentazione					
Alimento	Liquame bovino	Letame bovino	Silomais	triticale	Farina mais
Quantità utilizzata	65	6	23	9	1,5
Metodo immissione e tempistica	Ogni h	Ogni h	Ogni h	Ogni h	Ogni h
Gestione dell’impianto					
Dati solo monitorati					
Dati anche registrati	Qualità biogas 52,5% Desolfurazione: biologica + cloruro ferrico, filtri. Concentrazione H ₂ S: 200 ppm temperatura 40°C Produzione elettrica (kWh) – autoconsumo (6%) Quantità Biogas consumato dal cogeneratore (m ³) Livello all’interno dei digestori (m)				
Trattamento del digestato					
Trattamento subito	Separazione solido-liquido				
Utilizzi	Utilizzo agronomico				

3.3.4. Analisi chimiche di riferimento

Su tutti i campioni effettuati sono state eseguite le analisi chimiche di riferimento.

Il contenuto di sostanza secca (SS) e sostanza organica (SO) dei campioni è stato determinato in accordo con la procedura standard APHA (1998). L’azoto totale (N_{tot}) e l’azoto ammoniacale (TAN) sono stati determinati usando le metodologie analitiche previste per i fanghi delle acque reflue (IRSA CNR, 1994). I contenuti di fosforo totale (P) e potassio totale (K) sono stati determinati con il metodo internazionale standardizzato EPA (1996). In breve, 500 mg di campione seccato vengono digeriti con una soluzione concentrata di HNO₃ (1:10, w/v) utilizzando un sistema di recupero dei vapori di digestione. Le soluzioni ottenute si analizzano con lo spettrometro di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS, Varian. Fort Collins, USA).

L’estrazione e la quantificazione degli acidi grassi volatili (AGV) è stata eseguita mediante titolazione (Lahav et al. 2002).

3.4. Risultati

3.4.1. Composizione del Set campionario

Nella Tabella 3.4-1 e Tabella 3.4-2 sono riportati i risultati analitici del set campionario completo Per ogni campione, oltre all’analisi sul tal quale è stata eseguita anche un’analisi sulla frazione liquida ottenuta a

seguito di un filtraggio blando utilizzando un setaccio con maglia di 1mm. Il filtraggio del campione è risultato un passaggio obbligato (come verrà spiegato nel Capitolo 4) per poter sottoporre gli effluenti zootecnici ad analisi con spettroscopia NIR trasferita sul nostro dispositivo prototipale. In questo caso non sono state ripetute le stesse analisi, ma solo quelle ritenute più necessarie: SS e Ntot. Il pH e la EC sono state eseguite comunque vista la rapidità con cui si svolgono, mentre per il TAN e gli AGV questo trattamento (come verrà spiegato nel Capitolo 4) non va a modificare le loro concentrazioni.

Tabella 3.4-1 - Composizione dei campioni tal quali del set campionario completo

	Digestati		Liquami bovini		Liquami suini da ingrasso		Liquami suini ciclo chiuso	
	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo
SS (%)	5.35 (±2.35)	1.59-12.27	7.57 (±2.49)	3.49-14.56	4.19 (±3.70)	0.63-19.09	2.82 (±1.73)	0.36-7.92
SO (%DM)	70.82 (±7.72)	45.54-82.10	81.24 (±4.81)	63.47-89.43	66.95 (±9.09)	43.91-8452	69.30 (±10.10)	47.88-89.01
pH	7.82 (±0.29)	7.10-8.42	7.11 (±0.34)	6.39-7.77	7.57 (±0.46)	6.67-8.80	7.35 (±0.37)	6.65-8.16
EC (mS cm ⁻¹)	19.01 (±9.92)	4.75-52.30	16.57 (±9.90)	5.57-42.00	24.44 (±13.67)	5.34-62.20	17.45 (±9.18)	7.30-59.40
Ntot (mg l ⁻¹)	3.68 (±1.19)	1.86-7.04	3.00 (±0.74)	1.33-4.16	3.69 (±1.67)	0.57-9.27	2.74 (±1.04)	1.23-5.40
TAN (mg l ⁻¹)	2.16 (±0.77)	0.72-4.41	1.41 (±0.37)	0.57-2.13	2.50 (±0.90)	0.36-3.93	1.91 (±0.45)	0.88-2.74
Ptot (mg l ⁻¹)	0.78 (±0.47)	0.24-2.35	0.81 (±0.75)	0.23-3.97	0.98 (±1.11)	0.11-5.87	0.58 (±0.54)	0.10-2.56
Ktot (mg l ⁻¹)	2.88 (±0.97)	1.23-4.95	2.78 (±1.56)	1.03-7.79	2.40 (±1.94)	0.40-10.51	1.57 (±0.82)	0.31-4.49
AGV (mg l ⁻¹)	1084 (±1154)	124-4692	5700 (±3218)	252-12612	4282 (±4043)	107-15234	3266 (±1714)	39-6966
ALK (mg l ⁻¹)	11166 (±3993)	1273-19972	10842 (±2725)	4438-17086	11470 (±3898)	856-19080	8478 (±2640)	4223-13609

Tabella 3.4-2 - Composizione dei campioni filtrati del set campionario completo

	Digestati		Liquami bovini		Liquami suini da ingrasso		Liquami suini ciclo chiuso	
	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo
SS (%)	3.2 (±1.35)	0.63-6.31	4.18 (±1.41)	1.36-6.46	2.57(±2.18)	0.14-10.35	1.59(±0.93)	0.5-3.91
pH	7.84 (±0.32)	7.25-8.61	7.09 (±0.36)	6.22-7.85	7.51 (±0.43)	6.74-8.74	7.26 (±0.35)	6.59-8.12
EC (mS cm ⁻¹)	18.64 (±10.26)	4.08-54.4	16.71 (±10.46)	5.27-41.7	23.91 (±14.22)	5.66-61.00	16.86 (±9.24)	7.15-58.2
Ntot (mg l ⁻¹)	3.46 (±1.12)	1.55-6.45	2.56 (±0.88)	1.11-4.12	3.30 (±1.69)	0.48-9.14	2.39 (±0.82)	1.04-4.57

Sui dati riportati in Tabella 3.4-1 è possibile fare alcune osservazioni. I digestati hanno un contenuto di SO maggiore rispetto ai liquami suini e di poco inferiore dei liquami bovini, perché mediamente la quota aggiuntiva di biomasse negli impianti di biogas, che hanno contenuti di SS e SO molto superiori a quelle degli effluenti, è alta.

I dati analitici riportati sono in linea con altri studi (Martinez-Suller et al. 2008; Scotford 1998; Holm-Nielsen et al. 2011), ma risulta evidente il valore anomalo del contenuto massimo di SS presente nei campioni dei liquami dei suini da ingrasso, che ha spostato verso valori alti e non attendibili, il valore massimo di tutti gli altri parametri.

CAPITOLO 4

Studio delle caratteristiche elettriche e ottiche degli effluenti

In questo capitolo è prevista una fase di studio delle proprietà dei liquami attraverso la comparazione delle loro caratteristiche elettriche e ottiche con quelle fisico-chimiche ottenute attraverso l'analisi di laboratorio.

In particolare, riguardo al prototipo Epd verranno analizzate le correlazioni tra la conduttività elettrica, il pH e la densità con i nutrienti (azoto-fosforo-potassio) e l'effetto della temperatura del liquame sulle misure.

Per il prototipo NIR, la misura mediante letture ottiche nel campo del vicino infrarosso (NIR) deve essere invece completamente sperimentata e sviluppata.

Obiettivo principale delle attività di ricerca riportate in questo capitolo è quello di individuare la configurazione più adatta del sistema di misura, approfondendo le conoscenze sulle relazioni tra misure e caratteristiche dei liquami.

4.1. Correlazioni delle misure chimico-fisiche con le analisi di laboratorio

Scopo delle prove è stato quello di valutare l'affidabilità delle metodiche di misura indiretta da trasferire sul prototipo Epd, testando oltre a strumenti di laboratorio anche strumenti già configurati per un utilizzo in campo.

Per ogni campione prelevato sono state misurate la Conduttività elettrica (Figura 4.1-1 e Figura 4.1-2) e il pH (Figura 4.1-3) compensate con la misura della temperatura, utilizzando oltre a strumenti di laboratorio anche dispositivi vicini a configurazioni da campo e quindi implementabili sul prototipo. Per la misura dell'EC infatti è stato usato anche il Fertimeter, dispositivo sviluppato in passato da PTM con il supporto del Dipartimento di ingegneria Agraria (Provolo et al. 2007), mentre per il pH uno strumento in commercio della Delta-ohm, previsto per un utilizzo in campo. È stata introdotta anche la misura della densità in quanto tale parametro è potenzialmente utilizzabile per la stima del contenuto di sostanza secca e quindi indirettamente del contenuto di azoto totale e fosforo (Zhu et al. 2003). La Densità (Figura 4.1-4) è stata misurata pesando con una bilancia un volume noto, utilizzando un cilindro graduato. Per la densità non esistono strumenti consolidati per essere utilizzati sugli effluenti zootecnici, per questo motivo si è deciso di trasferire tale metodica sul prototipo.

I valori di conduttività elettrica (EC), pH e densità, misurati su ogni campione sono stati messi in relazione con i corrispettivi contenuti di sostanza secca (SS), azoto totale (Ntot), azoto ammoniacale (TAN), fosforo (P) e potassio(K), utilizzando la tecnica statistica della correlazione bivariata.



Figura 4.1-1 Misura della conduttività elettrica con sonda PTM



Figura 4.1-2 Fertimeter - strumento PTM per la misura della conduttività elettrica



Figura 4.1-3 Misura del pH con pHmetro da campo



Figura 4.1-4 Misura della densità pesando un cilindro graduato

Le misure della conduttività elettrica, della densità e del pH sono state messe in relazione con le analisi chimiche eseguite in laboratorio su tutti i campioni disponibili. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti tramite l'analisi statistica della correlazione bivariata. La Tabella 4.1-1, Tabella 4.1-2, Tabella 4.1-3 e Tabella

4.1-4, riportano i risultati suddivisi per liquame di suini a ciclo chiuso, liquame di suini da ingrasso, digestato e liquame bovino.

Dalla Tabella 4.1-1 relativa alle analisi sui liquami dei suini a ciclo chiuso vengono confermate le correlazioni significative emerse in Yang et al. 2006, tra la densità e la SS, mentre tra la conduttività elettrica e l'azoto ammoniacale e il potassio, I correlazioni presenti in Provolo et al. 2007 e Scotford et al. 1998. Inoltre come riportato anche da Scotford et al. 1998; Suresh et al. 2009 la SS è ben correlata con il fosforo totale e l'azoto totale.

Nella Tabella 4.1-2 sono presenti i risultati sui campioni di liquami di suini da ingrasso. La Conduttività elettrica conferma anche se in modo meno marcato la sua correlazione con l'ammoniaca e il potassio. La densità non è ben correlata con la SS rispetto al caso precedente, anche se la correlazione tra densità e azoto totale è migliore.

Tabella 4.1-1 Correlazione bivariata su liquame suino ciclo chiuso

	SS	SO	Densità (campo)	pH	pH (campo)	EC	EC (campo)	N tot	TAN	P tot	K tot
SS	1	,497**	,719*	,065	-,097	,298	,122	,704**	,427*	,853**	,522**
SO		1	,058	,100	-,133	-,088	-,385*	,127	-,199	,382*	-,082
Densità (campo)			1	-,004	,004	,341	,285	,580**	,457*	,664**	,359
pH				1	,660**	-,012	,252	,223	,235	,069	-,033
pH (campo)					1	,032	,455*	,237	,290	,054	,025
EC						1	,538**	,499**	,534**	,038	,766**
EC (campo)							1	,562**	,725**	,257	,464**
N tot								1	,792**	,733**	,528**
TAN									1	,407*	,529**
P tot										1	,297
K tot											1

Correlazione di Pearson **. La correlazione è significativa al livello 0,01. *. La correlazione è significativa al livello 0,05

Tabella 4.1-2 correlazione bivariata su liquame suino ingrasso

	SS	SO	Densità (campo)	pH	pH (campo)	EC	EC (campo)	N tot	TAN	P tot	K tot
SS	1	,624**	,464*	-,336	-,471**	,339	,279	,891**	,548*	,943**	,878**
SO		1	,229	-,333	-,526**	-,059	-,191	,479**	,207	,496**	,354
Densità (campo)			1	,044	,123	,175	,559**	,666**	,710**	,441*	,557**
pH				1	,752**	-,056	,499**	-,133	,062	-,277	-,271
pH (campo)					1	-,154	,594**	-,249	,014	-,387*	-,327
EC						1	,514**	,454*	,499**	,230	,482**
EC (campo)							1	,503**	,641**	,335	,606**
N tot								1	,827**	,835**	,813**
TAN									1	,484**	,595**
P tot										1	,861**
K tot											1

Correlazione di Pearson **. La correlazione è significativa al livello 0,01. *. La correlazione è significativa al livello 0,05

Nel caso dei digestati (Tabella 4.1-3) non si hanno riscontri positivi riguardo alla densità come parametro da utilizzare per la stima indiretta della SS. La conduttività elettrica invece sebbene non raggiungendo i livelli

ottenuti sui liquami suini a ciclo chiuso mantiene una certa significatività. Il pH inoltre è risultato ben correlato con l'ammoniaca.

Per ultimi, i liquami bovini (Tabella 4.1-4) evidenziano la stessa mancanza di correlazione tra la densità e la SS, mentre la conduttività elettrica conferma la sua potenzialità nello stimare il contenuto di ammonica negli effluenti zootecnici.

Tabella 4.1-3 Correlazione bivariata su digestato

	SS	SO	Densità (campo)	pH	pH (campo)	EC	EC (campo)	N tot	TAN	P tot	K tot
SS	1	,543**	,131	,346	,170	,082	,158	,733**	,224	,529**	,745**
SO		1	-,004	,143	-,042	,194	,115	,393*	,054	,053	,195
Densità (campo)			1	,234	,169	,020	-,089	,161	,378	,295	,090
pH				1	,788**	,401*	,287	,534**	,531**	,201	,458**
pH (campo)					1	,260	,399	,586**	,628**	,175	,256
EC						1	,319	,240	,414*	,098	,198
EC (campo)							1	,531**	,503	,178	,096
N tot								1	,754**	,337	,606**
TAN									1	,139	,212
P tot										1	,249
K tot											1

Correlazione di Pearson **. La correlazione è significativa al livello 0,01. * La correlazione è significativa al livello 0,05

Tabella 4.1-4 Correlazione bivariata su liquame bovino

	SS	SO	Densità (campo)	pH	pH (campo)	EC	EC (campo)	N tot	TAN	P tot	K tot
SS	1	,453**	-,276	-,090	-,170	,254	,296	,810**	,557**	,488**	,632**
SO		1	-,137	-,502**	-,571**	,168	-,164	,328	,048	,125	,180
Densità (campo)			1	-,044	,042	-,025	-,167	-,337	-,230	,015	,172
pH				1	,867**	-,136	,342	,005	,231	-,192	,002
pH (campo)					1	-,186	,225	-,186	-,032	-,166	-,049
EC						1	,207	,176	,160	,405*	,271
EC (campo)							1	,621**	,755**	,133	,494**
N tot								1	,834**	,316	,588**
TAN									1	,264	,559**
P tot										1	,792**
K tot											1

Correlazione di Pearson **. La correlazione è significativa al livello 0,01. * La correlazione è significativa al livello 0,05

4.2. La spettroscopia NIR nell'analisi degli effluenti zootecnici e digestati

I vantaggi della spettroscopia NIR sono numerosi e supportati dalla sua diffusione. La Spettroscopia nel vicino infrarosso è in grado di fornire stime di concentrazione per più componenti in pochi minuti una volta che le calibrazioni sono state sviluppate per i componenti di interesse (Reeves e Van Kessel 2000). L'obiettivo di molti autori, che hanno applicato la spettroscopia NIR per l'analisi di effluenti zootecnici o digestati, è stato quello di prevedere il contenuto di determinati analiti, dimostrando la possibilità di bypassare la normale prassi delle analisi chimiche. Per questa tipologia di substrati sono stati ottenuti modelli predittivi significativi per la sostanza secca (SS), azoto totale (Ntot), azoto ammoniacale (TAN) e

acidi grassi volatili (AGV) (Ye et al. 2005; Millmier et al. 2000; Reeves e Van Kessel 2000; Reeves 2001; Krapf et al. 2011; Xing et al. 2008).

L'analisi spettrale degli effluenti zootecnici può essere eseguita in riflettanza, transflettanza o trasmittanza. In modalità riflettanza una frazione della luce viene riflessa dalla superficie del campione verso il rivelatore ottico. In modalità transflettanza il segnale catturato dal rivelatore è comprensivo di due parti: una parte della luce incidente attraversa il campione e poi torna verso il rivelatore; una seconda parte viene riflessa dalla superficie del campione. Per campioni liquidi con poche particelle la trasmissione della luce dovrebbe essere la modalità di riferimento anche se l'utilizzo della transflettanza può comunque essere appropriato (Chen et al. 2013).

Attualmente non esiste una metodologia standard per l'analisi NIR di effluenti di allevamento e digestati. Nel caso di SS, Ntot e TAN (Tabella 4.2-1), alcuni autori hanno utilizzato i campioni grezzi di liquami bovini e liquami suini, scansionati in riflettanza all'interno di un sacchetto di polietilene a temperatura controllata (Reeves e Van Kessel 2000; Ye et al. 2005; Millmier et al. 2000). Anche se le temperature sono state mantenute sotto controllo durante la scansione, Millmier et al. (2000) hanno effettuato letture su campioni mantenuti tra 23 e 27°C, Ye et al. 2005 a temperatura ambiente e Reeves e Van Kessel a 4°C. In queste opere sono stati ottenuti modelli con r^2 tra 0.79 e 0.92.

Campioni tal quali di liquami suini sono stati analizzati anche in trasflettanza, all'interno di una cuvetta mantenuta a 4°C (Malley et al. 2002) o con fibra ottica (Saeys et al. 2005). I risultati ottenuti su SS e Ntot hanno confermato i risultati dei lavori sopracitati, mentre per il TAN sono emersi risultati peggiori.

Invece, Sorensen et al. 2007 hanno utilizzato campioni omogeneizzati di liquame bovino e suino per la determinazione di SS, Ntot e TAN. I campioni sono stati letti in riflettanza all'interno di un sacchetto di polietilene. I modelli sembrano essere leggermente migliori, rispetto a quelli ottenuti su campioni grezzi, con r^2 tra 0.92 e 0.97.

I modelli realizzati per la predizione di altri nutrienti come fosforo e potassio, non sono sempre in accordo tra di loro. In alcuni studi sembra che sia possibile prevederne il loro contenuto (Ye et al. 2005; Malley et al 2002), al contrario Xing et al. 2008 e Saeys et al. 2005 affermano che il fosforo totale potrebbe essere determinato in alcuni casi, mentre Millmier et al. 2000, Reeves e Van Kessel (2000) e Reeves (2001) hanno affermato che la spettroscopia NIR non è in grado di predirli. Tali discrepanze potrebbero essere spiegate dal fatto che la spettroscopia NIR può fornire previsioni indirette per il fosforo (Chen et al. 2009) e potassio (Reeves 2001) dovute alla inter-correlazione con la sostanza organica.

Tabella 4.2-1 – Rassegna dei lavori relativi all'applicazione della spettroscopia NIR per la caratterizzazione degli effluenti zootecnici

Autori	Effluente	Indice	SS	TAN	Ntot
Reeves and van Kessel (2000)	bovino	r^2	0.89	0.94	0.91
		RPD	3.11	3.9	3.4
Millmier et al. (2000)	suino	r^2	0.85	0.62	0.81
		RPD	/	/	/
Malley et al. (2002)	suino	r^2	0.94	0.79	0.78
		RPD	4.11	2.2	2.1
Saeys et al. (2005)	suino	r^2	0.75	0.77	0.89
		RPD	1.99	2.1	3
Ye et al. (2005)	suino	r^2	0.92	0.91	0.91
		RPD	4.8	4.52	4.58
Sorensen et al. (2007)	suino e bovino	r^2	0.97	0.92	0.94
		RPD	6.2	3.8	4.2

Il contenuto di AGV è solitamente misurato per il digestato, ma potrebbe essere interessante da misurare anche per gli effluenti zootecnici in quanto comunemente usati per l'alimentazione degli impianti di biogas. Diversi studi (Tabella 4.2-2) hanno mostrato una soddisfacente applicazione della spettroscopia NIR per predire il contenuto di AGV in campioni di digestato in diversi contesti sperimentali (Hansson et al. 2003; Lomborg et al. 2009 ; Nordberg et al. 2000; Krapf et al. 2011; Holm-Nielsen et al. 2007 e 2011). Jacobi et al. (2009) e Holm-Nielsen et al. (2007 e 2011) hanno riportato modelli di PLS significativi per gli AGV totali, acido acetico e propionico su campioni omogeneizzati scansionati in trasflettanza.

Nordberg et al. (2000) sono riusciti a stimare sia la concentrazione di acido acetico e propionico in substrati organici durante la digestione anaerobica a 37°C, utilizzando una fibra ottica; mentre Hansson et al. (2003) solo la concentrazione di acido propionico. Al contrario Krapf et al. (2011) utilizzando campioni tal quali di digestato scansionati in riflettanza a 35-40°C, riescono a prevedere il contenuto totale di AGV ottenendo modelli con r^2 tra 0.92 e 0.94, ma per l'acido acetico e propionico non sono riusciti a produrre modelli accurati.

Tabella 4.2-2 - Rassegna dei lavori relativi all'applicazione della spettroscopia NIR per la caratterizzazione dei digestati

Autori	Effluente	Indice	AGV
Jacobi et al. (2009)	digestato	r^2	0.94
		RPD	4.11
Holm-Nielsen et al. (2007)	digestato	r^2	0.84
		RPD	4.3
Lomborg et al. (2009)	digestato	r^2	0.9
		RPD	3.3
Krapf et al. (2011)	digestato	r^2	0.92-0.94
		RPD	2.8-3.6

4.3. Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche

Scopo delle prove è stato quello di valutare diverse condizioni analitiche al fine di individuare quella in grado di fornire i modelli predittivi migliori e allo stesso tempo facilmente esportabili in una configurazione da campo. Il problema si manifesta in quanto i prototipi sono strumenti semplificati e quindi meno robusti dal punto di vista analitico, di quelli da banco, ma soprattutto sono utilizzati in contesti operativi molto più critici di un laboratorio. In particolare abbiamo verificato quanto la scansione NIR possa essere condizionata dallo stato fisico del campione.

Per questa prova è stata utilizzata solo una parte del set campionario complessivo., e in particolare 36 campioni (12 liquami bovini, 12 liquami suini e 12 digestati), considerando tale numero di campioni sufficiente per la presente valutazione (Alomar et al 2003; McClure et al 2002). Campioni freschi da 5 litri sono stati prelevati dalle fosse in testa alle stalle, nel caso dei liquami bovini e suini, mentre il digestato è stato raccolto direttamente dal digestore.

Il disegno sperimentale impostato prevede 3 pretrattamenti fisici, 3 temperature a cui mantenere il campione durante la scansione NIR e 2 sonde di lettura. Ogni campione è stato dunque suddiviso in tre sottocampioni. Il primo sotto-campione non è stato trattato (tal quale), il secondo è stato omogeneizzato (50-100µm) con un omogeneizzatore (Ultra Turrax IKA® T18™) e il terzo è stato filtrato con filtro di maglia 1mm. I campioni tal quali e i filtrati sono stati preparati in duplicato, tenendone uno per l'analisi spettrale e uno per l'analisi chimica. I campioni sono stati conservati a +4 ° C prima di essere analizzati.

Le analisi NIR sono state eseguite in contemporanea con la analisi di riferimento. Ogni campione è stato trattato nel seguente modo:

- a. Suddivisione in 3 sotto-campioni trattati come segue: 1 tal quale, 1 omogeneizzato, 1 filtrato.
- b. Esecuzione letture NIR a 3 temperature: 10-25-30°C.
- c. Esecuzione letture NIR con 2 sonde di lettura: modulo con piastra petri e sonda a fibra ottica.
- d. Ripetizione in triplo di ogni lettura NIR.

Totale letture NIR per campione risultano quindi: **3** sottocampioni X **3** temperature X **2** prove X **3** ripetizioni= **54**.

Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando lo spettrofotometro FT-NIR Buchi Flex-N-500, che copre un campo spettrale tra 1000-2500 nm. In questo lavoro lo strumento è stato impostato per eseguire letture con una risoluzione di 2 nm e 32 scansioni per spettro.

L'analisi spettrale è stata eseguita utilizzando il software CAMO Unscrambler 9.7. Inizialmente è stata impostata un'analisi delle componenti principali (PCA) utile per valutare la presenza di fattori predominanti. Successivamente è stata eseguita la regressione dei minimi quadrati parziali (PLS) impostando le variabili categoriali (tipologia di effluente, sonda utilizzata per la scansione, pretrattamento del campioni, temperatura del campione durante la scansione) per correlare gli spettri con il contenuto di SS, azoto totale, ammoniacale e AGV. La PLS è stata valutata in cross-validazione con impostazione *leave-one-out* utilizzando il test di incertezza e considerando 20 variabili latenti. È stata sviluppata una PLS per prevedere il contenuto di ciascun analita in ogni tipologia di effluente (Millmier et al 2000; Ye et al 2005). La PLS è stata effettuata dividendo gli spettri in sottogruppi in base ai pre-trattamenti (tal quale, omogeneizzato, filtrato), alle sonde (fibra ottica e piastra petri). Nel piano sperimentale definito, è stata individuata la condizione sperimentale in grado di predire il contenuto di sostanza secca (SS), azoto totale (N_{tot}), azoto ammoniacale (TAN) e acidi grassi volatili (AGV). L' r^2 , l'RMSECV (Root Mean Square Error in Cross-Validazione) e l'RPD (rapporto di errore standard di prestazioni per la deviazione standard) sono stati considerati al fine di valutare i modelli PLS (Williams 2001). Contrariamente alla prassi abituale, in questo lavoro non sono state applicate tecniche di pre-processing per gli spettri. Il motivo è giustificato dal nostro obiettivo, vale a dire valutare gli effetti di differenti set sperimentali, piuttosto che sviluppare una calibrazione robusta su ciascun nutriente. L'assenza di pre-processing ha permesso di confrontare diverse condizioni sperimentali.

Successivamente all'elaborazione dei modelli si è cercato di capire se e quanto il trattamento di filtrazione potesse incidere sulla composizione dei campioni filtrati, rispetto ai corrispettivi tal quali. Al contrario dell'omogeneizzazione in cui la composizione del campione non cambia ma solo modificata nella dimensione delle particelle, la filtrazione rimuove parte del contenuto, soprattutto SS ma anche una piccola parte dei nutrienti come riportato da Meyer et al. 2007.

Per capire l'influenza del trattamento di filtrazione, è stato impostato un confronto utilizzando un'Anova per campioni appaiati. Questa tecnica permette di confrontare campioni non indipendenti, come lo sono i due set campionari, tal quali e filtrati. Infatti i filtrati derivano dal trattamento dei tal quali.

La composizione dei campioni utilizzati per queste prove è riportato nella Tabella 4.3-1 e Tabella 4.3-2. Le analisi chimico-fisiche sono state eseguite solo sui campioni tal quali e sui filtrati, non sugli omogeneizzati perché considerati di composizione uguale ai rispettivi tal quali.

Tabella 4.3-1 - Composizione dei campioni tal quali

Tal quale	Digestato		Liquame Bovino		Liquame Suino	
	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo
SS (%)	5.79 (±1.70)	3.43 – 8.62	9.01 (±1.67)	6.34 – 11.24	4.90 (±4.87)	1.41 – 19.09
SO (%SS)	74.50 (±4.84)	63.56 – 82.10	83.43 (±2.11)	78.94 – 86.09	69.91 (±11.88)	43.91 – 84.52
pH	7.86 (±0.32)	7.10 – 8.42	7.03 (±0.28)	6.39 – 7.50	7.40 (±0.41)	6.67 – 8.02
EC (mS cm ⁻¹)	23.94 (±13.06)	10.26 – 52.30	27.49 (±9.70)	7.40 – 42.00	37.46 (±17.43)	6.98 – 62.20
Ntot (g l ⁻¹)	3.93 (±0.96)	2.53 – 5.54	3.31 (±0.54)	2.52 – 4.13	3.82 (±2.11)	1.28 – 9.27
TAN (g l ⁻¹)	2.22 (±0.88)	0.72 – 4.41	1.53 (±0.30)	1.15 – 2.13	2.24 (±0.96)	0.39 – 3.59
Ptot (g l ⁻¹)	0.84 (±0.49)	0.24 – 1.73	1.32 (±1.10)	0.50 – 3.97	1.07 (±1.53)	0.29 – 5.87
Ktot (g l ⁻¹)	2.76 (±0.94)	1.23 – 4.79	3.41 (±1.89)	1.59 – 7.79	2.93 (±2.76)	0.27 – 10.51
AGV (mg l ⁻¹)	1186 (±1295)	213 – 4692	7762 (±2476)	2977 – 12466	4451 (±4406)	469 – 15234
ALK (mg l ⁻¹)	12723 (±3282)	7478 – 19244	12022 (±2057)	9743 – 17086	10746 (±4277)	3046–19080

Tabella 4.3-2 - Composizione dei campioni filtrati

Filtrati	Digestato		Liquame Bovino		Liquame Suino	
	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo	Media (Dev.St.)	Intervallo
SS (%)	3.61 (±0.80)	2.49 – 4.68	5.24 (±0.94)	3.69 – 6.45	2.94 (±2.71)	0.53 – 10.35
SO (%SS)	69.10 (±4.29)	62.56 – 76.84	75.01 (±3.30)	68.72 – 80.48	64.03 (±7.46)	48.26 – 76.85
pH	7.92 (±0.29)	7.25 – 8.42	7.16 (±0.24)	6.86 – 7.53	7.43 (±0.38)	6.74 – 7.88
EC (mS cm ⁻¹)	24.43 (±13.06)	12.36 – 54.40	28.16 (±10.42)	6.10 – 41.70	37.51 (±17.89)	6.12 – 61.00
Ntot (g l ⁻¹)	3.74 (±0.94)	2.18 – 5.33	3.16 (±0.65)	2.17 – 4.12	3.64 (±2.16)	1.22 – 9.14
TAN (g l ⁻¹)	2.21 (±0.84)	0.84 – 4.20	1.56 (±0.28)	1.26 – 2.19	2.23 (±1.05)	0.36 – 4.10
Ptot (g l ⁻¹)	0.55 (±0.35)	0.19 – 1.33	0.74 (±0.47)	0.15 – 1.77	0.64 (±0.77)	0.19 – 2.91
Ktot (g l ⁻¹)	2.05 (±0.82)	1.10 – 3.87	2.43 (±0.64)	1.68 – 3.79	1.72 (±0.95)	0.23 – 3.54
AGV (mg l ⁻¹)	1399 (±1495)	157– 5155	7887 (±1890)	3727 – 10416	4482 (±4622)	155 – 15386
ALK (mg l ⁻¹)	12746 (±2958)	7083 – 17486	12655 (±1894)	9128 – 15280	10999 (±5212)	1261 – 20965

Nella Figura 4.3-1 è riportato un esempio degli spettri che si ottengono con lo spettrofotometro Buchi NIR-Flex 500. Sul dataset comprendente gli spettri con le relative analisi chimiche, sono state impostate le analisi statistiche multivariate.

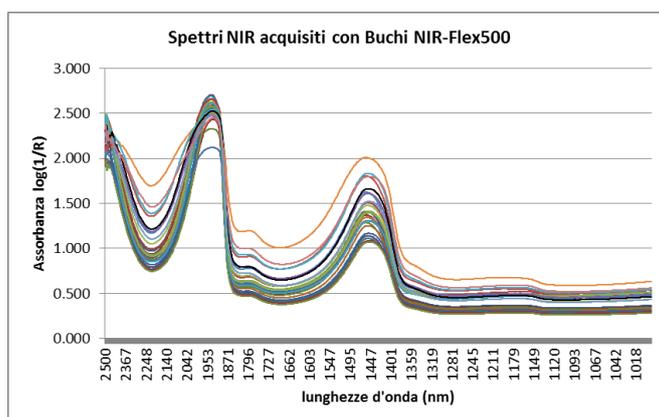


Figura 4.3-1 Esempio di spettri NIR ottenuti con strumento da laboratorio Buchi NIRFlex-500

Al fine di esplorare gli effetti dei trattamenti del campione, delle sonde e delle diverse temperature testate è stata eseguita un'analisi delle componenti principali (PCA).

Generalmente non sono emerse particolari evidenze per quanto concerne gli spettri appartenenti a differenti trattamenti. Infatti per quanto riguarda i liquami suini e i digestati non emergono particolari trend dalla PCA, mentre nello score plot (Figura 4.3-2) dei liquami bovini, la PC1 evidenzia un trend moderato che differenzia i campioni in base al trattamento. Allo stesso tempo, si può affermare che per le

diverse sonde utilizzate e per le diverse temperature, la PCA non riesce a distinguere alcun raggruppamento.

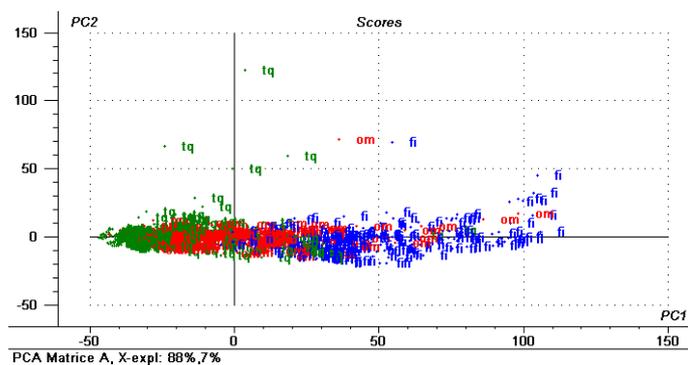


Figura 4.3-2. Valori di scores degli spettri di liquame bovino tal quali, filtrati e omogeneizzati

Successivamente sono stati realizzati i modelli PLS considerando le diverse condizioni sperimentali e le diverse tipologie di effluente. I principali risultati sono riportati in Tabella 4.3-3.

Liquami. Nel complesso, i modelli ottenuti sui liquami suini mostrano una migliore accuratezza, come riportato anche da Ye et al. (2005), rispetto a quelli relativi al liquame bovino, fornendo modelli attendibili (tipicamente con $r^2 > 0.9$ e $RPD > 3$) per tutti gli analiti e condizioni sperimentali. Per i liquami bovini ma anche per i digestati non è sempre stato possibile definire correlazioni tra gli spettri NIR con i parametri analitici. In generale, i valori di RPD e r^2 dei modelli ottenuti sui liquami bovini sono stati più bassi e gli RMSECV più alti rispetto a liquami suini e digestati. È possibile che le analisi condotte sui liquami bovini siano state influenzate negativamente dalla presenza di fibre vegetali e parti grossolane, di cui è ricco questo tipo di effluente, che hanno ostacolato il cammino ottico della luce durante la misura.

Trattamento dei campioni. Il tipo di trattamento del campione ha influenzato la robustezza dei modelli su liquami bovini e digestati, mentre non ha avuto grande effetto sui liquami suini probabilmente perché questo substrato è caratterizzato da contenuti di sostanza secca inferiori e da particelle di piccole dimensioni (non sono presenti fibre come nelle altre due tipologie di effluente).

Per quanto riguarda i campioni filtrati, per i liquami bovini sono stati ottenuti modelli robusti per la predizione di SS, TAN, e AGV ($r^2 > 0.91$ e $RPD > 3.41$), mentre le regressioni sull'Ntot sono risultate meno affidabili ($RPD < 2.42$). Sebbene i livelli di Ntot siano simili in tutti gli effluenti in esame, come riportato nella Tabella 4.3-1 e Tabella 4.3-2, l'accuratezza dei modelli PLS differisce probabilmente a causa della variabilità delle tre serie di dati: i liquami suini mostrano una variabilità maggiore data da valori elevati di deviazione standard mentre quelli bovini hanno un valore molto basso. Inoltre, i liquami bovini rispetto a quelli suini e ai digestati sono caratterizzati da una minore omogeneità del campione.

Nei campioni filtrati dei liquami suini, è stata rilevata una elevata correlazione tra gli spettri e gli analiti, anche con $r^2 = 0.98$ e $RPD = 6.67$ per la predizione degli AGV. Risultati simili sono stati ottenuti per i campioni di digestato con l'eccezione degli AGV, che erano presenti in piccole quantità. In questo studio, i modelli sul digestato non hanno ottenuto i risultati positivi ottenuti da altri autori (Holm-Nielsen et al 2007-2011; Lomborg et al 2009; Jacobi et al 2009; Krapf et al 2011) probabilmente perché il set campionario disponibile aveva una variabilità limitata.

Le predizioni su SS, Ntot, TAN e AGV ottenute sui campioni omogeneizzati sono leggermente meno efficaci di quelle sui filtrati. In alcuni casi però, la capacità predittiva dei campioni omogeneizzati è migliore degli altri trattamenti, si veda ad esempio il caso dell'Ntot per i liquami bovini o della SS per i liquami suini in linea con i risultati di Ye et al. (2005).

I risultati ottenuti sui campioni tal quali hanno mostrato prestazioni poco robuste rispetto agli altri trattamenti. Anche se la previsione di Ntot e TAN nei liquami bovini è stata affidabile.

Sonde. La scelta di impiegare la fibra ottica anziché la piastra petri può influenzare notevolmente l'affidabilità delle stime. In generale, per tutti gli effluenti e per ogni tipo di trattamento del campione, l'acquisizione spettrale attraverso la petri è stato più accurato rispetto alla fibra ottica. Tuttavia i risultati ottenuti con le due sonde per la SS, l'Ntot e il TAN sui liquami suini sono comparabili.

Temperatura. Non è stato riscontrato alcun effetto della temperatura nell'intervallo riportato (10-25-35°C), poiché i modelli costruiti a hanno fornito risultati molto simili in termini di r^2 , RMSECV, RPD (dati non riportati).

Tabella 4.3-3 Risultati dei modelli PLS

Liquame Bovino	Ntot			TAN			AGV			SS		
	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (mg/l)	RPD	R2	RMSECV (%)	RPD
Filtrato (F.O.)	0.79	0.29	2.26	0.91	0.08	3.55	0.91	553.6	3.41	0.87	0.33	2.85
Filtrato (P)	0.81	0.27	2.42	0.91	0.08	3.55	0.91	552.3	3.42	0.92	0.25	3.76
Tal quale (F.O.)	0.54	0.35	1.54	0.49	0.21	1.43	0.17	2263.7	1.09	0.11	1.52	1.10
Tal quale (P)	0.89	0.17	3.18	0.91	0.09	3.33	0.8	1674.1	1.48	0.75	0.8	2.09
Omogeneizzato (F.O.)	0.8	0.22	2.46	0.75	0.14	2.14	0.55	1674.4	1.48	0.32	1.19	1.40
Omogeneizzato (P)	0.91	0.15	3.60	0.87	0.11	2.73	0.9	807.8	3.06	0.6	0.92	1.81

Liquame Suino	Ntot			TAN			AGV			SS		
	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (mg/l)	RPD	R2	RMSECV (%)	RPD
Filtrato (F.O.)	0.94	0.50	4.31	0.95	0.22	4.78	0.95	1025.0	4.51	0.88	0.89	3.05
Filtrato (P)	0.94	0.51	4.27	0.95	0.23	4.57	0.98	693.0	6.67	0.88	0.89	3.05
Tal quale (F.O.)	0.89	0.69	3.06	0.9	0.28	3.41	0.77	2140.5	2.06	0.87	1.76	2.77
Tal quale (P)	0.92	0.59	3.58	0.83	0.36	2.66	0.96	912.8	4.83	0.95	1.03	4.73
Omogeneizzato (F.O.)	0.92	0.63	3.35	0.92	0.26	3.68	0.94	1107.0	3.98	0.9	1.58	3.08
Omogeneizzato (P)	0.92	0.60	3.52	0.95	0.21	4.55	0.97	1023.0	4.31	0.96	0.87	5.60

Digestato	Ntot			TAN			AGV			SS		
	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (g/l)	RPD	R2	RMSECV (mg/l)	RPD	R2	RMSECV (%)	RPD
Filtrato (F.O.)	0.92	0.26	3.60	0.96	0.17	4.93	0.8	649.9	2.30	0.86	0.29	2.74
Filtrato (P)	0.97	0.16	5.85	0.98	0.12	6.99	0.86	535.4	2.79	0.92	0.22	3.61
Tal quale (F.O.)	0.42	0.71	1.36	0.84	0.34	2.60	0.03	1231.9	1.05	0.54	1.12	1.52
Tal quale (P)	0.78	0.43	2.24	0.89	0.28	3.16	0.66	726.9	1.78	0.67	0.94	1.81
Omogeneizzato (F.O.)	0.89	0.32	3.01	0.92	0.24	3.68	0.3	1046.2	1.24	0.88	0.58	2.93
Omogeneizzato (P)	0.93	0.25	3.85	0.97	0.14	6.31	0.78	592.7	2.18	0.93	0.47	3.62

L'acquisizione spettrale tramite piastra petri è stata più accurata rispetto alla fibra ottica, mentre il miglior trattamento del campione è chiaramente rappresentato dalla filtrazione. Con questo trattamento si è notata una grande differenza tra le sonde, fibra ottica e piastra petri. Il trattamento di omogeneizzazione tende a migliorare i risultati rispetto ai modelli sviluppati sui campioni tal quali, ma comunque non quanto il trattamento di filtrazione e per di più la sua trasferibilità in dispositivi da campo è molto più problematica.

Da questi risultati emerge chiaramente che per le analisi spettrali con i prototipi sarà necessario utilizzare campioni filtrati. Prima di confermare definitivamente questa scelta si è appurata l'influenza di questo trattamento sulla composizione del campione. L'esecuzione di un'Anova per campioni appaiati ha consentito di verificare che per tutti i parametri tranne che per la SS ($p < 0.01$) dei liquami bovini e digestati, i valori misurati nei campioni filtrati non hanno differenze statisticamente significative rispetto ai valori misurati sui rispettivi campioni tal quali (Tabella 4.3-4). Risultati comparabili sono riportati anche da Meyer et al. 2007 su campioni di liquami bovini.

Tabella 4.3-4 - Risultati dell'Anova per campioni appaiati svolta per individuare differenze di concentrazione di SS, Ntot, TAN, AGV, pH e EC, tra campioni tal quali e filtrati

	liquame bovino			Liquame suino			Digestato		
	media tq	media fi	P-value	media tq	media fi	P-value	media tq	media fi	P-value
SS (%)	9.01	5.24	<0.01	4.90	2.94	0.2549	5.79	3.61	<0.01
Ntot (g l-1)	3.31	3.16	0.5679	3.82	3.64	0.8492	3.93	3.74	0.6397
TAN(g l-1)	1.53	1.56	0.7823	2.24	2.23	0.9796	2.22	2.21	0.9895
AGV(mg l-1)	7762	7887	0.894	4451	4482	0.987	1186	1399	0.7177
pH	7.03	7.16	0.2267	7.40	7.43	0.822	7.86	7.92	0.6325
EC (mS cm-1)	27.49	28.16	0.8723	37.46	37.51	0.9944	23.94	24.43	0.9274

4.4. Selezione delle bande tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV

Uno dei passaggi fondamentali per la semplificazione di uno spettrofotometro NIR riguarda l'ampiezza spettrale da coprire per le misure. A tal proposito il lavoro è stato indirizzato verso la selezione di quelle lunghezze d'onda dello spettro (1100-2500nm) che fossero maggiormente significative nella predizione del contenuto di sostanza secca (SS), azoto totale (Ntot), azoto ammoniacale (TAN) e acidi grassi volatili (AGV). Per questa prova è stato utilizzato l'intero set campionario riportato nella Tabella 3.4-1 e Tabella 3.4-2. In seguito ai risultati ottenuti nelle prove precedenti è stato possibile ridurre il disegno sperimentale al seguente:

- Suddivisione del campione in 2 sotto-campioni trattati come segue: 1 tal quale, 1 filtrato.
- Esecuzione letture NIR ad una sola temperatura: 25°C.
- Esecuzione letture NIR con due sonde di lettura: modulo con piastra petri e sonda a fibra ottica.
- Ripetizione in triplo di ogni lettura NIR.

Totale letture NIR per campione: 2 sottocampioni X 1 temperatura X 2 sonde X 3 ripetizioni= 12.

Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando lo spettrofotometro FT-NIR Buchi Flex-N-500, che copre un campo spettrale tra 1000-2500 nm. In questo lavoro lo strumento è stato impostato per eseguire letture con una risoluzione di 2 nm e 32 scansioni per spettro.

L'analisi spettrale è stata eseguita utilizzando il software CAMO Unscrambler 9.7. Partendo dal dataset, comprendente sia le letture NIR che le analisi di riferimento di ogni campione, sono state realizzate 4 matrici di dati in base alla tipologia di effluente(liquame bovino, liquame suino ingrasso, liquame suino ciclo chiuso e digestato). Ogni matrice di dati è stata sottoposta a 3 differenti pre-processing degli spettri: Smoothing (media mobile 11); Smoothing (media mobile 11) e derivata prima (gap size 9); Smoothing (media mobile 11) e derivata seconda (gap size 9). Su ogni matrice di dati è stata impostata una serie di PLS cicliche con lo scopo di eliminare dallo spettro le bande caratterizzate da un basso coefficiente di regressione per la predizione di un determinato analita. A partire dal primo modello PLS sviluppato, sono state eliminate le bande poco significative, ottenendo, dopo l'esecuzione di 2-3-4 PLS a seconda dei casi, il modello finale. I modelli su cui individuare gli intervalli di banda sono stati scelti basandosi sull'osservazione dei valori di r^2 e RMSECV e sulla quantità di lunghezze d'onda presenti negli spettri utilizzati per il calcolo dei modelli. Se ad esempio i valori di r^2 e RMSECV di due modelli PLS, erano simili si scartava il modello costruito con un numero maggiore di lunghezze d'onda. Ciò significa che per la costruzione del modello non sono state eliminate parti importanti dello spettro. In questo modo si è potuto individuare una serie di intervalli di bande residui, all'interno dei quali sono state scelte singole lunghezza d'onda tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV.

Infine su ognuna delle 12 matrici (4 effluenti zootecnici x 3 pre-processing) è stata eseguita una MLR (multiple linear regression) utilizzando soltanto i campioni filtrati analizzati con petri. L'MLR è una tecnica statistica che permette di spiegare una relazione funzionale tra più variabili indipendenti (lunghezze d'onda selezionate) e una variabile dipendente (analita). Infine è stata impostata un'analisi della varianza per identificare tramite il p-value, le lunghezze d'onda più significative per la predizione degli analiti di nostro interesse.

Con queste prove è stato possibile individuare le lunghezze d'onda caratteristiche per SS, Ntot, TAN e AGV. Non sono state individuate bande significative per il fosforo, ma questo era atteso in quanto molti autori riportano in letteratura difficoltà predittive con la spettroscopia NIR.

In base a quanto è emerso dalle prove "Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche", per la selezione delle bande sono stati utilizzati solamente i campioni filtrati letti con la piastra petri. Il pre-processing che ha fornito i risultati migliori è stato l'accoppiamento tra smoothing (media mobile 11) e derivata prima (gap size 9).

I modelli finali ottenuti con le PLS cicliche ha permesso di ottenere i grafici mostrati nella Figura 4.4-1 e Figura 4.4-2, in cui sono riportati i coefficienti di regressione dei modelli di PLS. In corrispondenza di ogni lunghezza d'onda c'è una barra che quanto più è alta tanto più la lunghezza d'onda corrispondente incide per la costruzione del modello. Dove non ci sono barre significa che le lunghezze d'onda corrispondenti non sono servite per la realizzazione del modello.



Figura 4.4-1 Grafico riportante i coefficienti di regressione per l'individuazione delle lunghezze d'onda associate a AGV in liquame bovino

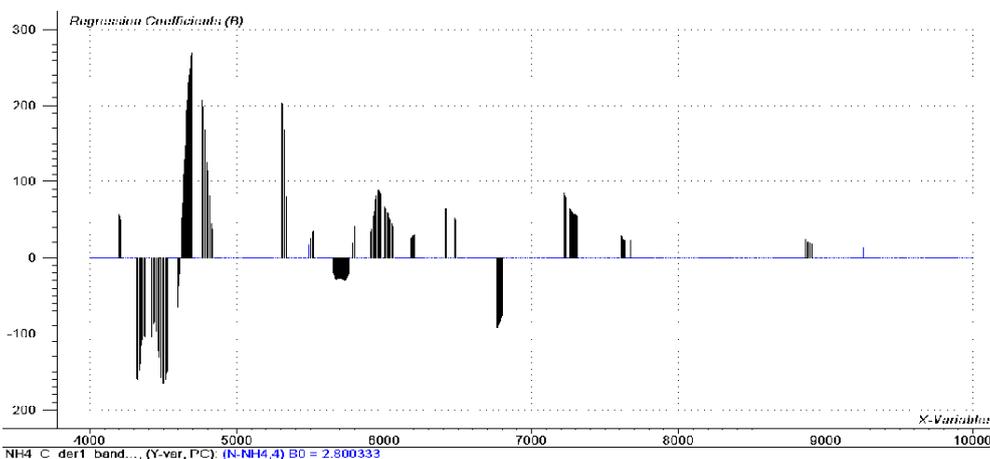


Figura 4.4-2 Grafico riportante i coefficienti di regressione per l'individuazione delle lunghezze d'onda associate a TAN in liquame suino

Interpolando i risultati ottenuti per ogni effluente (suino, bovino, digestato), all'interno delle bande individuate come potenzialmente significative, sono state individuate 16 lunghezze d'onda da impiegare sul prototipo NIR. Questo passaggio ha dovuto tenere conto che non sono disponibili con molta facilità filtri passabanda per tutte le lunghezze d'onda, ma sono relativamente standardizzati e quindi si è cercato un compromesso tra le nostre esigenze e quindi le bande individuate e i filtri passabanda presenti sul mercato (Tabella 4.4-1). Tra i 16 filtri sono stati inseriti i 2 caratteristici dell'acqua (1450 e 1940nm) in quanto tale elemento ha una grande influenza nelle misure nel vicino infrarosso ed è una componente fondamentale degli effluenti zootecnici.

Tabella 4.4-1 Lunghezze d'onda caratteristiche del contenuto di AGV, Ntot, TAN e SS

N°	λ (nm)	λ (cm ⁻¹)	Componente			
1	2348	4260	AGV			
2	2336	4280	AGV			
3	2310	4328	AGV			
4	2270	4404	AGV		TAN	SS
5	2230	4484			TAN	SS
6	2208	4528		Ntot	TAN	
7	2190	4566			TAN	
8	2139	4676		Ntot	TAN	
9	2100	4762			TAN	
10	1940	5156				Acqua
11	1778	5624	AGV			
12	1759	5684	AGV			
13	1734	5768	AGV			SS
14	1722	5808	AGV			SS
15	1680	5952	AGV	Ntot	TAN	SS
16	1450	6896				Acqua

Dopo aver individuato il gruppo di filtri passabanda più significativi per la predizione degli analiti, è stata impostata una valutazione sulla loro reale capacità predittiva tramite l'esecuzione di una MLR (multiple linear regression).

L'MLR è stata eseguita sui campioni filtrati analizzati con la petri, tenendo conto che, in base ai risultati forniti dalle prove descritte nel paragrafo 4.3 "Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche", tale condizione sperimentale produce i modelli più significativi e trasferibili sul prototipo NIR. La composizione del set campionario utilizzato per lo sviluppo dei modelli è riportato –in Tabella 3.4-2 e corrisponde alla totalità dei campioni prelevati.

Il pre-processing che ha fornito le maggiori garanzie è l'accoppiamento dello smoothing (media mobile 11) e derivata prima (gap size 9).

L'MLR è stata impostata con 18 variabili indipendenti: 18 bande corrispondenti ai 16 filtri passabanda selezionati, tenendo conto che per 2 filtri passabanda non c'era la rispettiva lunghezza d'onda negli spettri; 1 variabile dipendente: a rotazione uno dei componenti di interesse: sostanza secca (SS), azoto totale (Ntot), azoto ammoniacale (TAN) e acidi grassi volatili (AGV). L'esecuzione dell'Anova ha permesso di identificare tramite il p-value, le bande più significative per le predizioni (Tabella 4.4-2).

Tabella 4.4-2 Risultati della MLR per l'individuazione delle bande spettrali sull'intero dataset

AGV		Ntot		TAN		SS	
lambda cm ⁻¹	lambda nm						
4328	2310	4484	2230	4328	2310	4676	2139
4528	2208	4564	2190	4404	2270	6896	1450
5808	1722	4676	2139	4564	2190		
5952	1680	4760	2100	4676	2139		
		5952	1680	5952	1680		

4.5. Prove di conservazione dei campioni

Una prassi consolidata nei laboratori di analisi prevede un passaggio di congelamento del campione da analizzare, dal momento del prelievo in azienda a quello di analisi. Questa procedura non è, per evidenti motivi, trasferibile su un prototipo da campo. In letteratura non sono presenti studi che affrontano in maniera specifica l'influenza del congelamento su questa tipologia di materiali. Si è cercato quindi di individuare la possibile comparsa di variazioni analitiche e spettrali del campione, derivanti dal trattamento di congelamento a -18°C, ponendosi la domanda se la capacità di stima degli analiti si conservasse applicando un trattamento di congelamento sui campioni freschi.

Il set campionario utilizzato nelle prove descritte nel paragrafo 4.3 "Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche", dopo le analisi chimico-fisiche e NIR svolte su campioni freschi, è stato conservato in congelatore a -18°C. Seguendo l'impostazione sperimentale e le lunghezze d'onda individuate per ogni analita, nelle prove descritte nel paragrafo 4.4 "Selezione delle bande tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV", sono state eseguite le letture NIR sui campioni decongelati.

Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando lo spettrofotometro FT-NIR Buchi Flex-N-500, che copre un campo spettrale tra 1000-2500 nm. In questo lavoro lo strumento è stato impostato per eseguire letture con una risoluzione di 2 nm e 32 scansioni per spettro.

L'analisi spettrale è stata eseguita utilizzando il software CAMO Unscrambler 9.7.

Il confronto degli spettri è stato fatto utilizzando due tecniche statistiche: la PLS-DA (partial least square discriminant analysis) e il Test-set.

La PLS-DA è una classica regressione PLS ma in cui la variabile di risposta è categoriale, cioè indica le classi/categorie dei campioni. La PLS-DA viene utilizzata spesso come strumento di classificazione per identificare differenze tra gruppi di campioni. La PLS-DA è stata eseguita su sottogruppi ricavati dall'intero set campionario in base alle condizioni sperimentali impostate per la lettura NIR. Quindi, tenendo conto della tipologia di effluente, del trattamento fisico subito (tal quale, omogeneizzato, filtrato) e del metodo di lettura (piastra petri e fibra ottica), su 18 condizioni sperimentali. Il trattamento termico è stato usato per differenziare in ogni condizione sperimentale due differenti dataset, il controllo (fresco) e il trattato (decongelato). Una variabile binaria è stata aggiunta ad ogni dataset codificata in modo che fosse attribuito il valore +1 ai campioni di controllo (fresco) e -1 ai campioni trattati (decongelati). La regressione infine è stata impostata su questa variabile (Marengo et al. 2008).

Il test-set consiste nella realizzazione di modelli di calibrazione e validazione su set campionari differenti, valutando la robustezza di questi ultimi. Il Test-set è stato impostato in modo più articolato rispetto alla PLS-DA, con 4 elaborazioni indipendenti in cui in ognuna di esse i campioni sono stati inseriti nel set di calibrazione o nel set di validazione in modo variabile (Tabella 4.5-1).

Al contrario delle prove precedenti il dataset utilizzato non è stato suddiviso per tipologia di effluente; tra le due sonde di lettura è stata considerata solo la piastra petri escludendo le letture eseguite con la fibra ottica; sono stati considerati entrambi i trattamenti del campione (tal quale e filtrato).

Dagli spettri ottenuti sui campioni analizzati freschi e decongelati sono state estratte le lunghezze d'onda tipiche per le componenti di nostro interesse e utilizzate per l'elaborazione dei modelli predittivi. Per la sostanza secca invece si è deciso di mantenere una finestra più ampia di lunghezze d'onda dato che questo parametro contiene una serie di componenti e quindi di legami chimici molto più ampie dei singoli legami chimici presenti per le molecole di azoto o AGV. Questo è un passaggio importante per svolgere un confronto accurato tra i due set campionari, perché escludendo la parte dello spettro che non ha nessuna correlazione con il contenuto nel campione dell'analita di interesse si evita che eventuali variazioni spettrali su bande inutili, influenzino i risultati.

Tabella 4.5-1 - Impostazione del test-set

1	2	3		4	
Cross-Validazione	Cross-Validazione	Calibrazione	Validazione	Calibrazione	Validazione
Fresco	Decongelato	½ Fresco + ½ Decongelato	½ Fresco + ½ Decongelato	Fresco	Decongelato
36 campioni	36 campioni	36 campioni	36 campioni	36 campioni	36 campioni

I confronti incrociati tra le quattro elaborazioni impostate permettono di individuare l'eventuale influenza del trattamento di congelamento sulla capacità predittiva degli spettri.

La prima verifica consiste nella valutazione della qualità predittiva, dei modelli realizzati utilizzando i campioni del set fresco da quelli del set decongelato, separati tra loro. In questo caso è stata impostata una cross-validazione. Questi modelli fanno da riferimento ai successivi elaborati.

In seguito è stato svolto un confronto incrociato, realizzando modelli di calibrazione e validazione contenenti campioni di entrambi i set, freschi e decongelati, per valutare se la qualità predittiva potesse migliorare o peggiorare e quindi capire se i due set erano da considerarsi diversi o meno.

Infine è stato realizzato il modello di calibrazione sui campioni freschi e poi validato sugli stessi campioni dopo congelamento. Da questa elaborazione è possibile capire se la capacità di stima è mantenuta dopo il trattamento di congelamento del campione. Il confronto con le precedenti elaborazioni permette di capire se la qualità predittiva viene mantenuta e quindi se è possibile considerare il trattamento di congelamento ininfluenza sulle caratteristiche chimiche e spettrali del campione.

Per valutare la qualità predittiva dei modelli ottenuti è stato usato il coefficiente di variazione (CV). Questo indice esprime la precisione di una misura rapportando l'errore della stima del modello predittivo, con la media campionaria. Essendo un numero adimensionale ed esprimibile come valore percentuale, permette di confrontare dati con differenti unità di misura o range di variazione diversi.

Per quanto riguarda l'applicazione della PLS-DA nella ricerca di differenze significative tra i due dataset, fresco e decongelato, dalla Figura 4.5-1 alla Figura 4.5-6 sono riportati i risultati in cui sono emerse differenze. Il gruppo di destra raccoglie tutti i campioni analizzati dopo il congelamento, quello di sinistra i campioni analizzati freschi. Quanto più questi gruppi si sovrappongono lungo l'asse delle ordinate, tanto più si possono considerare simili. Le 6 condizioni sperimentali riportate, sono quelle che hanno evidenziato la maggiore distanza e quindi una possibile differenza significativa tra i due set di campioni (freschi e decongelati). Per le altre 12, i gruppi erano molto più sovrapposti. Rimane comunque da sottolineare il fatto che nei casi riportati i gruppi sono comunque molto dispersi attorno al valore centrale +1 (freschi) o -1 (decongelati), e tendono a sovrapporsi leggermente.

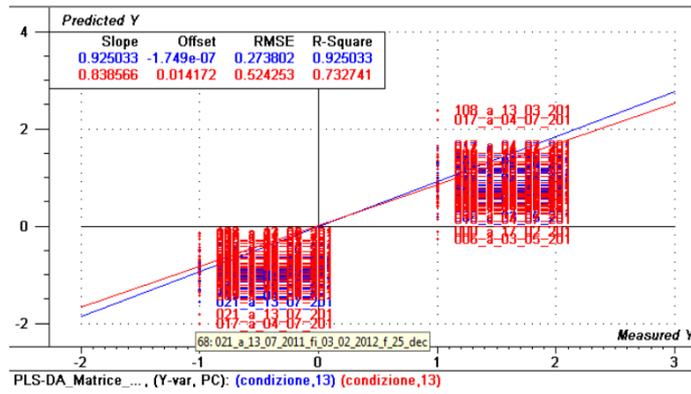


Figura 4.5-1 PLS-DA su liquame bovino (filtrato-fibra ottica)

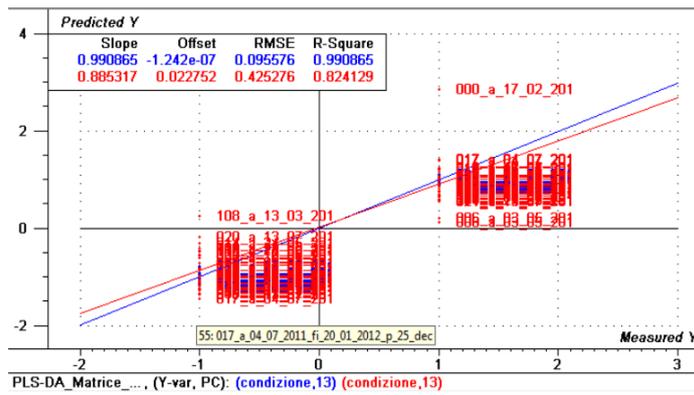


Figura 4.5-2 PLS-DA su liquame bovino (filtrato-petri)

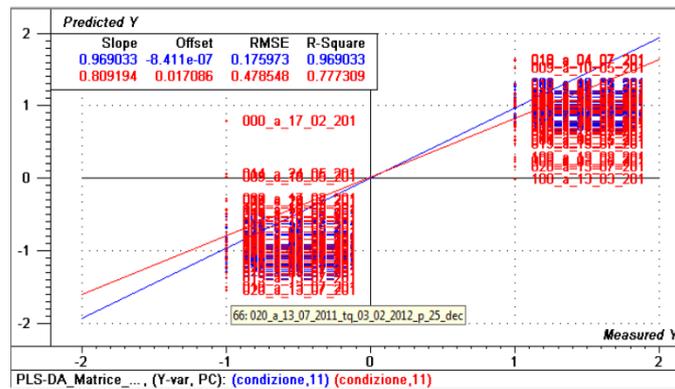


Figura 4.5-3 PLS-DA su liquame bovino (tal quale-petri)

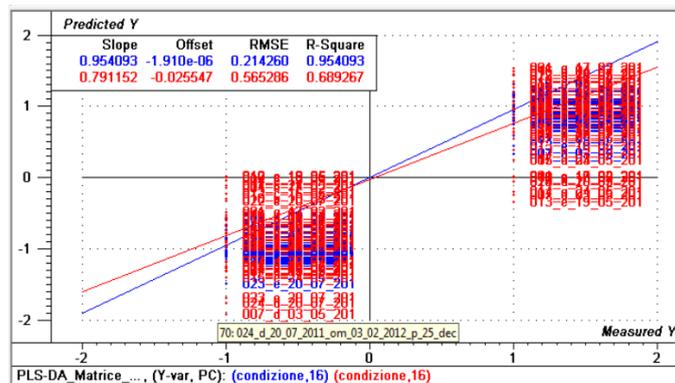


Figura 4.5-4 PLS-DA su liquame suino (omogeneizzato-petri)

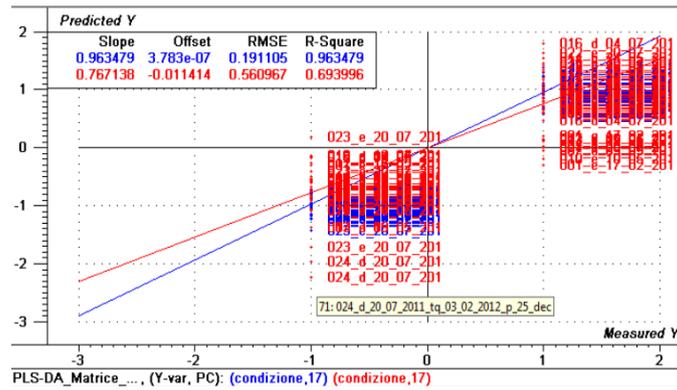


Figura 4.5-5 PLS-DA su liquame suino (tal quale-petri)

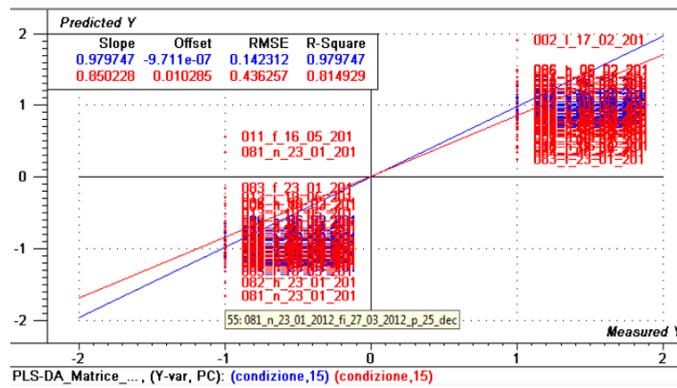


Figura 4.5-6 PLS-DA su digestato (filtrato-petri)

Nella Figura 4.5-7 sono riportati i risultati dei modelli ottenuti con la seconda elaborazione statistica impostata, espressi con Coefficienti di Variazione (CV), cioè come rapporto tra RMSE (root mean square error) del modello e la media analitica di ogni analita preso in esame. Trattandosi di un indice adimensionale è possibile confrontare con più accuratezza l'entità degli errori dei modelli predittivi realizzati su SS, Ntot, TAN e AGV.

Per i modelli realizzati solo su campioni freschi e solo su campioni decongelati, l'RMSE è da considerarsi come RMSECV (root mean square error in cross-validation) in quanto sono stati realizzati in cross-validazione e sono da riferimento per i modelli in cui i campioni sono stati confrontati tra loro. Invece, per i risultati dei modelli realizzati suddividendo il set campionario tra calibrazione e validazione, mantenendo o meno la separazione dei campioni in base al trattamento di congelamento, l'RMSE è da considerarsi come RMSEP (root mean square error in prediction), dato che il confronto è avvenuto tra i modelli in validazione. Nella Figura 4.5-7a-c, ossia quelle riguardanti gli AGV, l'Ntot e il TAN, emerge che i modelli realizzati sui campioni filtrati hanno una migliore qualità predittiva, in quanto il valore di CV e quindi l'errore che ci aspettiamo di commettere nella predizione è più basso rispetto ai tal quali. Per la SS invece vale il contrario, con i modelli sui tal quali che hanno performance leggermente migliori dei modelli sui filtrati.

In generale, considerando i valori di CV corrispondenti ai modelli su campioni tal quali per la SS, o su campioni filtrati per gli altri elementi, l'ordine di grandezza degli errori dei modelli realizzati con le diverse impostazioni sono comparabili.

Rispetto ai valori di riferimento dei modelli realizzati sul solo fresco o solo decongelato, i modelli in cui è stato fatto un confronto incrociato (metà set dei campioni freschi e metà set dei campioni decongelati per la calibrazione e le restanti metà per la validazione) o diretto (campioni freschi per la calibrazione e

campioni decongelati per la validazione) hanno uno scarto percentuale massimo, del 5% per gli AGV, del 20% per il TAN, del 30% per l’Ntot e dell’11% per la SS.

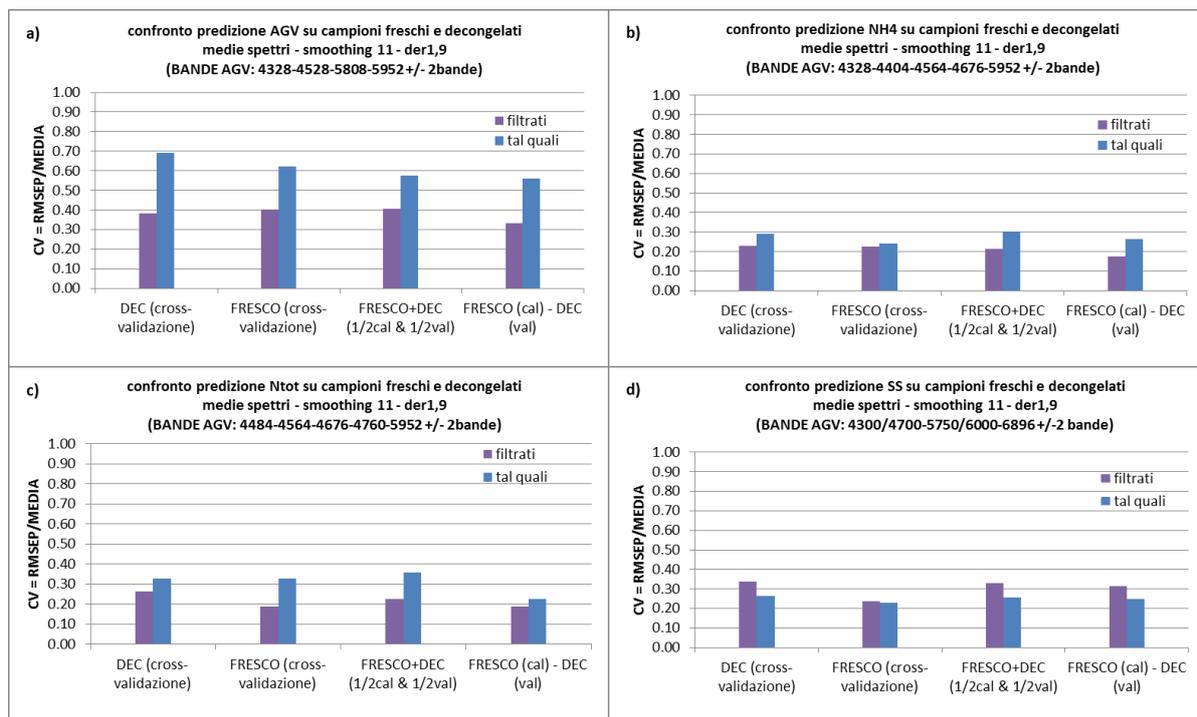


Figura 4.5-7 - valori del rapporto RMSE/MEDIA dei modelli eseguiti per ognuna delle 4 elaborazioni previste nel Test-set

I risultati ottenuti da queste prove, escludono l’ipotesi che il trattamento di congelamento possa influire sulle caratteristiche dello spettro. Questo emerge da entrambe le analisi statistiche utilizzate, PLS-DA e Test Set.

4.6. Monitoraggio con spettroscopia NIR di un impianto di digestione anaerobica a scala pilota

Per valutare l’inserimento dei prototipi nelle condizioni operative per il quale sono stati progettati è stato valutato un sistema di monitoraggio basato sulla spettroscopia NIR.

Questa prova è stata svolta presso l’istituto di ingegneria agraria dell’Università di Kiel (Germania), in collaborazione col Prof. E. Hartung e il Dr. C.R. Moschner, che da anni si occupano dell’applicazione della spettroscopia NIR per il monitoraggio degli impianti di biogas in condizioni operative.

L’obiettivo della prova è stato quello di valutare l’inserimento dei prototipi nelle condizioni operative per il quale sono stati progettati impostando una prova sperimentale di digestione anaerobica a scala pilota. La prova è durata 68 giorni in cui l’alimentazione è stata modificata attraverso diversi step, per valutare la risposta del reattore e la conseguente capacità del sistema di monitoraggio di individuare questi cambiamenti.

Impostazione:

Descrizione del digestore

Per la prova sperimentale è stato usato un digestore monostadio a scala pilota, con una capacità di 50L e un volume utile di 40L (Figura 4.6-1). Un miscelatore ad asse verticale con una velocità di rotazione impostata ad una frequenza di 20 Hz, assicurava una continua miscelazione del materiale in fermentazione. La

temperatura è stata mantenuta a 38°C per tutta la durata della prova, utilizzando una fascia riscaldante elettrica. La vista del sistema completo è riportata in Figura 4.6-2.



Figura 4.6-1 Il digestore era dotato di miscelatore (a) azionato da motore elettrico (b), valvole di carico (c) e di scarico (d), valvola di sicurezza per lo sfogo del biogas (e), centralina per il controllo della temperatura (f)



Figura 4.6-2 - Vista dell'impianto pilota utilizzato. partendo da destra: spettrofotometro polytec e alimentatore per la fonte luminosa (a); pc per la gestione delle acquisizioni spettrali (b); pannello di controllo per l'analisi del biogas (c); digestore (d) e sacchetto per la raccolta del biogas (e).

Alimentazione

La razione alimentare era basata su liquame bovino e insilato di barbabietola da zucchero, un prodotto ancora poco conosciuto in Italia, ma il cui utilizzo per l'alimentazione degli impianti di biogas si sta diffondendo rapidamente in Germania. In Tabella 4.6-1 sono riportate le caratteristiche dei substrati utilizzati, esprimendo il loro potenziale produttivo tramite l'indice ABP (Anaerobic Biogas Potential).

Tabella 4.6-1 – composizione e produttività potenziale di biogas dei substrati utilizzati per l'alimentazione del digestore

	Liquame Bovino	Insilato di Barbabietola
SS (%)	8.6	16.5
SO (%SS)	74.7	95.4
ABP (L biogas kg ⁻¹ SO)	506	1147
EC (mS cm ⁻¹)	13.79	3.64
pH	7.00	3.41

Durante la prova sperimentale l'alimentazione è stata cambiata 6 volte agendo sul rapporto o la quantità complessiva delle due matrici, per modificare l'apporto giornaliero di sostanza organica immessa nel digestore e quindi il carico organico.

Il carico organico espresso dall'OLR (Organic Loading Rate) è variato di conseguenza (Tabella 4.6-2), da un valore iniziale di 3.08 gSO L d⁻¹ a 4.40, 5.85, fino a 6.64 gSO L d⁻¹, per poi abbassarlo drasticamente fino a 1.60 gSO L d⁻¹ e poi riportarlo verso un valore medio-alto di 4.43 gSO L d⁻¹. Queste modifiche sono state eseguite nei seguenti giorni: 1, 39, 47, 57, 59 e 64, rispettivamente per ogni cambio di alimentazione. Le modifiche dell'OLR hanno inciso anche sull'HRT (hydraulic retention time). Il digestore veniva alimentato manualmente una o due volte al giorno a seconda se l'OLR fosse su livelli bassi o alti.

La valutazione dello stato produttivo del digestore è avvenuta tramite gli indici di produzione di biogas, SGP (Specific Gas Production) e GPR (Gas Production Rate). Tali indici sono stati calcolati a partire dalla produzione totale di biogas. Il biogas prodotto veniva raccolto in sacchetti della capacità di 100 litri, svuotati 2-4 volte al giorno e inviati ad un misuratore di gas a tamburo (Ritter TG5) per misurare la quantità prodotta. La qualità del biogas e quindi il contenuto di metano e anidride carbonica veniva misurata on-line, utilizzando sensori a infrarossi (inseriti nel pannello di controllo descritto in Figura 4.6-2, ogni volta che i sacchetti venivano svuotati.

Tabella 4.6-2 – Impostazione della gestione alimentare nella prova sperimentale

Periodo	giorni dall'inizio della prova	Razione	OLR liquame	OLR barbabietola
n°	d	kg/d	%	%
1	1-38	1.5	56	44
2	39-46	1.8	38	62
3	47-56	2.0	21	79
4	57-58	2.0	11	89
5	59-63	1.0	88	12
6	64-68	2.0	47	53

Campionamento e analisi di riferimento

Durante la prova sono stati prelevati dal digestore un totale di 50 campioni, seguendo uno specifico calendario di campionamento. Infatti si è voluto privilegiare il prelievo dei campioni a ridosso dei momenti di cambiamento della razione alimentare, evitando di sovra-campionare in momenti considerati più omogenei. Ad esempio in alcuni giorni è stato prelevato un campione, in altri due, in altri nessuno. Il prelievo del campione avveniva appena prima dell'alimentazione e subito dopo veniva misurato il pH, la CE e la densità. Il campione + stato conservato a -18°C fino al momento dell'analisi chimica.

Su tutti i campioni sono state eseguite analisi chimiche di riferimento. Il contenuto di sostanza secca (SS) e sostanza organica (SO) dei campioni è stato determinato in accordo con la procedura standard APHA (1998). L'azoto totale (Ntot), l'azoto ammoniacale (TAN) con il metodo DIN 38406-E5-2 e gli acidi grassi volatili (AGV) per titolazione.

Monitoraggio del processo

Il processo di digestione anaerobica è stato monitorato in continuo utilizzando uno spettrofotometro NIR (Polytec 1720, Polytec, Waldbronn, Germany), strumento che copre la regione spettrale da 850 a 1650nm, ed è dotato di un detector InGaAs (Figura 4.6-3). Questo strumento, al contrario del Buchi NIR-Flex 500, usato per tutte le altre prove svolte in Italia, è utilizzabile non solo come strumento da banco ma ha delle caratteristiche tecniche e un costo che lo rendono utilizzabile in condizioni operative, in quanto meccanicamente più resistente ma dotato di un livello tecnologico inferiore. Infatti copre solo parte dell'intervallo spettrale coperto dal Buchi, tralasciando le lunghezze d'onda oltre i 1650nm.

Lo spettrofotometro è stato connesso ad una testa per la misura ottica installata sul fondo del digestore attraverso una fibra ottica (FC-IR-400, Mikropack, Ostfildern, Germany), con la quale sono state acquisite letture in riflettanza (Figura 4.6-4).

La testa di misura è in alluminio e la flangia di attacco al digestore contiene una finestra di zaffiro che permette alla fonte luminosa di irraggiare il materiale in fermentazione all'interno del digestore. Questa struttura è stata progettata per alloggiare la fonte luminosa (una lampada alogena), installata con un angolo di 90° rispetto alla finestra di zaffiro, mentre la fibra ottica che porta il segnale allo spettrofotometro è installata con un angolo di 45° rispetto alla finestra e la fonte luminosa (Jacobi et al. 2011).

Gli spettri sono stati acquisiti durante l'intero periodo della prova ogni 7 minuti con un tempo di integrazione di 400ms. Prima di ogni spettro veniva acquisito il dark reference e sottratto immediatamente prima di qualsiasi trattamento dello spettro. Il sistema è stato calibrato utilizzando un disco di ceramica bianca registrando l'intensità dello spettro di riflessione. Successivamente gli spettri acquisiti sul materiale in fermentazione sono stati divisi con lo spettro di riferimento per ottenere un spettro in riflessione (%R) relativo allo standard bianco (Jacobi et al. 2011). Il bianco di riferimento veniva fatto prima di ogni alimentazione (1-2 volte al giorno) utilizzando un tempo di integrazione di 17ms.



Figura 4.6-3 - spettrofotometro polytec 1720 (a), con alimentatore (b) per la fonte luminosa (lampada alogena) inserita nella testa di misurazione. Il segnale infrarosso captato dalla testa di misura, giunge allo strumento tramite una fibra ottica (c)

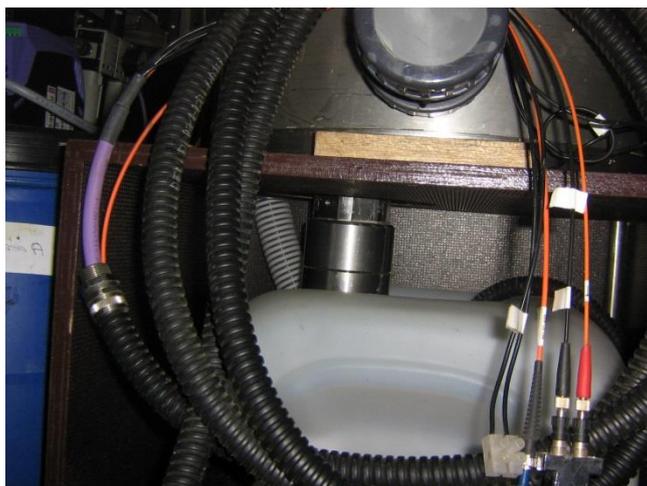


Figura 4.6-4 - dettaglio della testa di misurazione inserita sul fondo del digestore

Nonostante la mole di spettri acquisiti, non tutti sono serviti per l'elaborazione statistica e quindi per la realizzazione dei modelli predittivi. Si è deciso di considerare solo i 3 spettri acquisiti appena prima del prelievo del campione, in quanto sufficienti per calcolare uno spettro medio da correlare con le analisi chimiche effettuate sul campione. Gli spettri hanno subito specifici pretrattamenti matematici: la media dei 3 spettri assegnati ad ogni campione, uno smoothing (media mobile 11) e la derivata prima (gap size 9). Gli spettri pre-processati sono stati elaborati impostando per ogni analita regressioni PLS in cross-validazione con impostazione *leave-one-out*.

L'andamento della prova sperimentale riportato in Tabella 4.6-3, è descritto tramite i parametri di gestione del processo di digestione anaerobica con i quali è possibile valutare lo stato produttivo del digestore. Nei primi 3 periodi è stato aumentato il carico organico modificando il rapporto tra le biomasse utilizzate e aumentando nel contempo la quantità giornaliera della razione evidenziato da un calo dell'HRT e da un aumento dell'OLR. La produzione di biogas espressa dall'SGP, dal GPR è costantemente aumentata, mentre il contenuto di CH₄ ha segnato un leggero calo. Ciò sta a significare che da un punto di partenza di leggero sottocarico del periodo 1 si è arrivati ad una condizione limite per quanto riguarda la produzione (periodo 3), che potremmo considerare il punto di ottimo, in linea con quanto riportato da Demirel et al. 2008. Infatti, come evidenziato in Figura 4.6-5, nel periodo 4 a fronte di un ulteriore aumento del carico organico la produzione di biogas e la sua qualità subiscono un calo. L'accentuazione del calo nel periodo 5 invece è dovuto al repentino cambio di alimentazione verso valori molto bassi che ha provocato un forte calo della produzione ma innalzato considerevolmente il contenuto di metano nel biogas, situazione tipica di condizioni di sottocarico (Murnleitner et al., 2002; Karim et al. 2007).

Tabella 4.6-3 - Andamento generale della prova sperimentale e parametri utilizzati per la gestione e controllo del processo di digestione anaerobica

Periodo	Intervalli	Razione	HRT	OLR	OLR liquame	OLR bietola	SGP	GPR	CH ₄
n°	d	Kg d ⁻¹	d	gSO L ⁻¹ dig.	gSO L ⁻¹ dig.	gSO L ⁻¹ dig.	Lbiogas g ⁻¹ SO	Lbiogas L ⁻¹ dig.	%
1	1-38	1.5	27	3.08	1.73	1.35	0.555	1.735	54.861
2	39-46	1.8	22	4.40	1.67	2.74	0.699	3.084	54.866
3	47-56	2.0	20	5.85	1.23	4.62	0.714	4.133	52.612
4	57-58	2.0	20	6.64	0.74	5.90	0.581	3.857	49.106
5	59-63	1.0	40	1.60	1.41	0.20	0.869	1.392	59.280
6	64-68	2.0	20	4.43	2.07	2.36	0.608	2.695	54.418

In Figura 4.6-6 invece è riportata la produzione di biogas in rapporto al contenuto di AGV nel digestore. Dal giorno 50 al 58 (parte del periodo 3 e periodo 4) il contenuto di AGV subisce alcuni sbalzi fino ad arrivare in poco tempo a valori 3 volte maggiori rispetto al valore medio presente fino al 50° giorno. Ciò è dovuto all'aumento del carico organico che ha caratterizzato questi giorni e che ha inizialmente aumentato la produzione di biogas (espressa dal GPR) calata poi bruscamente al momento di sovraccarico nei giorni 57 e 58, in cui è stato raggiunto il livello massimo dell'OLR, 6.64 gSO L-1 digestore (Figura 4.6-5).

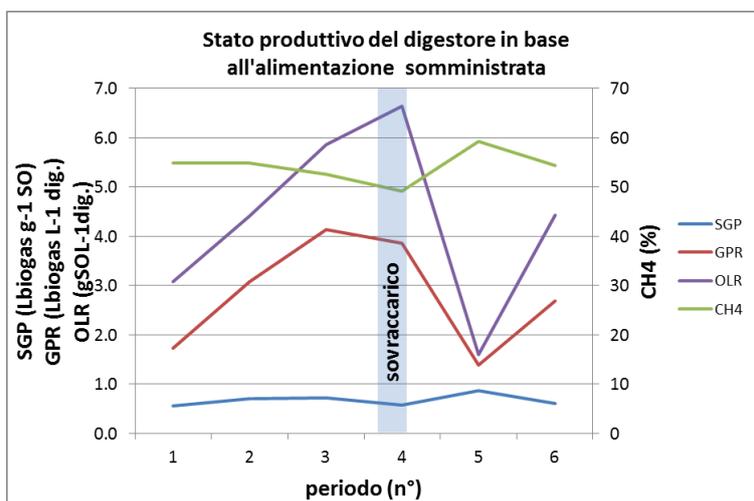


Figura 4.6-5 – Stabilità e produttività del digestore espressa dai parametri OLR (gSO L⁻¹ digestore), SGP (Lbiogas g⁻¹ SO), GPR (Lbiogas L⁻¹ dig.) e contenuto di CH4 (%)

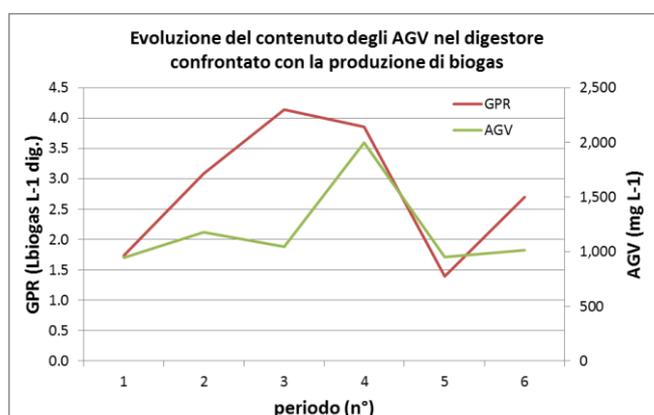


Figura 4.6-6 – Confronto tra contenuto di AGV e produzione di biogas espressa dal GPR, ad indicare lo stato produttivo del digestore

Per quanto riguarda l'andamento del contenuto di SS, Ntot e TAN, i dati sono rappresentati in Figura 4.6-7. La sostanza secca aumenta in quanto aumenta la quota in ragione dell'insilato di barbabietola, che ha un tenore di sostanza secca maggiore del liquame bovino. L'azoto totale e ammoniacale non hanno seguito un trend di crescita o decrescita, ma più che altro sbalzi legati alle modifiche apportate nel rapporto tra liquame e insilato. All'inizio della prova si è partiti con il digestore pre-avviato da circa 1 mese con liquame bovino più diluito di quello utilizzato in seguito e una piccola quota di insilato, con l'obiettivo di mantenere attiva ma rallentata la digestione anaerobica. Questo spiega il basso contenuto di Ntot e il fatto che sia quasi del tutto costituito da TAN. Col procedere della prova, l'azoto totale aumenta o diminuisce a seconda della quota di liquame dell'alimentazione, mentre l'azoto ammoniacale non si discosta molto dai livelli precedenti.

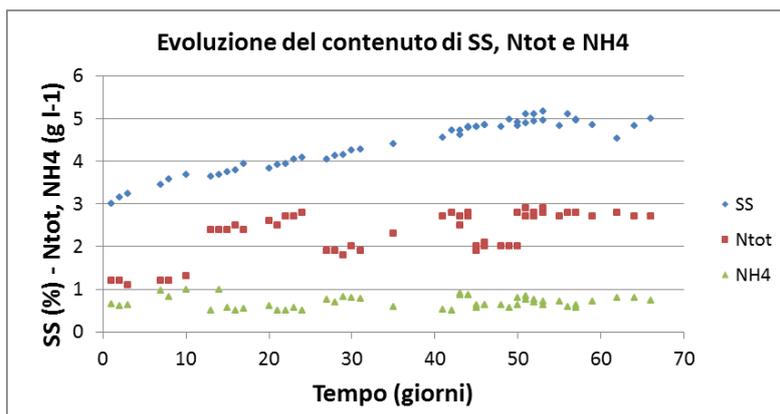


Figura 4.6-7- Andamento del contenuto di SS, Ntot e TAN, durante la prova sperimentale

Durante la prova sono emersi alcuni problemi, che non è raro incontrare in questa tipologia di applicazione sperimentale sia a scala pilota, che in contesti operativi di campo.

Il periodo di sovraccarico (parte del periodo 3 e periodo 4) è stato caratterizzato dalla produzione di molta schiuma all'interno del digestore la quale ha creato problemi tecnici rilevanti. In alcune occasioni ha raggiunto livelli tali da riempire lo spazio di testa del digestore entrando nel tubo di uscita del gas, otturandolo e impedendo alla pompa di mandarlo verso i dispositivi per l'analisi della qualità e quantità. Di conseguenza il gas non potendo uscire ha mandato in pressione il digestore e solo la valvola di scarico ha evitato che il sistema esplodesse.

L'acquisizione spettrale è proceduta senza problemi particolari, ma con l'accortezza di verificare almeno una volta al giorno, l'adeguatezza del tempo di integrazione impostato, modificandolo se necessario in base alla qualità degli spettri. Infatti durante la prova si è manifestata più volte la necessità di abbassarlo per contrastare il fenomeno della saturazione del segnale. In Figura 4.6-8 è riportato un esempio degli spettri acquisiti.

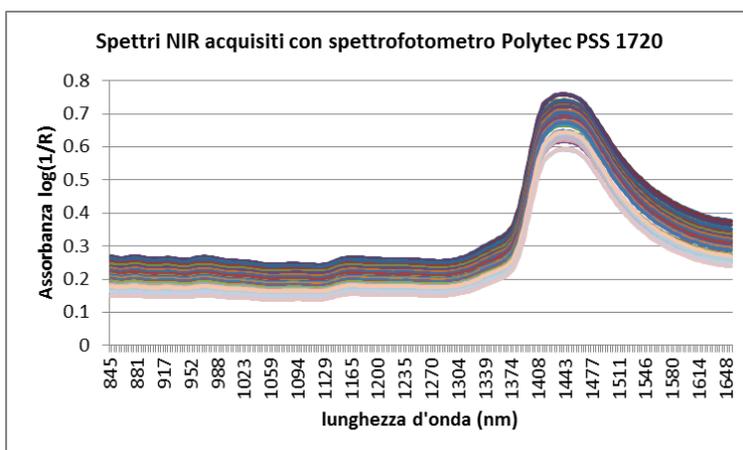


Figura 4.6-8 – esempio di spettri acquisiti dallo spettrofotometro Polytec. Rispetto allo spettrofotometro Buchi utilizzato per le tutte le altre prove svolte, questo strumento ha un range spettrale più ristretto e non copre la parte da 1650 ai 2500nm.

Questo spettrofotometro semi-portatile e più semplificato di uno strumento da banco non ha mostrato problemi dal punto di vista dall'attività di acquisizione spettrale, in quanto è avvenuta con continuità e ripetibilità. Tuttavia evidenzia alcune difficoltà nel supportare il monitoraggio di un impianto di digestione anaerobica in quanto emergono evidenti difficoltà predittive per quanto riguarda gli AGV, il TAN e l'Ntot, mentre per la SS i modelli sono molto buoni (Tabella 4.6-4). Questo risultato può essere spiegato dal fatto

che questo strumento copre solo parte del range spettrale ed escludendo proprio la parte più significativa compresa tra 1700 e 2300nm, intervallo in cui abbiamo individuato le lunghezze d'onda maggiormente significative per AGV, il TAN e l'Ntot. La SS essendo comunque un elemento complesso costituito da molteplici legami ricadenti anche su lunghezze d'onda inferiori a 1700nm non ha risentito di questo problema.

Tabella 4.6-4 - Risultati dei modelli PLS sulle acquisizioni spettrali del polytec 1720

	calibrazione		validazione	
	RMSECV	r^2	RMSECV	r^2
SS	0.08	0.98	0.10	0.97
Ntot	0.36	0.52	0.42	0.38
TAN	0.14	0.01	0.15	-0.06
AGV	204.00	0.18	218.00	0.10

4.7. Considerazioni

In questo capitolo sono emerse le indicazioni fondamentali che ricercavamo per poter approcciare in maniera corretta il trasferimento tecnologico su dispositivi semplificati. Infatti si è riusciti ad evidenziare e confermare le potenzialità delle metodologie analitiche prese in considerazione, ma anche aspetti legati alla gestione del campione prima e durante l'analisi, che si sono tradotti nelle configurazioni tecniche adottate per la realizzazione dei prototipi, in particolare:

1. La filtrazione del campione per facilitare la sua movimentazione e migliorare le stime prodotte in seguito all'analisi spettrale;
2. Le lunghezze d'onda maggiormente significative per la stima di sostanza secca, azoto totale, azoto ammoniacale e acidi grassi volatili;
3. l'assenza di influenze spettrali, derivanti dalla conservazione per congelamento dei campioni.

CAPITOLO 5

Sviluppo dei prototipi

Lo studio delle caratteristiche elettriche ed ottiche degli effluenti zootecnici descritte nel Capitolo 4 hanno confermato le potenzialità delle tecnologie prese in esame, per stimare il contenuto di nutrienti e AGV negli effluenti zootecnici. In questo capitolo verrà affrontato concretamente il passaggio successivo e più delicato, che consiste nel processo di trasferimento dei sistemi di misura testati in laboratorio, su dispositivi prototipali, mantenendo il più possibile le capacità analitiche, ma nell'ottica di contenimento del costo realizzativo e della praticità di utilizzo.

I prototipi dovranno possedere requisiti tali da poter essere utilizzati in campo e fornire le indicazioni riguardo alle caratteristiche degli effluenti, nel momento in cui sono necessarie. Tali contesti operativi pongono però numerose problematiche da affrontare. Infatti bisogna tenere conto che il dispositivo non solo deve avere una certa precisione nelle misurazioni, ma deve garantirla resistendo al contatto prolungato con liquami, a vibrazioni, colpi accidentali, presenza di polveri, escursioni termiche elevate, acque meteoriche, ecc. Su questi aspetti, particolare rilevanza verrà posta alla valutazione delle esigenze di manutenzione del dispositivo di misura e, eventualmente, alla predisposizione di accorgimenti per limitarne la frequenza di intervento necessaria.

Il primo prototipo preso in considerazione è il prototipo Epd, il cui utilizzo operativo prevede l'indicazione del contenuto di nutrienti degli effluenti misurandone le proprietà chimico-fisiche ed elettriche.

Il dispositivo prevede la misura dell'EC, pH e densità dei liquami attraverso una sonda che deve essere posta a contatto con il refluo. Dato che la risposta elettrica del liquame è influenzata dalla temperatura, per aumentare la precisione della misura è opportuno effettuare una compensazione misurando anche questo parametro.

Per il suo utilizzo in campo sono state ipotizzate due possibili modalità di installazione: sui carri spandiliquame fornendo misure ad ogni riempimento; manuale o installato a bordo delle vasche di stoccaggio per fornire indicazioni sul contenuto di nutrienti presenti nel contenitore.

Il lavoro svolto nel rendere la tecnologia NIR applicabile per un utilizzo da campo è più complesso rispetto al caso precedente in quanto, nonostante alcune esperienze svolte da gruppi di ricerca a livello internazionale che hanno evidenziato la stretta correlazione tra il contenuto di nutrienti e AGV negli effluenti zootecnici e le loro proprietà spettrali, gli strumenti che sono stati utilizzati in questi studi sono costosi e assolutamente inadatti all'utilizzo di campo.

L'attività di ricerca che può consentire di arrivare ad un trasferimento della tecnologia NIR su dispositivi semplificati, suffragato oltre che dalle nostre prove preliminari anche da esperienze già consolidate per altri campi di applicazione, è basato sulla misura a un numero limitato di lunghezze d'onda.

Una volta definite le lunghezze d'onda in cui la risposta è meglio correlata con i parametri da misurare, al fine di rendere la misura semplificata dal punto di vista dell'elettronica e proponibile dal punto di vista economico, si prevede di utilizzare una sorgente luminosa che illumini il campione da misurare e la cui trasmissione viene convogliata in filtri ottici passabanda centrati alle lunghezze d'onda di lavoro prescelte. L'intensità della radiazione a ciascuna di queste lunghezze d'onda viene misurata da uno specifico fotodiodo di tipo InGaAs montato posteriormente ai filtri e convertita in segnale elettrico che viene poi

processato. La combinazione dei segnali rilevati a seconda del filtro passabanda posizionato davanti al fotodiode, consentiranno di stimare il contenuto di sostanza secca, azoto e AGV, del campione misurato. La realizzazione dei prototipi è avvenuta in collaborazione con la ditta *PTM* che ha lavorato all'ingegnerizzazione meccanica ed elettronica dei dispositivi, mentre per la parte software e l'assemblaggio della scheda di acquisizione si è appoggiata alla *C&B servizi informatici* e alla *M.E. montaggi elettronici*. Il raggiungimento degli obiettivi individuati richiede la messa a punto del sistema di misura che deve essere opportunamente semplificato e adattato all'applicazione specifica. Questo vale per i parametri chimico-fisici EC, pH e densità.

Inoltre, è necessario uno sviluppo del metodo di elaborazione e integrazione dei segnali rilevati dalla strumentazione in un software adeguato che consenta di tradurli nelle informazioni sulle caratteristiche degli effluenti da utilizzare operativamente.

5.1. Realizzazione e collaudo del pre-prototipo Epd

Questa fase è volta a progettare e mettere a punto una possibile configurazione della metodologia analitica da applicare al sistema per il suo corretto funzionamento, realizzando una prima versione con funzioni complete del prototipo Epd, che permettesse inoltre di verificare la funzionalità tecnica e pratica della componentistica.

Lo sviluppo di questo pre-prototipo è stata svolta da parte di *PTM*, che ha realizzato un contenitore di nylon in cui effettuare le misure di Conduttività elettrica, densità, pH e temperatura. Tra questi parametri per il pH e la temperatura sono stati usati sensori commerciali, mentre per la misura della conduttività elettrica, *PTM* ha utilizzato un sensore sviluppato in precedenza. Per la densità è stato necessario sviluppare ex-novo il sistema di misura, trasferendo il principio adottato per la misura della densità in laboratorio, e quindi pesare un volume noto. Questa parte è la più delicata e difficile da implementare su questo dispositivo in quanto la precisione richiesta per ottenere misure utilizzabili è nell'ordine del millesimo di grammo. Lo strumento è stato poi collaudato per valutarne la funzionalità e della qualità delle misure.

Al pre-prototipo Epd è stata data una possibile configurazione da campo comprensiva di tutte le sonde necessarie alla misura dei parametri utili: EC, densità, pH e temperatura (Figura 5.1-1). Lo strumento è stato posato su 2 celle di carico in modo da poterlo pesare, e dotato di un'uscita di troppo pieno in modo da avere sempre un volume costante al suo interno e poter così calcolare il valore di densità del liquido al suo interno. I maggiori problemi riscontrati in questo pre-prototipo riguardano la dimensione troppo piccola dei fori dello scarico e del troppo pieno. La condizione ideale sarebbe avere fori molto larghi per evitare intasamenti dovuti al ripetuto passaggio di effluenti, ma la loro dimensione non è un problema da sottovalutare perché nella previsione di automatizzare il riempimento lo svuotamento del contenitore la presenza di fori e quindi tubi troppo larghi comporterebbe l'utilizzo di elettrovalvole esagerate per questo utilizzo. Inoltre è stata riscontrata una forte sensibilità delle celle di carico alla manipolazione del dispositivo, legata soprattutto alla tensione meccanica esercitata dai tubi che allontanano l'effluente dallo scarico e dal troppo pieno. I test svolti su questo dispositivo hanno evidenziato una buona risposta da parte delle sonde di misura.

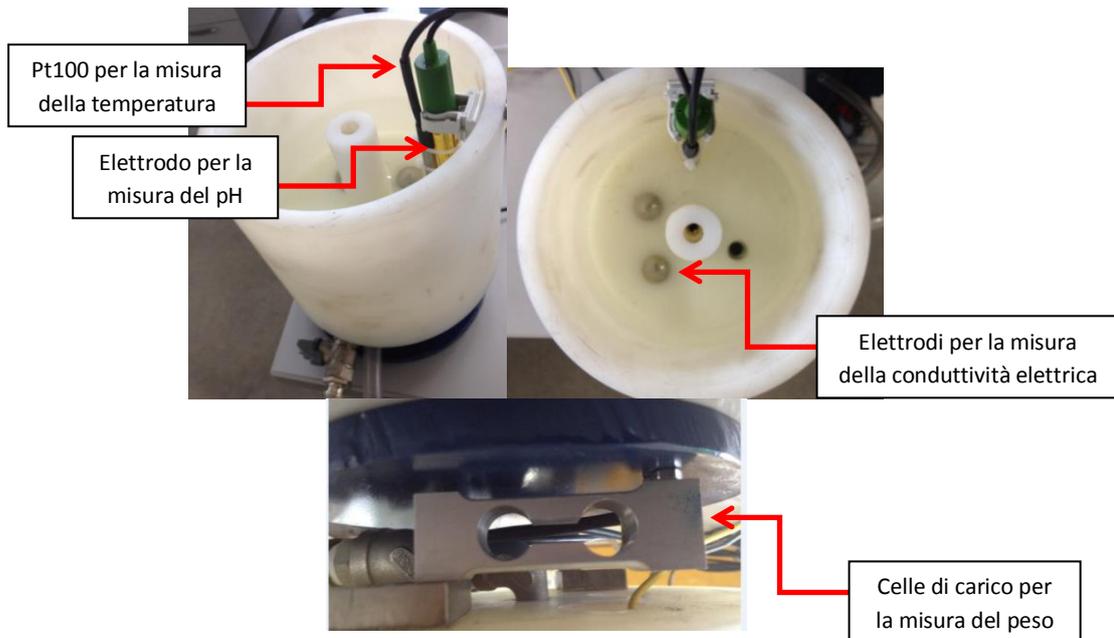


Figura 5.1-1 Pre-Prototipo Epd

5.2. Costruzione del prototipo Epd

La costruzione del prototipo Epd (Figura 5.2-1) consiste nella realizzazione di un contenitore per l'esecuzione delle misure di EC, pH, densità e temperatura. Il contenitore è appoggiato su celle di carico per misurarne il peso, ed è previsto sia lo scarico che il "troppo pieno" per mantenere un volume di liquame costante al suo interno. Questo per facilitare il calcolo della densità. Nel contenitore sono alloggiati le sonde di temperatura e pH, mentre le sonde EC sono state adagiate sul fondo.



Figura 5.2-1 particolare del contenitore riempito con un campione di digestato durante una misurazione

5.3. Realizzazione e collaudo del pre-prototipo NIR

Anche per il prototipo NIR si è proceduto alla progettazione e messa a punto della configurazione di una prima versione con funzioni basilari del prototipo, che permettesse di verificare la funzionalità tecnica e pratica della componentistica e l'effettiva capacità di fornire un segnale accettabile.

Dopo aver definito la struttura generale si è proceduto con l'acquisizione e l'assemblaggio della componentistica ottica, elettrica e meccanica necessaria alla costruzione del pre-prototipo. Per le prove con il pre-prototipo NIR, in seguito a quanto emerso dalle prove sperimentali riportate nel Capitolo 4, è

risultato opportuno utilizzare i campioni filtrati. I campioni così trattati oltre a fornire modelli predittivi più accurati, consentono una maggiore affidabilità pratica del prototipo.

Per testare il dispositivo è stata impostata una prova preliminare in cui è stata eseguita la lettura di alcuni campioni in triplo, con 3 letture ripetute per ogni campione, valutando 3 livelli di amplificazione del segnale elettrico proveniente dal fotodiodo, 3 cuvette con diverso passo ottico (1-2-5mm) e il tempo necessario per acquisire il segnale.

Una seconda prova sperimentale è stata svolta su un set di 6 campioni (2 suini, 2 bovini, 2 digestati) cercando di garantire una certa variabilità compositiva e quindi valutare il funzionamento del dispositivo con tutte le tipologie di effluente. Ciascun campione è stato letto in triplo, con 3 letture ripetute per ogni campione, 2 livelli di amplificazione del segnale elettrico proveniente dal fotodiodo, e cuvette con passo ottico di 1 e 2mm.

In una terza prova si è valutata l'influenza del calore della luce alogena sulla temperatura del campione alloggiato nella cuvetta durante la lettura ottica. A questo scopo sono stati verificati due porta-cuvetta, uno in plastica e uno in alluminio con la presenza o meno di una schermatura posta tra la lampada e il porta-cuvetta che intercettasse il fascio luminoso non direttamente indirizzato verso la cuvetta. Inoltre, sul porta-cuvetta di alluminio è stato testato un sistema di raffreddamento a peltier.

Sul segnale elettrico (Volt), di ciascuna ripetizione eseguita per ogni filtro passabanda, è stata calcolata la media, la deviazione standard e il rapporto tra deviazione standard e media. Questo per poter valutare la stabilità della lettura.

Il pre-prototipo NIR (Figura 5.3-1) è stato realizzato tenendo conto dei risultati ottenuti con le prove eseguite nel Capitolo 4. La configurazione assunta da questo dispositivo deriva da un'attenta valutazione della funzionalità e del costo di tutte le componenti. Lo strumento è composto da una parte ottica, una meccanica, e una elettronica. Il primo elemento indispensabile per il suo funzionamento è la fonte luminosa, che in questo caso è una comune lampada alogena (Osram 20W - 3000K). La luce della lampada penetra il campione posto all'interno di una cuvetta posizionata su un supporto in plastica. Le cuvette (Hellma-analytics) individuate sono tutte in metallo con finestra in quarzo e hanno la cella di flusso che permette di introdurre e scaricare il campione al suo interno tramite una pompetta peristaltica. Per questo primo dispositivo sono state acquisite cuvette con passi ottici (spessore del campione al suo interno) di 1-2-5mm. Dopo che la luce ha attraversato il campione alloggiato nella cuvetta incontra il filtro passabanda (Zeutec), che permette il passaggio di una sola lunghezza d'onda della luce, e per ultimo il sensore ottico, cioè il fotodiodo InGaAs (HAMAMATSU), che acquisisce il segnale ottico convertendolo in impulso elettrico. È stato deciso di utilizzare un solo fotodiodo in quanto il costo di questo sensore è molto elevato, ma proporzionale alla sua qualità. Avendo un solo fotodiodo è stato necessario posizionare i filtri passabanda su un supporto che permettesse di posizzarli uno alla volta davanti al fotodiodo durante le letture dei campioni. Per questo motivo si è deciso di montarli su una ruota azionata da un motore passo-passo che permettesse di posizionare automaticamente i filtri davanti al fotodiodo. Pertanto, in base ai risultati emersi dalle prove "selezione bande tipiche tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV", sono stati acquistati i filtri passabanda delle lunghezze d'onda caratteristiche per SS, Ntot, TAN e AGV. In dettaglio i filtri acquistati: 1450 – 1680 – 1722 – 1734 – 1759 – 1778 – 1940 - 2100 - 2139 – 2190 – 2208 – 2230 – 2270 – 2310 – 2336 – 2348 nm. Il segnale elettrico in uscita dal fotodiodo passa in un amplificatore (HAMAMATSU) che è possibile regolare su più livelli di amplificazione (basso, medio, alto).

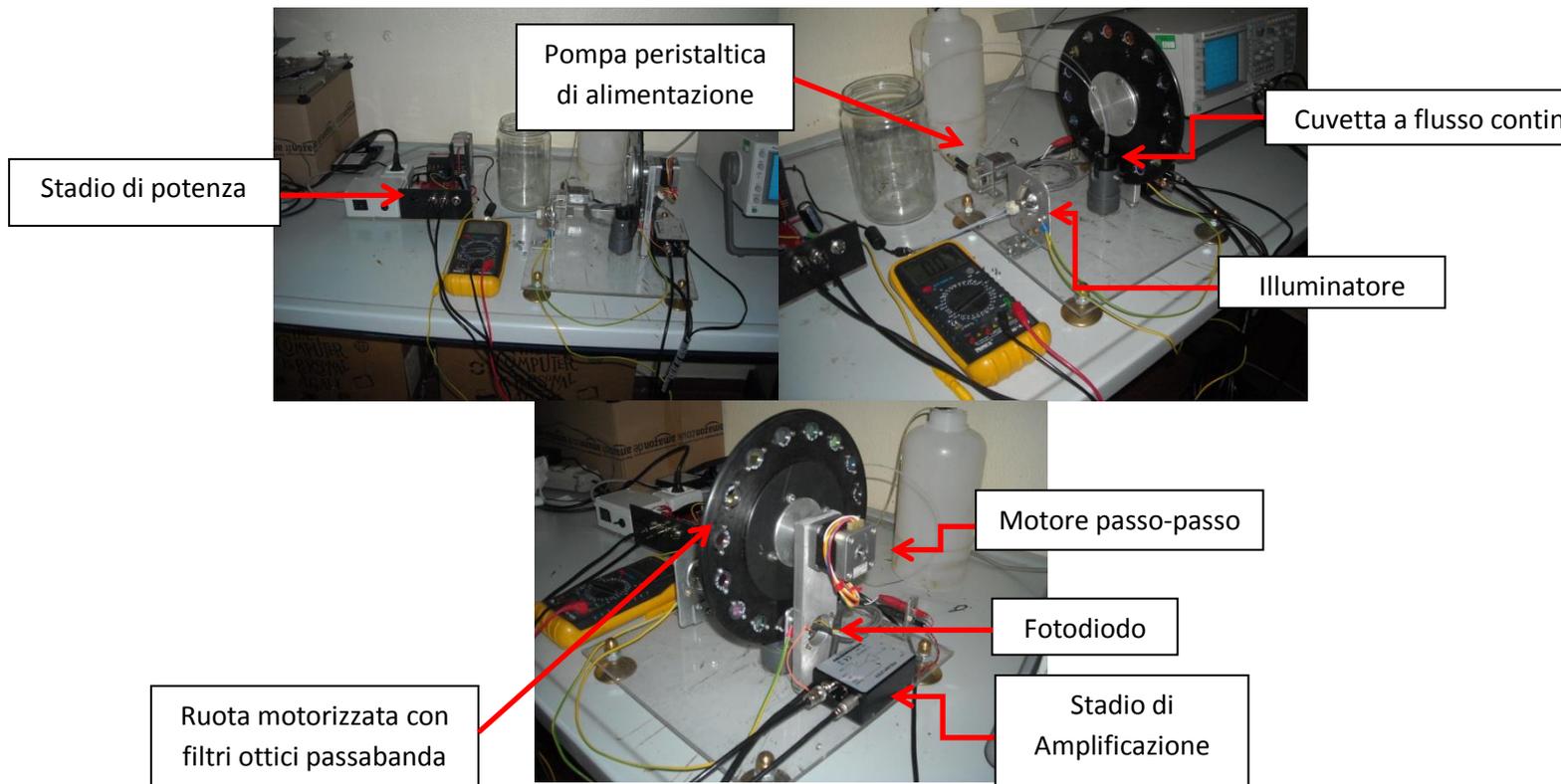


Figura 5.3-1 Pre-prototipo NIR

Il passaggio successivo alla costruzione è stato quello di fare alcune verifiche basilari del funzionamento del prototipo come: il tempo di acquisizione del segnale, il tipo di cuvetta e il livello di amplificazione del segnale più adeguati e l'influenza del calore della luce sulla temperatura del campione.

La prima prova sperimentale ha fornito importanti indicazioni di base per il funzionamento del dispositivo. Il primo fattore verificato è stato il tempo di acquisizione del segnale. In pochi secondi (<5 s) il segnale in uscita dall'amplificatore è stabile, quindi considerando il numero di filtri e lo spostamento da un filtro all'altro, per compiere una lettura completa servono circa 2 minuti. Successivamente si è passati ad esaminare le cuvette e i risultati evidenziano che la cuvetta da 5mm ha un passo ottico troppo elevato e quindi lo spessore del campione al suo interno è tale da impedire il passaggio della luce. Le cuvette da 1 e 2mm invece hanno fornito buone prestazioni anche se con diversi gradi di amplificazione del segnale in uscita dal fotodiiodo. La cuvetta da 1mm è comunque sconsigliabile in uno strumento del genere poiché facilmente intasabile. In Tabella 5.3-1 è riportato l'esempio dei segnali ottenuti su un campione di liquame suino analizzato utilizzando la cuvetta con passo ottico da 2mm. Per ogni filtro passabanda è riportato il corrispettivo segnale elettrico captato dal fotodiiodo quando il filtro è frapposto tra il campione opportunamente illuminato e il fotodiiodo stesso. Quindi, è possibile considerare come spettri i segnali ottenuti con tutti i filtri passabanda. Dalla Tabella 5.3-1 è possibile notare che, con il livello di amplificazione BASSO, non si hanno soddisfacenti segnali di risposta, al contrario il livello ALTO garantisce un segnale più marcato, mentre per il livello MEDIO sebbene fornisca segnali meno intensi, si riscontra un andamento comparabile al livello ALTO. Le caselle evidenziate mostrano una situazione di deriva del segnale elettrico. Infatti tra la prima e la terza ripetizione il segnale aumenta e probabilmente ciò è dovuto ad un aumento di temperatura del campione durante la lettura NIR.

Tabella 5.3-1 Esempio dei segnali ottenuti con la prova preliminare su pre-prototipo NIR

amplificazione	1a ripetizione			2a ripetizione			3a ripetizione			media	SD	SD/media	media	SD	SD/media
	ALTO	MEDIO	BASSO	ALTO	MEDIO	BASSO	ALTO	MEDIO	BASSO						
U.M. segnale fotodiode	Volt														
1450 nm	1,52	0,2	0,07	1,54	0,2	0,07	1,55	0,2	0,07	1,54	0,02	0,01	0,20	0,00	0,00
1680 nm	3,78	0,45	0,09	4,31	0,49	0,1	4,66	0,53	0,1	4,25	0,44	0,10	0,49	0,04	0,08
1722 nm	3,24	0,39	0,09	3,6	0,42	0,09	3,86	0,45	0,09	3,57	0,31	0,09	0,42	0,03	0,07
1734 nm	3,04	0,36	0,09	3,37	0,4	0,09	3,61	0,42	0,09	3,34	0,29	0,09	0,39	0,03	0,08
1759 nm	3,84	0,44	0,09	4,21	0,49	0,1	4,53	0,51	0,1	4,19	0,35	0,08	0,48	0,04	0,08
1778 nm	3,66	0,42	0,09	3,98	0,46	0,09	4,23	0,48	0,1	3,96	0,29	0,07	0,45	0,03	0,07
1940 nm	3,27	0,37	0,09	3,31	0,38	0,09	3,32	0,38	0,09	3,30	0,03	0,01	0,38	0,01	0,02
2100 nm	4,34	0,48	0,1	4,37	0,49	0,1	4,38	0,49	0,1	4,36	0,02	0,00	0,49	0,01	0,01
2139 nm	5,03	0,55	0,1	5,09	0,56	0,1	5,12	0,56	0,1	5,08	0,05	0,01	0,56	0,01	0,01
2190 nm	3,19	0,37	0,08	3,22	0,38	0,08	3,26	0,38	0,09	3,22	0,04	0,01	0,38	0,01	0,02
2208 nm	4,51	0,51	0,1	4,76	0,53	0,1	4,76	0,53	0,1	4,68	0,14	0,03	0,52	0,01	0,02
2230 nm	4,76	0,52	0,1	4,86	0,54	0,1	4,88	0,54	0,1	4,83	0,06	0,01	0,53	0,01	0,02
2270 nm	5,38	0,58	0,11	5,47	0,6	0,11	5,5	0,6	0,11	5,45	0,06	0,01	0,59	0,01	0,02
2310 nm	6,04	0,65	0,11	6,11	0,66	0,11	6,13	0,66	0,11	6,09	0,05	0,01	0,66	0,01	0,01
2336 nm	3,55	0,4	0,09	3,56	0,41	0,09	3,6	0,4	0,09	3,57	0,03	0,01	0,40	0,01	0,01
2348 nm	3,78	0,43	0,09	3,82	0,44	0,09	3,82	0,43	0,09	3,81	0,02	0,01	0,43	0,01	0,01

La seconda prova sperimentale (Figura 5.3-2) svolta su un set di 6 campioni suddivisi tra suini (2), bovini (2), digestati (2), ha confermato la capacità di questo pre-prototipo di fornire segnali attendibili, soprattutto con la configurazione cuvetta da 2mm. Il livello di amplificazione più adatto si è visto essere dipendente dalle caratteristiche del campione. Il livello ALTO può portare il segnale fuori scala per campioni molto diluiti come il campione C (liquame suino), mentre il livello MEDIO si può considerare il giusto compromesso. Emergono alcuni campioni il cui spettro è molto appiattito e questo si è manifestato per i 2 campioni più ricchi di sostanza secca A e F, che quindi interferiscono maggiormente nel passaggio della luce. Nei campioni B, D e E, che sono quelli più diluiti, è emerso lo stesso fenomeno di deriva del segnale per alcuni filtri passabanda, segnalata nella prova precedente.

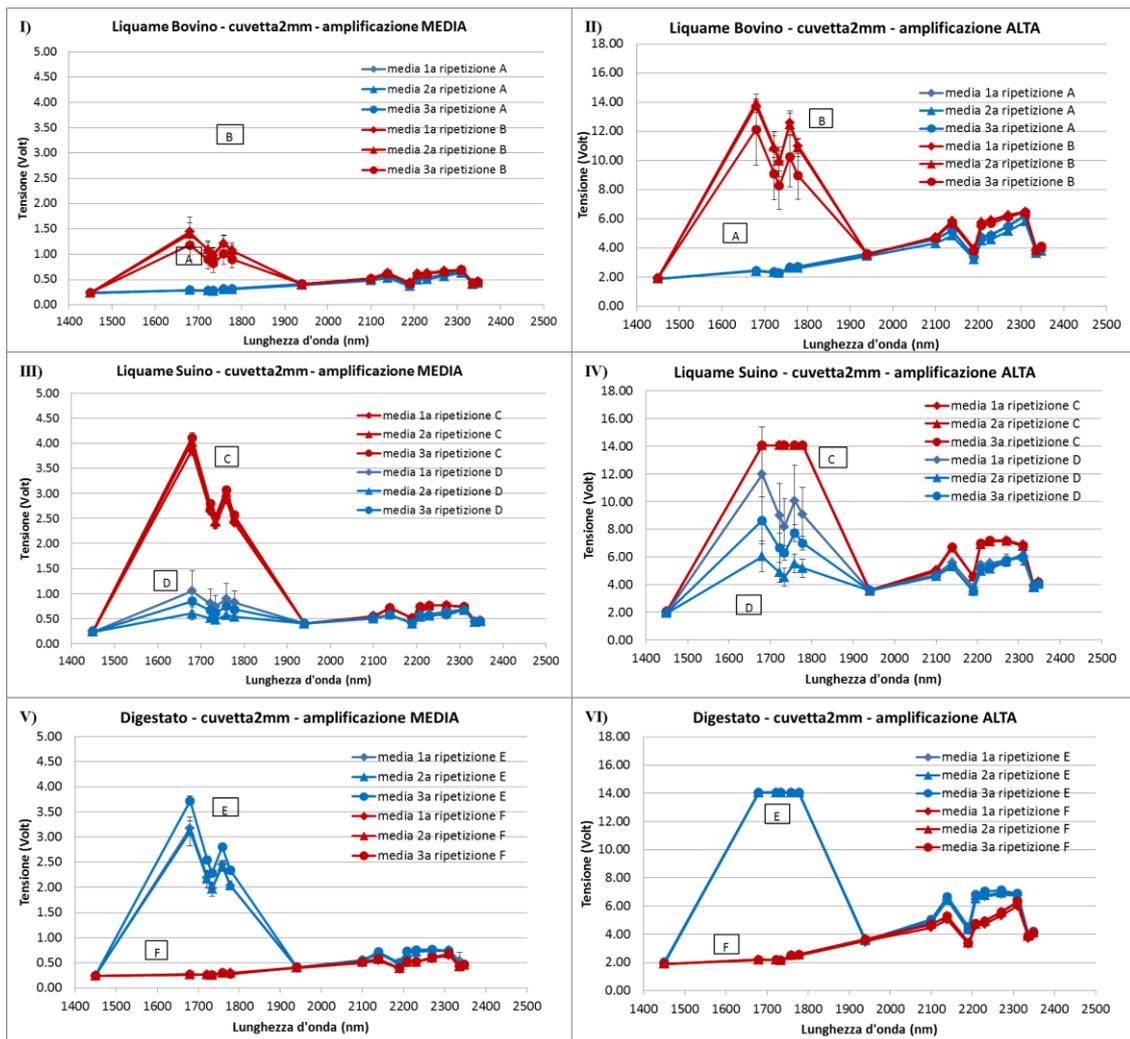


Figura 5.3-2 – Acquisizione spettrale con pre-prototipo NIR di 6 campioni suddivisi tra suini (2), bovini (2), digestati(2). Confronto tra le 3 ripetizioni di lettura su 3 sottocampioni di ogni campione analizzato.

Il segnale ha la tendenza ad aumentare e questo può essere dovuto all'alta temperatura del fascio luminoso che colpisce il campione e lo porta a scaldarsi. A prescindere da questa ipotesi, è nota una certa influenza della temperatura del campione sulla stabilità della misura spettrale e per evitare qualsiasi effetto distorsivo dovuto a questo fattore è stato deciso di testare alcune soluzioni per ridurre l'influenza del calore della luce. Utilizzando un campione di acqua alloggiato in una cuvetta con passo ottico di 2mm si è provato a sostituire il porta-cuvetta in plastica con uno in alluminio dotato di pareti più spesse, in grado di rallentare il passaggio del calore e nel contempo disperderlo meglio. Per la termostatazione del campione durante la scansione è stato provato anche un sistema peltier (solo per il porta-cuvetta in alluminio) e in alternativa uno schermo. Lo schermo adottato è stato posto in prossimità del porta-cuvetta predisponendo un foro che consenta il passaggio della luce senza ridurre l'intensità del fascio che colpisce direttamente la cuvetta. In Figura 5.3-3 emerge chiaramente che la sola fraposizione dello schermo tra fonte luminosa e porta-cuvetta ha ridotto in maniera consistente la temperatura del campione durante la lettura, passando in 10 minuti da 26°C a 45°C senza schermo e 32°C con schermo, evitando inoltre di scaldare a quasi 90°C il porta-cuvetta di plastica.

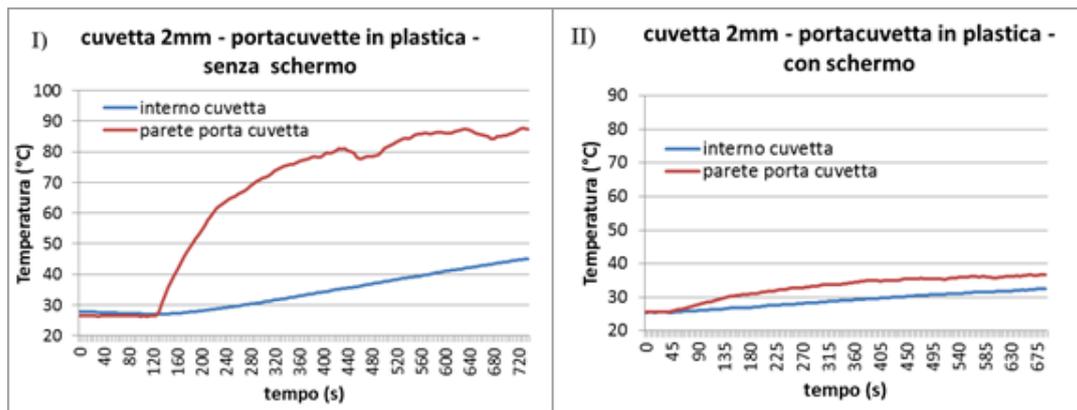


Figura 5.3-3 - andamento della temperatura di un campione alloggiato in una cuvetta da 2mm posta in un porta-cuvetta in plastica, con/senza schermo

Le prove svolte su porta-cuvetta in alluminio (Figura 5.3-4) hanno consentito di testare varie combinazioni, partendo dalla situazione in cui non si effettua nessun intervento a quella in cui si utilizza sia lo schermo che il peltier. Nel test senza schermo e peltier si può già vedere che la temperatura non raggiunge il livello del test precedente con il porta-cuvetta in plastica, arrivando in 10 minuti a 36°C invece di 45°C. introducendo lo schermo, la temperatura sale di soli 2 °C; con il peltier rimane pressoché stabile; mentre con i due sistemi abbinati la temperatura addirittura scende di circa 2°C. L'influenza del peltier è notevole e di sicuro sembra essere la soluzione migliore. Il problema è che un eventuale inserimento del peltier sul prototipo introdurrebbe una complessità non giustificata viste le prestazioni accettabili della schermatura. In base a ciò è risultato più opportuno optare per la configurazione più semplice, e quindi l'adozione del porta-cuvetta in alluminio schermato.

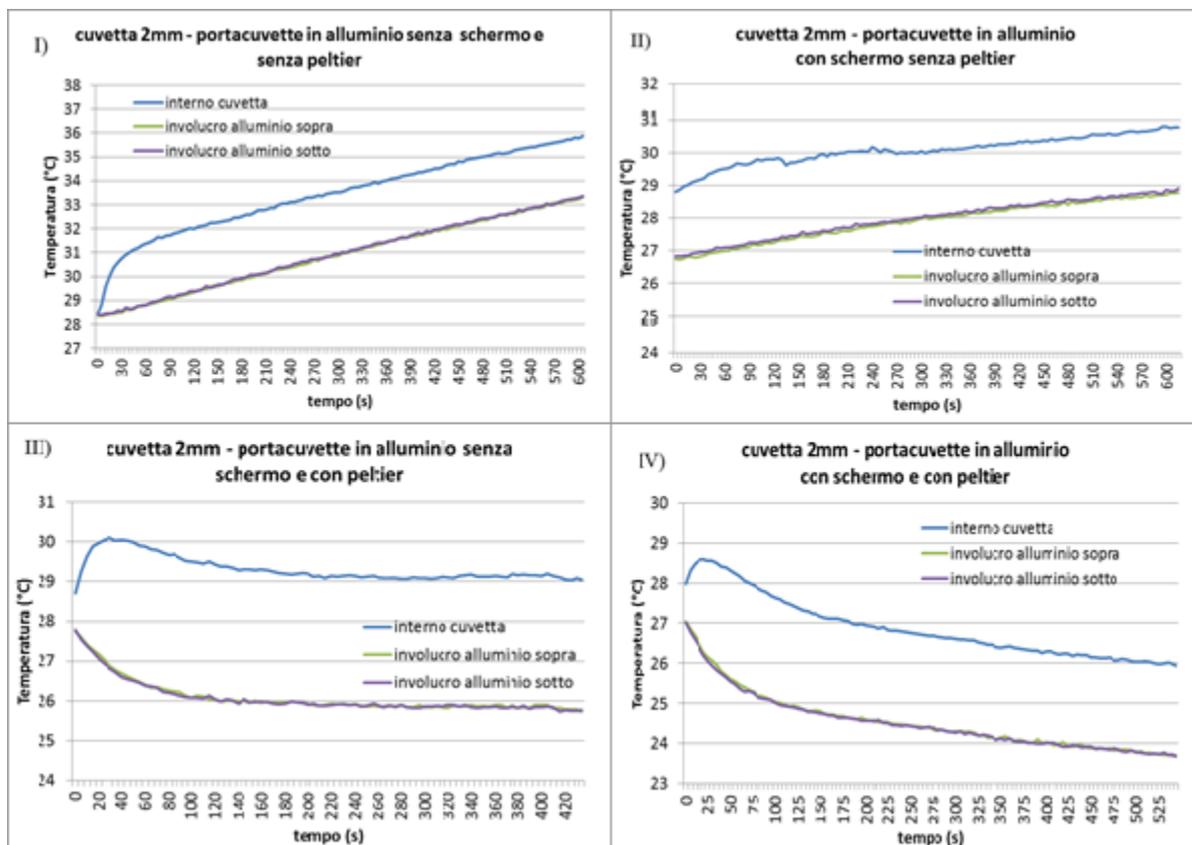


Figura 5.3-4 - andamento della temperatura di un campione alloggiato in una cuvetta da 2mm posta in un porta-cuvetta in alluminio, con/senza schermo e peltier

5.4. Costruzione prototipo NIR

Per la costruzione del prototipo NIR, sono risultate fondamentali le indicazioni emerse con i test sul pre-prototipo e quindi opportunamente ingegnerizzate dai tecnici di PTM. L'unica differenza sostanziale riguarda l'esclusione dell'amplificatore HAMAMATSU dato che la centralina è già provvista di un adeguato sistema di amplificazione del segnale elettrico proveniente dal fotodiode.

I filtri passabanda necessari all'analisi NIR sono alloggiati su un apposito disco movimentato da un motore DC per il posizionamento delle singole lenti (Figura 5.4-1).

I filtri passabanda alloggiati sulla ruota corrispondono alle lunghezze d'onda selezionate nelle prove "selezione delle bande tipiche per SS, Ntot, TAN e AGV". I 12 filtri montati corrispondono alle seguenti lunghezze d'onda: 1450 nm; 1680 nm; 1722 nm; 1734 nm; 2100 nm; 2139 nm; 2190 nm; 2208 nm; 2230 nm; 2270 nm; 2310 nm. Il filtro 1734 che non era stato inizialmente selezionato perché poco significativo, ma è stato comunque re-inserito per essere meglio valutato.

Il corretto posizionamento di tale ruota viene assicurato dalla presenza di sensori di prossimità che rilevano la presenza di camme opportunamente calettate sulla ruota stessa (Figura 5.4-1).

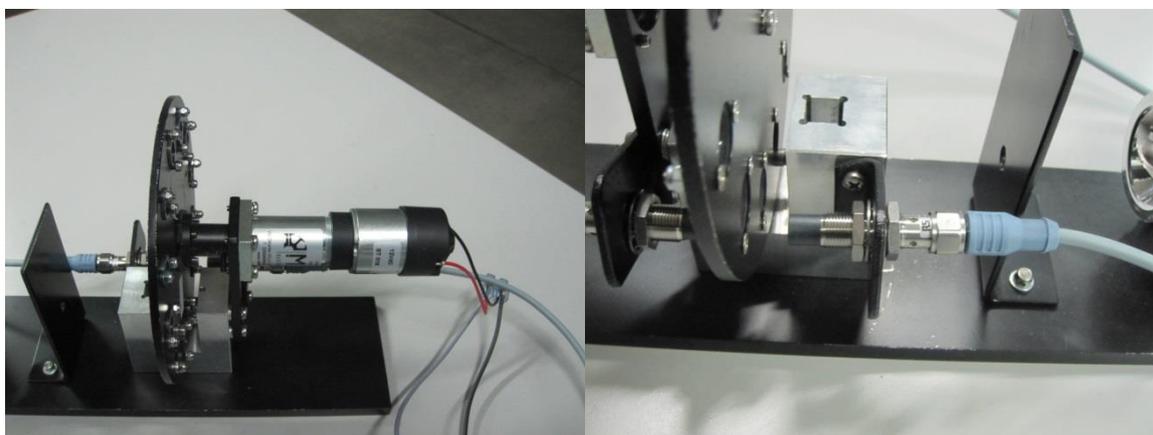


Figura 5.4-1 Motore DC, ruota porta-filtri e sensori proximity per il posizionamento dei filtri

La sorgente luminosa è costituita da una lampada alogena Osram 12Vdc 20W G4/8 il cui fascio luminoso colpisce il campione contenuto nella cuvetta a sua volta sostenuta da un supporto in alluminio. Fra lampada e cuvetta è stato interposto l'apposito diaframma (Figura 5.4-2).

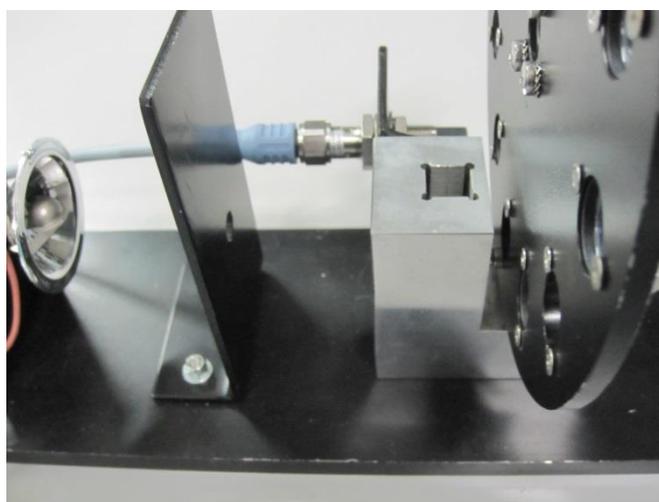


Figura 5.4-2 Particolare lampada-diaframma-porta-cuvetta

Attraversata la cuvetta, la radiazione prosegue la sua corsa attraversando la lente sostenuta dal suddetto disco e, infine, investe il fotodiodo (Hamamatsu G8373-01) la cui corrente erogata viene elaborata dalla scheda elettronica. Il fotodiodo viene anch'esso alloggiato nel supporto in alluminio (Figura 5.4-3).

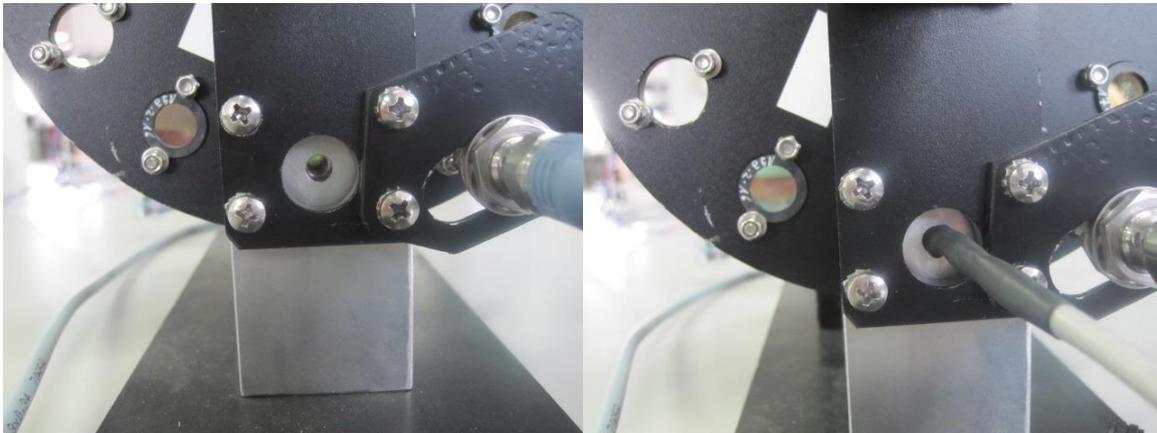


Figura 5.4-3 Alloggiamento del fotodiodo e lo stesso inserito e fissato

5.5. Sviluppo della centralina di acquisizione dati per i prototipi

La fase di progettazione hardware della scheda (Figura 5.5-1), denominata MBMT, è stata eseguita a partire dai requisiti che sono stati stabiliti in collaborazione col personale tecnico di PTM. La stesura del progetto è stata eseguita dall'ufficio tecnico della PTM, lo sbroglio della scheda, realizzazione dei circuiti stampati e montaggio sono stati invece eseguiti dalla ME montaggi.

Le caratteristiche fondamentali della scheda possono essere riassunte nei punti seguenti:

- Il cuore di tutto il sistema è il microcontrollore Fujitsu MB91F364G avente core RISC a 32 bit. E' un microcontrollore altamente affidabile e veloce (velocità di esecuzione 62,5ns per istruzione), incorpora al suo interno un notevole numero di periferiche (CAN, UART, port di I/O, etc) oltre che alle memorie lavoro e di programma, quest'ultima in tecnologia flash.
- L'alimentazione alla scheda è garantita da uno stadio switching che prevede all'ingresso un ampio range di tensioni (da 8 a 36vdc).
- L'interfaccia verso dispositivi esterni avviene tramite tre porte seriali indipendenti, di cui due RS232 e una RS485, e di una porta CAN-BUS. Per quanto riguarda la comunicazione dei dati tra la scheda di acquisizione e la centralina, è stato deciso dopo un'attenta analisi di utilizzare il sistema CAN-BUS. Il protocollo utilizzato dovrà essere basato su messaggi di 8 byte, identificati con un ID primario a 11 bit e velocità di comunicazione di 250Kbs.
- Sono altresì previsti:
 - quattro ingressi digitali, ad esempio per la lettura dello stato di proximity;
 - quattro uscite relè;
 - dodici uscite di potenza;
 - due ingressi per i rilevatori di livello.
- Sulla scheda vengono alloggiati tre chip ADS1234. Si tratta di convertitori analogico/digitale a 24 bit da quattro canali ciascuno. Sono previsti per i seguenti scopi:
 - acquisizione del peso tramite una cella di carico, al fine di calcolare la densità del liquido;
 - misurazione della conducibilità elettrica del liquame utilizzando il convertitore analogico/digitale a "vero valore efficace" LTC1968CMS8 prodotto dalla Linear Technology; inoltre, le linee elettriche afferenti alle sonde, e dunque immerse nel liquame, sono state

sezionate tramite contatti relè in modo tale che possano essere disabilitate allorquando si voglia acquisire altre grandezze (ad esempio il pH) che potrebbero essere influenzate dal passaggio di corrente fra le sonde EC.

- acquisizione di un segnale 0-20mA fornito da dispositivi (sensori) esterni;
- la misurazione della temperatura tramite due sonde PTM e una sonda PT100;
- acquisizione fino a sei segnali forniti da fotodiodi NIR con possibilità della loro pre-amplificazione.
- La progettazione dei vari stadi sopra descritti e la scelta dei componenti sono state eseguite in modo tale da garantire una elevata robustezza in termini di compatibilità elettromagnetica.



Figura 5.5-1 Scheda acquisizione dati

Il cablaggio della scheda di acquisizione prevede:

- Alimentazione tramite switching esterno 220vac/12v 100W.
- Connessione di una sonda termica per il rilievo della temperatura del liquido.
- Collegamento di quattro elettrovalvole per l'introduzione dell'acqua di lavaggio e lo scarico dei due contenitori.
- Ingresso del segnale 4-20mA fornito dallo strumento Newport per la misurazione del pH
- Collegamento delle celle di carico per la misura del peso da cui, noto il volume, viene calcolata la densità
- Connessione della sonda EC
- Pilotaggio di una pompa peristaltica per lo scorrimento di liquame nelle cuvette
- Pilotaggio della sorgente di radiazione luminosa incidente
- Pilotaggio del motore del disco porta filtro ottici
- Connessione di due proximity da usarsi come feedback di posizione del suddetto disco: un proximity afferisce alla "posizione zero" della ruota, l'altro intercetta le varie stazioni.

Software: Il software della scheda di acquisizione è stato creato ex-novo dalla C&B servizi in quanto attualmente non è presente nessun sistema in grado di compiere quanto richiesto dalle specifiche iniziali del progetto. Sostanzialmente il software della scheda di acquisizione è in grado di rilevare i valori delle grandezze fisiche dei sensori e successivamente inviare tali valori alla scheda di interfaccia WinCE, tramite comunicazione CAN-BUS. Il software della scheda di acquisizione è in grado di gestire i seguenti canali A/D:

- 1° canale A/D 1 → rilevazione peso del liquame (rilevato dalle celle di carico)

- 2° canale A/D 1 → rilevazione pH del liquame (rilevato da apposita sonda)
- 3° canale A/D 1 → conduttività elettrica sonda di riferimento
- 4° canale A/D 1 → conduttività elettrica sonda di misura liquame
- 1° canale A/D 2 → sonda di temperatura PTM
- 2° canale A/D 2 → sonda di temperatura PT100
- 3° canale A/D 2 → canale NIR1
- 4° canale A/D 2 → canale NIR2
- 1° canale A/D 3 → canale NIR3
- 2° canale A/D 3 → canale NIR4
- 3° canale A/D 3 → canale NIR5
- 4° canale A/D 3 → canale NIR6

Il software implementato nella scheda prevede:

- La possibilità di alternare misure di pH e conduttività elettrica: da prove effettuate sul campo, infatti, si evince che il passaggio di corrente elettrica nel liquido scaturito dalla presenza delle sonde EC, compromette l'attendibilità della misurazione pH. Si è pertanto provveduto a interporre sulla linea elettrica afferente le sonde di conduttività elettrica un contatto relè, il software provvederà a "tagliare" tali linee quando si provvede alla misurazione del pH.
- L'abilitazione dei proximity
- Filtraggio dei segnali analogici
- Il posizionamento della ruota porta-filtri a seguito di un comando fornito dalla centralina e assumendo, come feedback, i segnali forniti dai proximity.
- Inoltre, sono stati introdotti alcuni meccanismi di sicurezza, come ad esempio lo spegnimento della lampada dopo un certo tempo (impostabile) o la segnalazione di allarmi nel caso in cui il motore ruoti per un certo tempo senza intercettazione del proximity.

Scheda di interfaccia WIN-CE: La scheda di interfaccia (Figura 5.5-2) ha il compito di mettere in relazione i dati ricevuti dalla scheda di acquisizione dati mediante protocollo CAN-BUS per ottenere la misura delle concentrazioni dei nutrienti all'interno di liquami zootecnici ed altre grandezze fisiche. E' stata allo scopo realizzata una scheda basata sul microcontrollore Freescale iMX-35 avente piattaforma Arm-11; tale scheda prevede inoltre:

- display TFT a colori avente dimensioni da 7 pollici e risoluzione grafica 800x480;
- touch-screen per migliorare l'interfacciamento uomo-macchina;
- tastiera meccanica;
- controllo automatica della retroilluminazione per consentire visibilità anche in condizioni di luminosità ambientale intensa;
- porta USB;
- buzzer acustico;
- interfaccia CAN.

Il sistema operativo è Windows Embedded CE 6.0 R3 per il quale sono stati implementati i driver per la gestione delle risorse. Come già accennato nelle sezioni precedenti, è stato implementato un protocollo Can per lo scambio di dati fra centralina e scheda di acquisizione. I dati ricevuti dalla scheda fisica riguardano le seguenti grandezze fisiche:

1. Peso
2. Temperatura
3. Conduttività elettrica
4. pH

5. segnale della sonda NIR.

In particolare, i nutrienti che dovranno essere correlati sono i seguenti:

1. TKN (azoto totale)
2. N-NH₄ (azoto ammoniacale)
3. P₂O₅ (anidride fosforica)
4. K₂O (ossido di potassio)



Figura 5.5-2 Centralina di interfaccia

In dettaglio tutte le varie grandezze fisiche in analisi:

GESTIONE DEL PESO

Per la gestione del peso viene utilizzata la scheda di acquisizione dati e mediante CAN-BUS.

La scheda di interfaccia è in grado di configurare/acquisire i seguenti dati dalla scheda di acquisizione:

- Sensibilità
- Portata
- Divisione del peso
- Velocità di visualizzazione del peso
- Tara

I codici per la modifica della tara e tutti quelli inerenti alla modifica della calibrazione (cod. 27, 9, 10, etc..) vengono inviati alla scheda di acquisizione dati mediante comandi CAN per la modifica dei valori.

CALCOLO DELLA DENSITA'

Dal momento che la scheda di interfaccia è in grado di determinare la densità del liquame analizzato, è possibile impostare il volume del contenitore e gestire un ciclo di lavoro nel quale vengono aperte e chiuse delle elettrovalvole in modo tale da poter versare il liquame all'interno dell'apposito contenitore per effettuare la misurazione. La corretta gestione di questo ciclo, avviene grazie all'invio da parte della scheda di interfaccia di messaggi CAN per la modifica dello stato delle uscite alla scheda di acquisizione dati che a sua volta invierà messaggi contenenti le conferme degli aggiornamenti avvenuti. Sarà compito della scheda di acquisizione comunicare alla scheda di interfaccia lo stato degli ingressi, ai quali saranno collegati dei sensori atti a evitare il trabocco di liquido spillato durante il ciclo di lavoro.

MISURA DELLA TEMPERATURA

La scheda di acquisizione è in grado di fornire due valori di temperatura: due da una sonda PTM e uno da una sonda PT100. La scheda di interfaccia riceve un messaggio CAN contenente il valore di temperatura rilevato dalla sonda PTM ed un secondo messaggio CAN contenente il valore di temperatura rilevato dalla sonda PT100; entrambi i valori hanno delle sensibilità al decimo di grado.

CONDUTTIVITÀ ELETTRICA

Per la rilevazione della conduttività elettrica la scheda di acquisizione immette un segnale ad onda quadra in un resistore campione e nel liquido analizzato; questi due segnali vengono inviati ad un “convertitore a vero valore efficace”, viene fatto il rapporto tra i due segnali e quest’ultimo viene inviato tramite CAN alla scheda di interfaccia per poi essere confrontato con le curve di linearizzazione predisposte, per poter determinare la conduttività elettrica in mS.cm-1.

La scheda di interfaccia è in grado di configurare/interrogare la scheda di acquisizione circa il valore dei seguenti parametri:

- OFFSET del resistore Campione
- OFFSET della sonda

Per questi motivi all’interno della scheda di interfaccia sono presenti delle tabelle di linearizzazione pre-impostate e modificabili ed è possibile creare nuove curve. E’ prevista l’importazione ed esportazione delle curve in formato CSV. Dal valore di conduttività elettrica, sarà possibile risalire alla misura della concentrazione dei nutrienti all’interno del campione di liquame, tramite il confronto con le curve di correlazione. La scheda di interfaccia è in grado di poter memorizzare curve di correlazione con un massimo di 20 punti (valori), di poterne creare di nuove e di poter modificare quelle già esistenti.

pH

Il pH è rilevato da una sonda esterna che trasmette un segnale 4-20 mA alla scheda di acquisizione, che invia alla scheda di interfaccia tramite messaggio CAN il valore di corrente rilevato. La scheda di interfaccia ha il compito della effettuare la conversione del valore da corrente a pH.

SEGNALI NIR

La scheda di interfaccia è in grado di gestire il messaggio CAN contenente le informazioni circa il segnale NIR. La trattazione dei segnali provenienti dai fotodiodi è in fase di implementazione.

Il software della centralina (anch’esso implementato dalla C&B servizi) è stato progettato in modo tale che risulti facile e intuitivo, ciò si è reso possibile grazie alla cattivante interfaccia grafica disponibile con il sistema operativo Windows Embedded CE 6.0 R3. La schermata iniziale (Figura 5.5-3) mostra immediatamente i valori delle concentrazioni (1), del pH (2) e della temperatura (3):



Figura 5.5-3 Schermata iniziale

Le misurazioni della conduttività elettrica e del pH sono attivabili l’una in alternativa dell’altra premendo i corrispondenti tasti (4) e (5) sullo schermo.



Da tale schermata, premendo l'icona  è possibile accedere alla schermata (Figura 5.5-4) in cui vengono proposti i valori istantanei rilevati dai vari sensori connessi alla scheda di acquisizione dati:

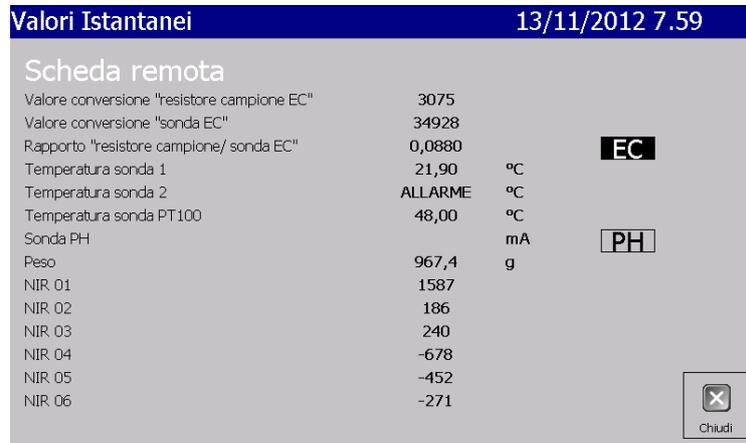


Figura 5.5-4 Valori istantanei

Anche in tale schermata è necessario attivare, in alternativa l'una all'altra, la misura della Conduttività elettrica e quella del pH cliccando sul corrispondente tasto posti alla destra dello schermo.

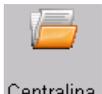
In tale contesto vengono visualizzati i valori istantanei provenienti dalla scheda di acquisizione:

- Valore di conversione resistore campione e sonda (EC) espresso tramite un valore a 18 bit;
- Rapporto tra i valori resistore campione e sonda (EC);
- Temperatura Sonda PTM 1 (°C);
- Temperatura Sonda PTM 2 (°C);
- Temperatura Sonda PT100 (°C);
- Valore di corrente della sonda PH (4-20mA);
- Peso nel contenitore (g);
- Valore di conversione di ciascun canale NIR (da 01 a 06) espresso in un valore a 18 bit.



Cliccando sul tasto  si torna alla schermata iniziale (Figura 5.5-3). Da questa, cliccando sull'icona



 si accede alla schermata (Figura 5.5-5) in cui vengono visualizzate i valori istantanei delle grandezze misurate dai sensori ma espresse in unità ingegneristiche:

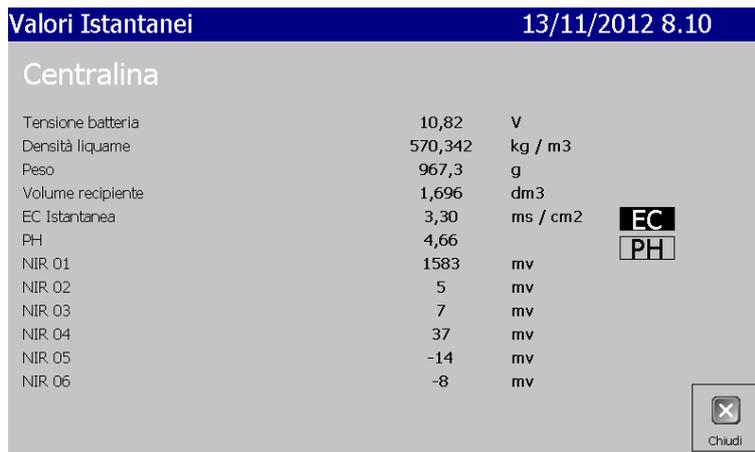


Figura 5.5-5 Schermata “Centralina”

Vengono visualizzati:

- La tensione di alimentazione alla scheda (in volt)
- La densità del liquame in Kg/m³ calcolata dividendo il peso rilevato dalle celle di carico con il volume del recipiente (impostabile)
- Peso in grammi
- Volume in dm³
- Valore della conducibilità elettrica espressa in ms/cm² (misura attivabile cliccando il tasto “EC” a destra del campo).
- Il valore del pH (misura attivabile cliccando il tasto “PH” a destra del campo).
- I valori dei singoli canali NIR



Sempre il tasto  consente di tornare alla schermata iniziale (Figura 5.5-3) da cui, cliccando l'icona



si accede alla schermata (Figura 5.5-6) che permette all'operatore di operare direttamente sul sistema di misura:

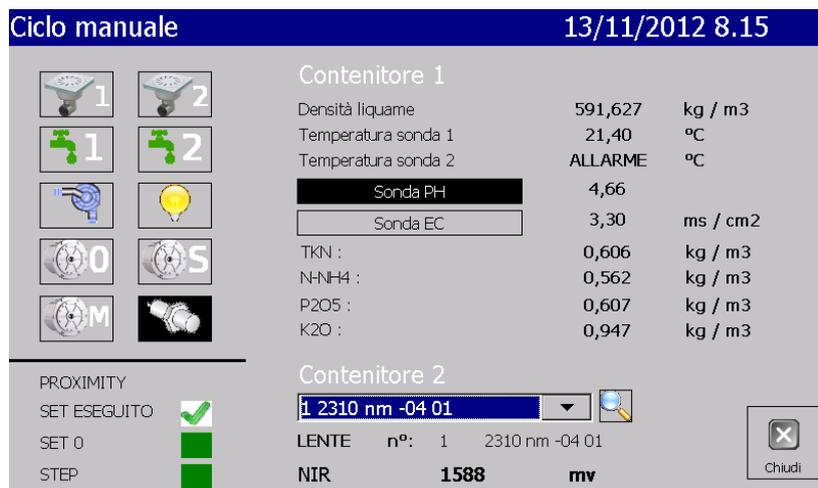


Figura 5.5-6 Schermata “Ciclo Manuale”

Le icone  e  permettono rispettivamente di attivare le elettrovalvole degli scarichi dei contenitori 1 e 2.

Le icone  e  attivano le elettrovalvole per l'introduzione dell'acqua di lavaggio rispettivamente nel contenitore 1 e nel contenitore 2. Sono icone che si comportano come "pulsanti", ovvero la corrispondente uscita è attivata solo finché il tasto viene premuto.

Il comando  pilota la pompa peristaltica per la circolazione del liquido nella cuvetta; si tratta anch'esso di un comando non ritentivo.

L'accensione della lampada avviene tramite l'icona 

Per quanto riguarda i comandi del motore sono stati previsti tre movimentazioni:

1. Ricerca della posizione zero : il motore si arresta in corrispondenza dell'intercettazione del proximity di set;
2. Posizionamento alla stazione successiva (step) : l'arresto è determinato, in questo caso, dall'intercettazione del proximity di "step";
3. Movimentazione continua (manuale): 

Lo stato dei proximity appare nell'angolo in basso a sinistra, così pure l'indicazione di "set eseguito" (Figura 5.5-7):

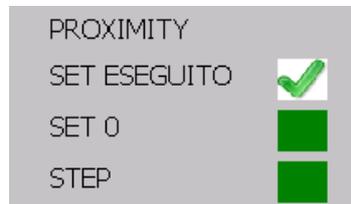


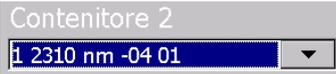
Figura 5.5-7 Stato dei proximity

Una volta eseguito il set è possibile stabilire la lente che intercetta il fascio luminoso, tale indicazione è riportata nella schermata (Figura 5.5-8) insieme al valore del canale NIR.

L'icona  permette, per scopi di test, di disattivare i proximity.



Figura 5.5-8 Posizione corrente del disco porta filtro

Esiste per la verità un'altra modalità per movimentare il disco, ovvero quello di scegliere una precisa posizione tramite l'apposito menu a tendina  e avviare il moto premendo

l'icona .

Nell'area centrale della schermata sono riportate nuovamente i dati misurati:

- densità del liquame
- temperature rilevate dalle due sonde
- pH
- concentrazione dei nutrienti

Non mancano, naturalmente, i comandi per attivare la misura EC o la misura pH tramite i tasti .

Il tasto  Chiudi permette nuovamente di passare alla schermata principale (Figura 5.5-3).

Infine il tasto  Menu permette di entrare in vari menu di impostazione (Figura 5.5-9).

Tramite opportuno comando è quindi possibile eseguire un ciclo in automatico per la rilevazione delle misure e successivo ciclo di lavaggio dei contenitori.



Figura 5.5-9 Menu

Senza entrare nei dettagli, verranno nel seguito descritti brevemente i menu più significativi.

Liquame

In questo menu (Figura 5.5-10) è possibile visualizzare, modificare, azzerare le tabelle di correlazione.



Figura 5.5-10 Menu LIQUAME

Tempo di Acquisizione

In questo menu (Figura 5.5-11) è possibile impostare il tempo in secondi (da 15 a 60) per lo svolgimento delle analisi.



Figura 5.5-11 Menu tempo di acquisizione

Eseguì analisi

In questo menu (Figura 5.5-12) è possibile avviare il ciclo di acquisizione delle informazioni.

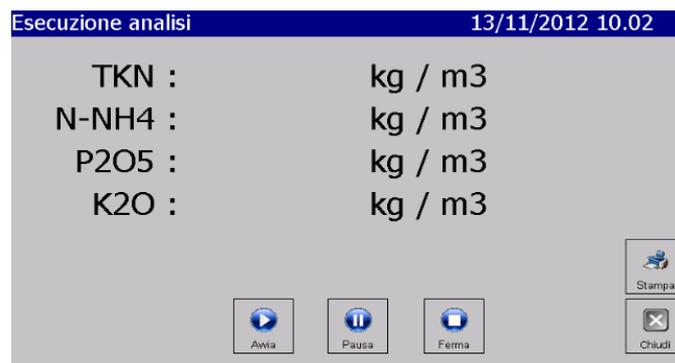


Figura 5.5-12 Menu analisi

Esporta dati

Da questo menu è possibile esportare le curve di correlazione presenti in centralina. Le curve vengono esportate in formato CSV. Il file creato si chiama CURVE_CORRELAZIONE_ESP.CSV.

Importa dati

Da questo menu è possibile importare le curve di correlazione presenti su chiavetta. Per l'importazione dei dati si consiglia di seguire la seguente procedura:

- esportare il file CURVE_CORRELAZIONE_ESP.CSV su chiavetta;
- aprirlo e modificarlo;
- salvarlo e chiuderlo;
- rinominarlo in CURVE_CORRELAZIONE_IMP.CSV;
- Importare il file in centralina.

Configurazione

Trattasi di un menu di configurazioni avanzate.

5.6. Test sui prototipi Epd e NIR

I prototipi sono stati realizzati per poter funzionare sia singolarmente che in serie, con il prototipo NIR a valle del prototipo Epd.

La verifica dei singoli dispositivi ha reso necessario lo svolgimento di prove sperimentali separate. Le prove eseguite sul prototipo Epd hanno riguardato solamente la verifica della sua reale utilizzabilità e dell'affidabilità nella misura della densità.

Le prove sul prototipo NIR sono state più articolate e hanno comportato la necessità di verifiche puntali su tutte le componenti utilizzate.

Per impostare l'utilizzo dei prototipi in serie si è cercato di definire una procedura analitica che tenesse conto di tutte le problematiche che emergono quando si devono gestire quantità di effluenti nell'ordine di qualche litro con strumentazione che deve movimentare il campione in modo semi-automatico. La procedura prevede che le misurazioni inizino dal prototipo Epd eseguendo un pre-filtraggio abbastanza grossolano (>5mm) per rimuovere l'eventuale presenza di corpi estranei o ingombranti, quali residui di lettiera o grumi. In seguito il campione viene immesso nel contenitore di misura, in cui si eseguono le misure di EC, pH, densità e temperatura.

Dopo di che il campione viene scaricato e inviato verso un secondo contenitore. Durante questo passaggio, il campione viene filtrato una seconda volta, ma più finemente (<1mm), per permetterne il pompaggio verso una cuvetta presente nel prototipo NIR. La cuvetta è il contenitore dove alloggia il campione durante la lettura ottica e date le sue dimensioni e il passo ottico ristretto per permettere alla luce di attraversare il campione, risulta evidente la necessità di filtrare finemente il campione.

In seguito all'acquisizione di tutte le misurazioni, dopo ogni campione, si esegue un ciclo di lavaggio con acqua, secondo il percorso che segue il campione. Tutte le operazioni, e quindi, movimentazione del campione, misura e lavaggio, sono gestite dall'operatore tramite una centralina di controllo.

I prototipi sono stati realizzati per poter funzionare sia singolarmente che in serie, con il prototipo NIR a valle del prototipo Epd. Prima di testare il funzionamento in serie, i due dispositivi sono stati testati singolarmente.

Le prove eseguite sul prototipo Epd, riguardanti solamente la verifica della sua reale utilizzabilità e dell'affidabilità nella misura della densità, hanno messo in luce alcuni limiti gestionali dovuti proprio alla misura di questo parametro. La presenza del contenitore da mantenere a volume costante e quindi la presenza di due scarichi (il troppo pieno e lo scarico sul fondo) insieme alla necessità di una filtrazione, seppure blanda, rende difficile la sua automazione e complessa la gestione del campione, proporzionalmente al suo contenuto di sostanza secca. Vista la difficoltà nel trovare correlazioni interessanti tra densità e Sostanza secca per i liquami bovini e i digestati, questa configurazione potrebbe essere comunque utilizzata efficacemente per i liquami suini.

Le prove sul prototipo NIR hanno riguardato innanzitutto la messa a punto della parte elettronica, molto più complessa rispetto al pre-prototipo e quindi l'individuazione del corretto livello di amplificazione del

segnale in centralina e la verifica della stabilità del segnale nel tempo. Da queste prime verifiche è emersa la necessità di accendere la centralina almeno un'ora prima e la lampada almeno 15 minuti prima di effettuare le letture di un qualsiasi campione, in modo che giungano a temperatura di regime e non influenzino il segnale elettrico del fotodiodo.

Su questo prototipo sono stati svolti numerosi test per valutare la qualità del segnale. Utilizzando un set campionario costituito da campioni di acqua e digestato con diverse diluizioni di AGV e NH_3 , sono emerse alcune criticità legate alla capacità di acquisire segnali che evidenziassero la differente composizione dei campioni, che hanno evidenziato la necessità di introdurre lenti che collimino la luce verso la cuvetta contribuendo a produrre un segnale più intenso. Inoltre sono emersi alcuni effetti inaspettati nel segnale dei filtri 1722, 1734 e 2190nm che hanno portato a svolgere verifiche considerevoli in merito all'affidabilità e ripetibilità delle misure acquisibili con questi filtri, con la considerazione finale dell'introduzione obbligatoria di una procedura di calibrazione dello strumento.

Per quanto riguarda lo sviluppo e verifica della procedura analitica impostata per l'utilizzo dei prototipi in serie, in Figura 5.6-1 viene mostrata la configurazione di utilizzo combinato dei prototipi Epd e NIR.



Figura 5.6-1 Configurazione completa dei prototipi

Nel primo contenitore (che corrisponde al Prototipo Epd), sovrastato da un sistema di filtraggio con maglia da 5mm, viene versato il liquame il quale sarà sottoposto a misurazione di peso, conduttività elettrica, temperatura e pH (Figura 5.6-2).



Figura 5.6-2 Primo contenitore e particolare delle celle di carico su cui è poggiato

Tramite elettrovalvole di scarico, il liquame passa dal primo contenitore ad un secondo contenitore passando per un filtraggio più selettivo. In tale secondo contenitore il liquido viene prelevato, tramite una pompa peristaltica e inviato alla cuvetta per essere sottoposto all'analisi NIR (Figura 5.6-3).

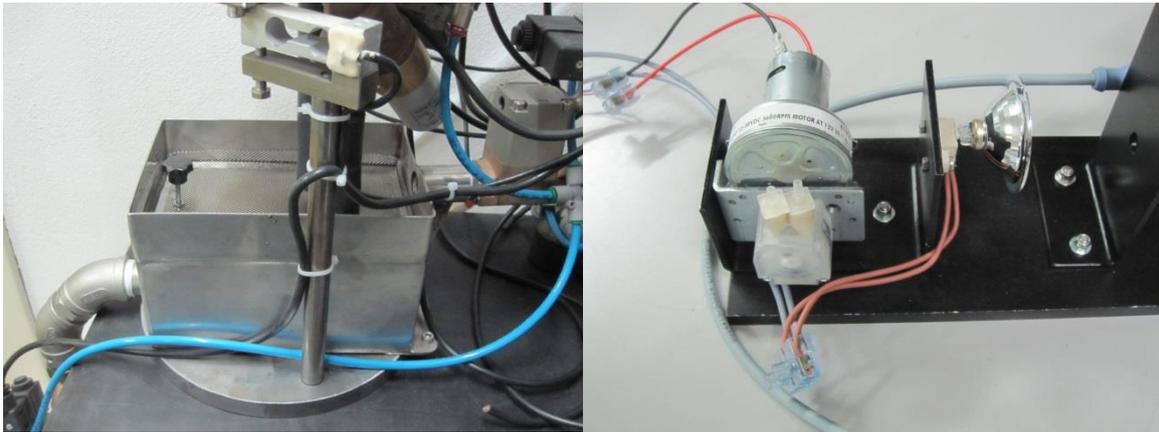


Figura 5.6-3 Secondo contenitore e pompa peristaltica di alimentazione della cuvetta

Il sistema è stato predisposto per facilitare lo svuotamento e la pulizia. Tramite un'elettrovalvola è possibile lo scarico dei contenitori e una leggera inclinazione assicura il completo svuotamento dei contenitori. Sono altresì previste le entrate per l'acqua di lavaggio (Figura 5.6-4).



Figura 5.6-4 Particolare dello scarico del secondo contenitore e particolare dell'ugello di lavaggio

Lo sviluppo dei prototipi, per quel che riguarda la componentistica (meccanica, elettronica ed ottica) e la metodologia di analisi del campione, ha richiesto un notevole lavoro di messa a punto, in quanto sono emersi problemi tecnici di varia natura. Ciò può essere giustificato dal fatto che essendo dispositivi realizzati ex-novo e innovativi come potenzialità applicative e quindi come configurazione tecnologica, è stato necessario valutare ogni singola componente in relazione alle altre e ogni parte del processo di analisi del campione.

Per garantire il buon funzionamento dell'apparecchiatura nel tempo è necessario prevedere la possibilità di una verifica periodica del funzionamento del dispositivo che si concretizza nella definizione di una procedura di controllo/calibrazione basata su una serie di misure condotte su soluzioni a contenuto noto dei parametri di azoto, fosforo e AGV. La procedura che verrà definita e sperimentata prevederà, con un'opzione specifica del software, la possibilità di calibrare il dispositivo per correggerne il funzionamento se necessario. Verrà pertanto studiata e sperimentata una metodologia che consente di svolgere queste funzioni in modo agevole, prevedendo, oltre che alle misure di EC, pH e densità anche quelle riflettometriche con campioni standardizzati che consentano all'utente di verificare il corretto funzionamento del dispositivo.

CAPITOLO 6

Utilizzo dei prototipi per la valorizzazione agronomica ed energetica degli effluenti zootecnici

6.1. Introduzione

L'attuale gestione degli effluenti zootecnici è regolamentata da specifiche norme nazionali e regionali che stabiliscono limiti negli apporti al campo di azoto e tempi di stoccaggio minimi per garantire un utilizzo corretto ed efficiente degli effluenti.

I recenti sviluppi che hanno consentito all'Italia di ottenere la richiesta di deroga riguardo i limiti di distribuzione degli effluenti definiti dalla direttiva nitrati, trova una delle sue importanti giustificazioni nella capacità da parte delle aziende zootecniche di monitorare e controllare, oltre che l'azoto, anche il fosforo distribuito con gli effluenti. Inoltre, molte aziende stanno attuando sempre più soluzioni di trattamento in forma consortile e gestione degli effluenti che richiedono una dettagliata registrazione dei conferimenti sia mediante trasporto, sia in condotte in pressione.

Nel panorama dei trattamenti degli effluenti, siano essi consortili o a carico di una singola azienda, la digestione anaerobica è sicuramente uno tra i più diffusi.

Come riportato nel Capitolo 2, per ottenere il buon funzionamento della digestione anaerobica è molto importante eseguire un monitoraggio continuo di specifici parametri di processo, tra cui gli acidi grassi volatili (AGV).

Sia nel caso della valorizzazione agronomica che energetica, risulterebbe di fondamentale utilità l'uso di un dispositivo, attualmente non disponibile sul mercato, in grado di misurare con buona precisione sia il contenuto di nutrienti (N-P-K) nei carri per il trasporto del liquame o nelle condotte, che il contenuto di AGV nei digestori.

Il primo ambito che prendiamo in considerazione, come possibile applicazione del sistema analitico realizzato, riguarda la sua applicazione a supporto di un corretto utilizzo agronomico degli effluenti zootecnici e digestati. La configurazione attuale dei prototipi consente il loro utilizzo in-situ e quindi presso l'azienda agricola. Questo non permette l'acquisizione di un consistente set analitico che si può ottenere da un utilizzo on-line, ma permette comunque di effettuare l'analisi di qualche campione di effluente, in prossimità della distribuzione in campo, ottenendo le indicazioni relative al contenuto di nutrienti, necessarie alla pianificazione di una fertilizzazione organica equilibrata. Le misurazioni effettuate dai prototipi saranno inoltre integrate da alcune informazioni raccolte presso l'azienda, dato che la situazione puntuale del contesto operativo, al momento del campionamento, incide notevolmente sulle caratteristiche del campione.

La seconda applicazione prevista per i prototipi Epd e NIR, e cioè il controllo del processo di digestione anaerobica, fornirà una stima del contenuto di AGV nel materiale in fermentazione, in modo da poter impostare l'alimentazione dell'impianto tenendo conto della sua condizione produttiva. Questo parametro può acquisire un'importanza maggiore nel momento in cui viene inserito nel sistema di supporto alla gestione degli impianti, descritto nel capitolo 2.

La ragione di fondo che ci ha portato a sviluppare due prototipi anziché uno solo, non risiede soltanto nelle differenze sostanziali che li caratterizzano ma c'è un altro aspetto importante da tenere in considerazione.

Infatti è previsto l'utilizzo modulare dei prototipi, con l'obiettivo di coprire esigenze aziendali che necessitano di differente grado di accuratezza.

Il prototipo Epd prevede un'utilizzazione legata alle finalità aziendali e di indicazione di massima del contenuto di azoto e fosforo dei liquami. Le caratteristiche di questo dispositivo possono però essere non adeguate a una caratterizzazione dettagliata degli effluenti, in termini di accuratezza assoluta di misura.

Quest'ultimo dato assume particolare rilevanza in tutte quelle situazioni dove sia espressamente richiesta la conoscenza degli apporti fertilizzanti di fosforo oltre a quelli di azoto (adesione alla deroga nitrati o conferimento ad un impianto consortile). A tal proposito, il prototipo NIR può integrare il prototipo Epd in modo da rispondere a queste esigenze.

Lo sviluppo dei prototipi, come riportato nel Capitolo 5, ha richiesto un notevole lavoro di messa a punto, in quanto sono emersi problemi tecnici di varia natura. Ciò non ha reso possibile una valutazione approfondita del loro corretto funzionamento e della loro capacità di fornire misure affidabili, al di là di test specifici sulla componentistica o a limitati set di campioni. Per questo motivo si è deciso di impostare una simulazione partendo dalle misure acquisite con strumentazione da laboratorio (spettri NIR) o da campo (EC, pH e densità).

6.2. Obiettivo

La valutazione del sistema di misura è avvenuta impostando alcune simulazioni che consentissero di verificarne la capacità nel fornire stime con errore accettabile, sia del contenuto di SS, Ntot, TAN, Ptot e Ktot, che degli AGV contenuti negli effluenti zootecnici e digestati analizzati. Inoltre, è stata valutata l'integrazione tra le misurazioni effettuate dai prototipi e i dati aziendali relativi alla gestione degli effluenti, all'alimentazione animale e alla gestione dell'impianto di biogas, per capire se queste informazioni potessero incrementare la qualità complessiva della stima dei nutrienti.

6.3. Materiali e Metodi

La messa a punto del sistema di misura può essere suddivisa in 5 fasi operative.

Nelle prime 2 fasi si è proceduto alla valutazione della potenziale capacità estimativa dei singoli prototipi. Le misurazioni che dovrebbe fornire il prototipo Epd sono state utilizzate per stimare il contenuto di SS, Ntot, TAN, Ptot e Ktot, mentre le misure attese del prototipo NIR, per stimare il contenuto di SS, Ntot-TAN e AGV. La stima del Ptot e Ktot, non è stata presa in esame, in quanto non determinabili in maniera accurata con la spettroscopia NIR.

Nella terza fase è stata valutata l'integrazione delle misure fornite dai due dispositivi (Epd e NIR) e quindi l'eventuale miglioramento della qualità predittiva per quanto riguarda il contenuto di SS, Ntot-TAN e AGV.

Nella quarta fase di lavoro è stato sviluppato un modello che mettesse in correlazione le caratteristiche dell'allevamento con la composizione del campione in termini di SS, Ntot, Ptot e Ktot, nel tentativo di individuare i fattori più significativi e la possibilità di utilizzarli per affinare le misure strumentali.

Nell'ultima fase si è valutato il comportamento complessivo del sistema per la stima dei nutrienti e quindi la combinazione delle misure effettuate dai prototipi Epd e NIR con i fattori più significativi derivanti dalle caratteristiche aziendali.

Le simulazioni sono state eseguite utilizzando il set campionario completo riportato in Tabella 3.4-1 e Tabella 3.4-2, considerando sia le analisi dei campioni tal quali che dei campioni filtrati. Questo doppio utilizzo è dovuto esclusivamente per motivi tecnici in quanto il campione durante l'analisi con il prototipo Epd viene analizzato tal quale, mentre nel prototipo NIR dopo un filtraggio fine. Le analisi sui campioni tal

quali sono state correlate con le misure chimico fisiche e quindi derivanti dal prototipo Epd; le analisi sui campioni filtrati invece con l'analisi spettrale del prototipo NIR.

In base alle indicazioni emerse nel Capitolo 4, nella simulazione sono stati impiegati solo gli spettri acquisiti con la condizione sperimentale "petri-filtrato" sottoposti a specifici pretrattamenti matematici. Innanzitutto è stata fatta la media delle 3 letture ripetute per ogni condizione sperimentale; sullo spettro medio è stato eseguito uno smoothing (media mobile, passo 11) e infine la derivata prima (gap size 9). Questo per mantenere la stessa impostazione adottata nell'elaborazione che ha portato ad individuare le lunghezze d'onda di nostro interesse (utilizzate poi per scegliere i filtri passa-banda da montare sul prototipo). Infatti con l'ultimo passaggio della simulazione è stato svolto un lavoro di pulizia dello spettro, tenendo soltanto i segnali acquisiti nelle lunghezze d'onda significative (simulando quindi il segnale derivante dai filtri passa-banda) per la stima dei componenti di nostro interesse, ed eliminando le parti ritenute inutili o ridondanti.

Le misure chimico fisiche invece non hanno subito elaborazioni in quanto il prototipo Epd le fornisce basandosi sugli stessi principi della strumentazione commerciale.

6.3.1. Prototipo Epd & Prototipo NIR

Impostazione della simulazione

I valori delle misure chimico-fisiche (Ec, pH e densità) e le lunghezze d'onda selezionate dagli spettri sono stati impiegati per eseguire le elaborazioni statistiche distinte per le prime 3 fasi operative, utilizzando la stessa tecnica di analisi statistica: la regressione lineare multipla (MLR). Il software utilizzato è Unscrambler CAMO® versione 9.7.

Con le misure attese dal prototipo Epd sono stati costruiti modelli MLR utilizzando come variabili indipendenti i valori di EC, pH e densità, per stimare a turno le variabili dipendenti e cioè: il contenuto di SS, Ntot, TAN, Ptot e Ktot. La stima di questi analiti è relativa al loro contenuto in campioni tal quali.

Con le misure attese dal prototipo NIR sono stati costruiti modelli MLR utilizzando come variabili indipendenti i segnali delle sole lunghezze d'onda selezionate. In questo caso le variabili dipendenti erano la SS, Ntot-TAN e AGV e sono da riferirsi al loro contenuto in campioni filtrati.

Nell'ultima elaborazione sono stati sviluppati modelli MLR utilizzando tutte le misure ottenibili dai prototipi come variabili indipendenti: quelle ottiche sui campioni filtrati e quelle chimico-fisiche sui campioni tal quali. Mentre, come variabili dipendenti solamente la SS, Ntot e TAN relativi ai campioni filtrati.

Da quanto emerso dall'esecuzione dell'Anova riportata nel paragrafo 4.3 "Lettura del campione con spettroscopia NIR in diverse condizioni analitiche", in cui è stato confrontato il pH, l'EC e AGV in campioni tal quali e successivamente filtrati, non risultano differenze significative derivanti dal trattamento di filtrazione.

6.3.2. Modello correlazione "stalla –liquame"

La qualità predittiva dei modelli MLR sviluppati per la stima del contenuto di nutrienti degli effluenti zootecnici, può essere ottimizzata in seguito all'introduzione di nuove variabili a supporto di NIR, EC, pH e densità. Queste variabili derivano dall'elaborazione delle informazioni raccolte presso gli allevamenti, cercando di individuare la presenza di pratiche gestionali che possano incidere sulla composizione del liquame.

Come discusso nel Capitolo 3, ad ogni azienda campionata è stato sottoposto un questionario relativo all'alimentazione del bestiame e alla gestione degli effluenti zootecnici. I dati raccolti sono stati organizzati ed

elaborati per poter impostare l'elaborazione statistica necessaria ad individuare i fattori, relativi all'allevamento e alle modalità di gestione del liquame, che siano in grado di affinare le misure strumentali.

Il lavoro svolto può essere suddiviso in tre parti:

Nella **prima parte** sono state organizzate in tabelle Excel le informazioni e i dati di maggior interesse delle aziende campionate e dei relativi campioni prelevati. Si tratta dei dati anagrafici, delle caratteristiche dell'allevamento, dell'alimentazione degli animali, delle analisi chimico-fisiche dei campioni, dei fattori che hanno influenzato l'atto di prelievo del campione e dei dati meteo.

Nella **seconda parte** si è proceduto alla realizzazione del database in Access per poter incrociare i dati presenti nelle tabelle e ottenere una tabella finale su cui eseguire le elaborazioni statistiche.

Nella **terza parte** è stata svolta l'elaborazione statistica impostando delle Regressioni Lineari Multiple (MLR). Il software utilizzato è IBM SPSS versione 19.

Prima parte – organizzazione informazioni aziendali

Tabella "Aziende"

Questa tabella raccoglie tutte le aziende agricole campionate. Il campionamento ha interessato aziende di bovini da latte, suini da ingrasso e suini a ciclo chiuso, oltre ad aziende con impianti di biogas che utilizzassero liquame con o senza aggiunta di biomasse. Le informazioni presenti sono:

- CODICE_AZIENDA: codice univoco assegnato in base all'ordine di campionamento, composto da un numero progressivo scritto nel formato "000, 001, ecc.";
- ID_PROC: codice del procedimento nitrati (PUA-PUAS) relativo all'anno 2010, anch'esso univoco per ogni azienda;
- CUA: dato fiscale delle aziende;
- RAGIONE_SOCIALE: nominativo legale delle aziende;
- INDIRIZZO_LEGALE: relativo alla sede dell'azienda;
- DES_COMUNE_PRESENTAZIONE: comune in cui risiede l'allevamento;
- SIGLA_PROVINCIA_PRESENTAZIONE: provincia in cui risiede l'allevamento.

Tabella "Analisi"

Questa tabella raccoglie tutte le analisi chimico-fisiche eseguite sui campioni di effluente zootecnico e digestato prelevati nelle aziende agricole. Per ogni campione sono riportate le analisi relative al campione tal quale e al filtrato liquido. A parte i primi 36 campioni (utilizzati per le prove sperimentali riportate nel Capitolo 4) le analisi sui filtrati sono più semplificate e riguardano solo alcuni parametri di quelli analizzati per i campioni tal quali (SS, SV, Ntot, pH, EC). In alcune aziende è capitato di prelevare più di un campione, questo per due motivi. Il primo è legato al fatto che in azienda ci fossero più tipologie di effluente/digestato e che fosse possibile campionarle separatamente; il secondo è legato al fatto che sono stati fatti campionamenti in momenti diversi.

Tabella "Alimentazioni"

Questa tabella raccoglie tutti i dati relativi all'alimentazione degli animali il cui effluente è stato campionato, e la razione degli impianti di biogas. L'obiettivo era quello di recuperare il contenuto di PG (%SS) e P (%SS) medi per ogni azienda, per quanto riguarda gli effluenti zootecnici; e il contenuto di N (%SS) e P (%SS) immesso nell'impianto di biogas tramite biomasse aggiuntive oltre agli effluenti aziendali. Questi dati sono stati ottenuti in 3 modi: direttamente dall'allevatore; calcolati a partire dalla razione alimentare dichiarata dall'allevatore, utilizzando dati bibliografici relativi al contenuto di PG e P di ogni

alimento; da bibliografia nei casi in cui è stato impossibile recuperare qualsiasi tipo di informazione in azienda.

Tabella "Allevamento"

La tabella riporta tutte le informazioni, relative alle strutture di allevamento, che avessero una potenziale incidenza sulla composizione del liquame. Queste informazioni sono state raccolte a partire dai dati presenti sul PUA-PUAS e da un questionario sottoposto all'allevatore al momento della visita in azienda per il prelievo del campione.

Dati derivanti da PUA-PUAS:

- ID_PROC: codice del procedimento nitrati (PUA-PUAS) relativo all'anno 2010, ricavato dalla tabella aziende;
- CODICE_AZIENDA: ricavato dalla tabella aziende;
- RAGIONE_SOCIALE: ricavato dalla tabella aziende;
- COD_STRUTTURA: codice della struttura di allevamento ricavata dal PUA-PUAS;
- DES_SPECIE: BOVINI DA LATTE o SUINI;
- DES_CAT_ALLEV: categoria degli animali allevati. Per i BOVINI DA LATTE espressa in RIMONTA, VACCHE IN LATTAZIONE, VACCHE IN ASCIUTTA. Per i SUINI espressa in SCROFE, LATTONZOLI, MAGRONCELLI, MAGRONI E SCROFETTE, SUINO GRASSO DA SALUMIFICIO;
- PESO_VIVO: espresso in kg medi di ogni categoria allevata;
- COD_STABULAZIONE: codice numerico che indica una tipologia di stabulazione ricavata dal PUA-PUAS;
- DES_STABULAZIONE: descrizione della tipologia di stabulazione ricavata dal PUA-PUAS ma verificata in azienda;
- LIQUAME: produzione di liquame espressa in m³/tP.V. in base alla DES_CAT_ALLEV e alla DES_STABULAZIONE. Primo indicatore della diluizione del liquame prodotto, integrato da DES_TECNICA_RIMOZIONE;
- LETAME: produzione di letame espressa in m³/tP.V. in base alla DES_CAT_ALLEV e alla DES_STABULAZIONE;
- SUPERFICIE_COPERTA: superficie coperta di ogni struttura (COD_STRUTTURA);
- SUPERFICIE_TERRA: eventuale superficie scoperta in terra interessata come zona di stabulazione;
- SUPERFICIE_CEMENTO: eventuale superficie scoperta in terra interessata come zona di stabulazione;

Dati derivanti da ValorE:

- EMI_STAB: perdita di azoto in percentuale sull'azoto totale, in base alla DES_CAT_ALLEV e alla DES_STABULAZIONE ricavata dalle tabelle di ValorE;

Dati derivanti dal questionario aziendale:

- STRUTTURA_CAMPIONATA: assegnazione di un codice numerico per indicare se la struttura è stata campionata o meno. 1 – struttura campionata, 0 – struttura non campionata;
- DES_TECNICA_RIMOZIONE: descrizione della tecnica di rimozione del liquame dalla struttura di allevamento. Per i BOVINI DA LATTE: RASCHIATORE, FESSURATO CON FOSSA SOTTOSTANTE, FESSURATO CON RICIRCOLO, FLUSHING CON SEPARATO. Per i SUINI: FOSSA SOTTOSTANTE, VACUUM, FOSSA IN PENDENZA, FOSSA SOTTOSTANTE CON RICIRCOLO, TRACIMAZIONE <0.5m, CASSONE A RIBALTAMENTO, TRACIMAZIONE >0.5m.
- COD_TECNICA_RIMOZIONE: assegnazione di un codice numerico per indicare l'incidenza della tecnica di rimozione sulla diluizione del liquame. In dettaglio, per i BOVINI DA LATTE: 1 –

RASCHIATORE e FESSURATO CON FOSSA SOTTOSTANTE, 2 - FESSURATO CON RICIRCOLO, 3 - FLUSHING CON SEPARATO. Per i SUINI: 1 - FOSSA SOTTOSTANTE e VACUUM, 2 - FOSSA IN PENDENZA e FOSSA SOTTOSTANTE CON RICIRCOLO, 3 - TRACIMAZIONE <0.5m, 4 - CASSONE A RIBALTAMENTO, 5 - TRACIMAZIONE >0.5m.

- NUM_CAPI_SPECIE: numero di capi presenti per DES_CAT_ALLEV;
- NUM_CAPI_SPECIE_STAB: numero di capi presenti in una struttura (COD_STRUTTURA), in base alla DES_CAT_ALLEV che abbiano una DES_STABILAZIONE uniforme.
- PG_(%SS): contenuto di proteina grezza sul secco, calcolata nella tabella alimentazioni;
- P_(%SS): contenuto di fosforo sul secco, calcolata nella tabella alimentazioni;
- DILUIZIONE_RAZIONE: valore numerico ad indicare l'entità della diluizione della razione. 1 – razione non diluita, n – parti di acqua rispetto all'alimento secco.
- QUALITA'_DATO_RAZIONE: indicatore della qualità del dato relativo all'alimentazione. 0 – razione alimentare mancante, 1 – dati incompleti relativi al contenuto di fosforo di alcuni alimenti (nuclei), 2 – razione completa con i dati di PG e P presenti;

Tabella "Caratteristiche campione"

In tabella sono riportati i fattori che hanno influenzato le caratteristiche del campione prelevato. Questi riguardano le condizioni puntuali dell'allevamento e del meteo al momento del campionamento; eventuali trattamenti subiti che hanno inciso significativamente sulla composizione (separazione solido-liquido o digestione anaerobica specificando l'aggiunta o meno di biomasse al liquame trattato).

Dati generali di inquadramento del campione:

- CODICE_AZIENDA
- SIGLA_PROVINCIA_PRESENTAZIONE
- CODICE_CAMPIONE
- DATA_CAMPIONE_fine: data del campionamento
- ETA'_MAX: età massima del liquame campionato
- DATA_CAMPIONE_inizio: rappresente l'ETA'_MAX espressa in formato di data. Questo dato serve per poter calcolare in seguito la somma delle precipitazioni e la media delle temperature nel periodo in cui è stato stoccato il campione fino al momento del prelievo.
- etichetta_campione: codice con cui è stato classificato ogni campione al momento del prelievo, per poterlo distinguere in modo inequivocabile.
- tipologia_effluente: descrizione dell'effluente campionato. Le tipologie campionate sono: Liquame bovini da latte, Liquame suini ciclo chiuso, Liquame suini ciclo aperto riproduzione, Liquame suini ciclo aperto ingrasso, Digestato solo liquame bovini, Digestato solo liquame suini, Digestato misto di liquami bovini + biomasse + scarti agroindustria, Digestato misto di liquami suini + biomasse + scarti agroindustria, Digestato misto di liquami suini e/o bovini + biomasse + altri relui, Digestato misto di liquami suini e bovini + biomasse + scarti, Separato liquame suino, Separato liquame bovino, Separato digestato suino, Separato digestato bovino.
- TRATT_SEPARAZIONE: assegnazione di un codice numerico per indicare se il campione ha subito un trattamento di separazione o meno. 1 – separato liquido, 0 – non separato;
- TRATT_DIGESTIONE: assegnazione di un codice numerico per indicare se il campione ha subito un trattamento di digestione anaerobica o meno. 1 – digestato, 0 – non digerito;
- aggiunta_BIOMASSA_(%tq): percentuale di aggiunta di biomassa al liquame, se trattato con digestione anaerobica;

- N_BIOMASSA_(%SS): contenuto di azoto della biomassa aggiunta al liquame durante la digestione anaerobica;
- P_BIOMASSA_(%SS) : contenuto di fosforo della biomassa aggiunta al liquame durante la digestione anaerobica;
- QUALITA'_DATO_TRATTAMENTO: indicatore della qualità del dato relativo al campione. 0 – razione alimentare dell'impianto e analisi del liquame pre-trattamento mancanti, 1 – razione alimentare dell'impianto o analisi del liquame pre-trattamento mancanti, 2 – razione e analisi liquame disponibili;
- RIPETIZIONE_CAMPIONE: quante volte è stata prelevata la stessa tipologia di effluente dalle stessa azienda. In dettaglio: 1 – un campionamento, 2 – due campionamenti, 3 – tre o più campionamenti;
- MISCELAZIONE: indicatore della qualità della miscelazione del campione. In dettaglio: 0 – campione non miscelato, 1 – campione discretamente miscelato, 2 – campione ben miscelato;
- ACQUE_MUNGITURA: indicatore della quantità di acqua di mungitura presente nei campioni di liquami bovini. In dettaglio: 0 – assenza, 1 – presenza modesta, 2 – presenza elevata;
- ACQUE_ABBEVERATA: indicatore della quantità di acque di abbeverata presente nei campioni. In dettaglio: 0 – assenza, 1 – presenza modesta, 2 – presenza elevata;
- ACQUE_RAFFRESCAMENTO: indicatore della quantità di acque di raffrescamento presente nei campioni. In dettaglio: 0 – assenza, 1 – presenza modesta, 2 – presenza elevata;
- ACQUE_LAVAGGIO: indicatore della quantità di acque di lavaggio presente nei campioni. In dettaglio: 0 – assenza, 1 – presenza modesta, 2 – presenza elevata;
- PRESENZA_ACQUE_PIOVANE: indicatore della presenza o meno di eventuali acque meteoriche presenti nei campioni. In dettaglio: 0 – assenza, 1 – presenza;
- QUANTITA'_ACQUE_PIOVANE: entità delle eventuali precipitazioni verificatesi nel periodo di stoccaggio del liquame prima del campionamento. Questo dato deriva dall'archivio ARPA, ma la sua elaborazione richiede la realizzazione di un opportuno modulo di calcolo su access.
- TEMPERATURA: entità delle temperature verificatesi nel periodo di stoccaggio del liquame prima del campionamento. Questo dato deriva dall'archivio ARPA, ma la sua elaborazione richiede la realizzazione di un opportuno modulo di calcolo su access.

Tabella "Meteo"

Tabella che raccoglie i dati giornalieri di precipitazione e temperatura degli anni 2011, 2012, 2013 (fino ad agosto), per le 5 provincie interessate dal campionamento: Milano, Lodi, Bergamo, Brescia, Cremona. Sono state scelte 2 centraline per provincia per garantire la completezza dei dati necessari, posizionate nelle vicinanze delle aziende campionate.

Seconda parte – Realizzazione del Database

Database stalla-liquame

La realizzazione del database ha permesso di elaborare i dati in modo da ottenere una tabella finale che raccogliesse tutte le informazioni relative ai campioni prelevati e alle strutture che li hanno originati.

- a. Realizzazione modulo "meteo". La scrittura di tale modulo ha permesso di calcolare per ogni campione la quantità di acque piovane e la media della temperatura, del periodo di stoccaggio del liquame anteriore al campionamento. In dettaglio, a partire dalla DATA_CAMPIONE_inizio e DATA_CAMPIONE_fine, presenti in "Tabella Caratteristiche Campione", è stato selezionato in "tabella meteo", in base alla provincia di residenza

dell'azienda, il corrispondente intervallo di tempo, per il quale è stata calcolata la somma delle precipitazioni e la media delle temperature.

- b. Query "indici allevamento". L'obiettivo è di avere tutte le informazioni relative ad ogni campione su un record per poter svolgere le elaborazioni statistiche. Il problema riguarda le numerose strutture di stabulazione che normalmente sono presenti in ogni allevamento e che occupano più di un record. Questo rende difficile mettere in correlazione il campione, con le strutture in cui è stato prodotto. La query ha permesso di risolvere tale problema raggruppando, per ogni azienda, i record dei parametri di nostro interesse ponderandoli sul peso vivo degli animali presenti in ogni struttura. Ciò è stato possibile inserendo i seguenti campi: INDICE_PROD_LIQ; INDICE_EMI_STAB; INDICE_TEC_RIM; INDICE_PG; INDICE_P; INDICE_DIL_RAZ; INDICE_QUAL_DATO.

Ricavati con il procedimento riportato in Tabella 6.3-1.

Tabella 6.3-1 - calcolo degli indici inseriti nella Query "indici allevamento"

A	B	peso mandria	indice
Liquame	$B1 = \text{somma}(\text{Liquame} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO}/1000)$	NUM_CAPI_SPECIE_STAB * PESO_VIVO / 1000 * STRUTTURA_CAMPIONATA	Indice_prod_liq = B1 / peso mandria
EMI_STAB	$B2 = \text{somma}(\text{EMI_STAB} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_emi_stab = B2 / peso mandria
DES_TECNICA_RIMOZIONE	$B3 = \text{somma}(\text{DES_TECNICA_RIMOZIONE} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_tec_rim = B3 / peso mandria
PG	$B4 = \text{somma}(\text{PG} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_PG = B4 / peso mandria
P	$B5 = \text{somma}(\text{P} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_P = B5 / peso mandria
DILUIZIONE_RAZIONE	$B6 = \text{somma}(\text{DILUIZIONE_RAZIONE} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_dil_raz = B6 / peso mandria
QUALITA' DATO_RAZIONE	$B7 = \text{somma}(\text{QUALITA'_DATO_RAZIONE} * \text{NUM_CAPI_SPECIE_STAB} * \text{PESO_VIVO} / 1000)$		Indice_qual_dato = B7 / peso mandria

- c. Query "caratteristiche campione + analisi". Questa operazione consiste semplicemente nell'unione delle tabelle "caratteristiche campione" e "analisi" in base al codice del campione. L'unica modifica riguarda l'inserimento di un nuovo campo denominato PIOGGIA derivato dalla moltiplicazione dei campi PRESENZA_ACQUE_PIOVANE E QUANTITA' ACQUE_PIOVANE della "Tabella caratteristiche campione", in modo da considerare la pioggia solo nei casi in cui questa sia effettivamente confluita nell'effluente campionato.
- d. Query "Tabella finale database per SPSS". La query produce la tabella finale su cui svolgere le elaborazioni statistiche, è stata ottenuta utilizzando la tabella "Aziende" e le query "indici allevamento" e "caratteristiche campione + analisi". Le acque aggiuntive (mungitura, raffrescamento, abbeverata e lavaggio) sono state sommate in un'unica voce "ACQUE AGGIUNTIVE". Da questa somma sono state escluse le acque meteoriche "PIOGGIA" per incompatibilità dei dati in quanto le prime sono indici discreti da 0 a 2, queste ultime sono valori continui. Inoltre è stata ricavata la quota di azoto/fosforo totale aggiuntiva, derivante da biomassa, presente nei campioni di digestato, moltiplicando "aggiunta_BIOMASSA_(%tq)" rispettivamente per "N_BIOMASSA_(%SS)" e "P_BIOMASSA_(%SS)", ottenendo così "AGGIUNTA_N" e "AGGIUNTA_P".

Tabella finale database per SPSS

La Query “Tabella finale database per SPSS” esportata in excel e poi in SPSS è stata utilizzata per svolgere le elaborazioni statistiche stabilite. Il passaggio in excel ha comportato l’inserimento di alcune modifiche: eliminazione di doppioni (2 righe per campione anziché 1) in aziende con doppio allevamento (014, 054, 061, 074, 081, 107); inserimento della colonna “tipologia_effluente_sempl” in cui le diverse tipologie dei campioni di digestato sono state concentrate in una sola, denominata “digestato”.

Regressione lineare multipla (MLR)

L’MLR è stata eseguita col metodo “**Eliminazione all’indietro**”. In questa procedura di selezione di variabili, tutte le variabili vengono inserite nell’equazione e poi rimosse sequenzialmente. La variabile con la più bassa correlazione parziale rispetto alla variabile dipendente viene considerata la prima da rimuovere e viene rimossa se soddisfa il criterio di eliminazione. Dopo la rimozione della prima variabile, la variabile con la più bassa correlazione parziale tra quelle rimaste nell’equazione viene considerata come la prossima da eliminare. La procedura termina quando nell’equazione nessuna variabile soddisfa il criterio di rimozione. Le MLR sono state impostate considerando 4 variabili dipendenti: SS, Ntot, Ptot e Ktot e numero diverso di variabili indipendenti a seconda della tipologia di effluente (Tabella 6.3-2).

Tabella 6.3-2 - variabili dipendenti e indipendenti utilizzate per le MLR

Variabile dipendente	Variabili indipendenti – Fattori di influenza	Tipologia effluente
SS	INDICE_PROD_LIQ INDICE_TEC_RIM INDICE_DIL_RAZ ETA_MAX ACQUE_AGGIUNTIVE PIOGGIA TEMPERATURA aggiunta_BIOMASSA	Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti (solo digestato)
Ntot	INDICE_PROD_LIQ INDICE_EMI_STAB INDICE_TEC_RIM INDICE_PG INDICE_DIL_RAZ ETA_MAX ACQUE_AGGIUNTIVE PIOGGIA TEMPERATURA AGGIUNTA_N	Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti (solo digestato)
Ptot	INDICE_PROD_LIQ INDICE_TEC_RIM INDICE_P INDICE_DIL_RAZ ETA_MAX ACQUE_AGGIUNTIVE PIOGGIA TEMPERATURA AGGIUNTA_P	Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti (solo digestato)
Ktot	INDICE_PROD_LIQ INDICE_TEC_RIM INDICE_DIL_RAZ ETA_MAX ACQUE_AGGIUNTIVE PIOGGIA TEMPERATURA aggiunta_BIOMASSA	Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti Tutti (solo digestato)

Le variabili indipendenti sono state selezionate a partire dalle informazioni derivanti dalla gestione dell'allevamento e denominate in seguito Fattori di influenza.

6.3.3. Sistema completo per la stima dei nutrienti

Dopo aver valutato la capacità estimativa dei prototipi Epd e NIR, attraverso la simulazione del loro funzionamento e dei principali fattori di influenza, individuati nel "modello correlazione stalla-liquame", è stato sviluppato un modello complessivo che tenesse conto di tutte le variabili in gioco, nell'ottica di una completa integrazione tra i due approcci.

Impostazione della simulazione

Le misure ottenibili dal prototipo Epd e dal prototipo NIR sono state utilizzate insieme ai fattori di influenza, per realizzare due modelli MLR indipendenti, tenendo conto dell'utilizzo modulare previsto per i due prototipi a seconda del differente livello di accuratezza analitico che può essere richiesto da un'azienda.

Il primo utilizza come variabili indipendenti i segnali NIR, le misure di EC, pH, densità e i fattori di influenza per stimare le variabili dipendenti e cioè il contenuto di SS, Ntot e TAN contenuti nei campioni filtrati.

Il secondo modello utilizza come variabili indipendenti le misure di EC, pH, densità e i fattori di influenza per stimare le variabili dipendenti SS, Ntot, TAN Ptot e Ktot, la cui stima è relativa al loro contenuto in campioni tal quali.

6.4. Risultati

6.4.1. Prototipo Epd

Di seguito è riportato il riepilogo dei modelli MLR (EC-pH-densità) ottenuti per la stima del contenuto di SS, Ntot, TAN, Ptot e Ktot su campioni tal quali.

Nella Tabella 6.4-1 è possibile individuare alcuni casi esplicativi. In generale è possibile osservare modelli migliori sui liquami suini rispetto ai digestati e ai liquami bovini. Ad esempio i modelli realizzati sui liquami di suini da ingrasso mostrano un valore di r^2 molto più alto rispetto alle altre tipologie di liquame, per tutti componenti analizzati: SS, Ntot, TAN, Ptot, Ktot.

Da rilevare invece che il liquame bovino fornisce risultati che confermano quelli delle correlazioni bivariate riportati nel paragrafo 4.1, in cui emergono correlazioni più deboli tra analiti e parametri chimico-fisici. I modelli sul digestato mostrano ulteriori difficoltà predittive rispetto ai liquami bovini, probabilmente a causa di una minore variabilità del set campionario o delle presenza di componenti che interferiscono con i parametri di interesse.

Tabella 6.4-1 - Risultati MLR (EC-pH-densità) su effluenti tal quali

	SS		Ntot		TAN		Ptot		Ktot	
	r2	RMSECV	r2	RMSECV	r2	RMSECV	r2	RMSECV	r2	RMSECV
Liquame bovino	0.15	2.03	0.39	0.52	0.41	0.28	0.04	0.69	0.15	1.39
Liquame suino ingrasso	0.92	0.52	0.71	0.72	0.55	0.58	0.87	0.24	0.58	0.78
Liquame suino ciclo chiuso	0.73	0.85	0.33	0.78	0.46	0.32	0.3	0.34	0.13	0.59
Digestato	0.20	2.4	0.21	1.17	0.42	0.64	-0.67	0.31	0.13	1.11

6.4.2. Prototipo NIR

I risultati dei modelli MLR sviluppati a partire dalle sole misure ottiche simulando il funzionamento del prototipo NIR, sono riportati in Tabella 6.4-2. I valori di r^2 e RMSECV sono comparabili anche se ovviamente meno accurati con modelli ottenibili utilizzando strumentazione da banco ed elaborando lo spettro intero (Ye et al. 2005; Lomborg et al. 2009). Ciò conferma i risultati riportati nel paragrafo 4.4 riguardanti la selezione delle singole lunghezze d'onda da utilizzare sul prototipo NIR, e quindi la loro idoneità per le analisi che ci siamo prefissati di fare.

I modelli su SS e TAN contenuti nei liquami dei suini da ingrasso hanno un $r^2=0.88$, ed è il valore più alto ottenuto in questa prova, indice di un buon modello (Millmier et al. 2000; Saeys et al. 2005). Naturalmente, al momento, sono presenti alcuni casi critici. Ad esempio i modelli per la stima di SS e TAN nei digestati o dell' Ntot nei liquami di suino a ciclo chiuso hanno r^2 rispettivamente di 0.44, 0.5 e 0.38, che non possono essere considerati sufficientemente affidabili.

I valori di r^2 e RMSECV, relativi alla stima degli AGV sono più variabili. Per i liquami bovini è stato raggiunto un r^2 pari a 0.78. Ciò significa che le lunghezze d'onda individuate nel paragrafo 4.4, sono adeguate per le analisi che ci siamo prefissati di fare. Al momento però, emergono alcuni casi critici. Infatti per i modelli realizzati sui digestati, sui liquami di suini da ingrasso e liquami di suino a ciclo chiuso, non si è ottenuto un risultato positivo, infatti i valori di r^2 sono molto bassi, rispettivamente di 0.01, 0.30 e 0.14.

Tabella 6.4-2 - Modelli MLR costruiti con le lunghezze d'onda dei filtri montati sul Prototipo NIR

	SS		Ntot		TAN		AGV	
	r^2	RMSECV	r^2	RMSECV	r^2	RMSECV	r^2	RMSECV
Liquame bovino	0.61	0.87	0.71	0.47	0.69	0.21	0.78	1457
Liquame suino ingrasso	0.88	0.57	0.84	0.45	0.88	0.31	0.30	2965
Liquame suino ciclo chiuso	0.63	0.56	0.38	0.66	0.59	0.28	0.14	1632
Digestato	0.44	0.96	0.73	0.56	0.5	0.52	0.01	1283

Le criticità riscontrate nei modelli possono derivare dal fatto che la variabilità del contenuto di questi componenti in alcune tipologie di effluente era limitata rispetto ad altre. Nel Grafico riportato in Figura 6.4-1 raffigurante l'MLR relativa all'Ntot del liquame di suini a ciclo chiuso è possibile vedere un forte raggruppamento di tutti i campioni più che una distribuzione omogenea lungo tutto l'intervallo, come ad esempio è possibile vedere nel grafico in Figura 6.4-2 che riporta l'MLR del TAN contenuto nei liquami dei suini da ingrasso.

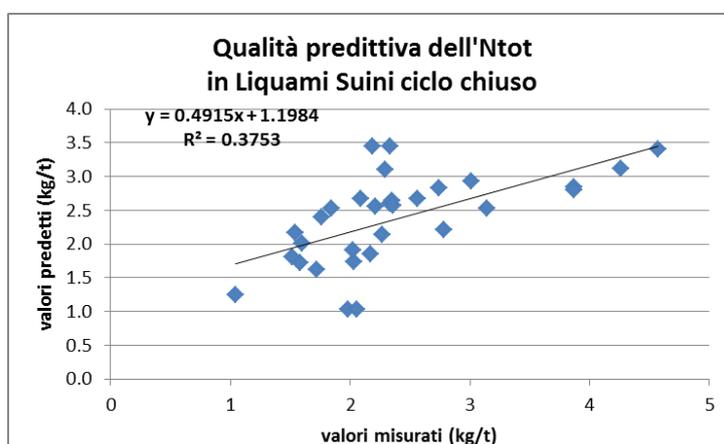


Figura 6.4-1 - Stima MLR del contenuto di Ntot in Liquame suino ciclo chiuso

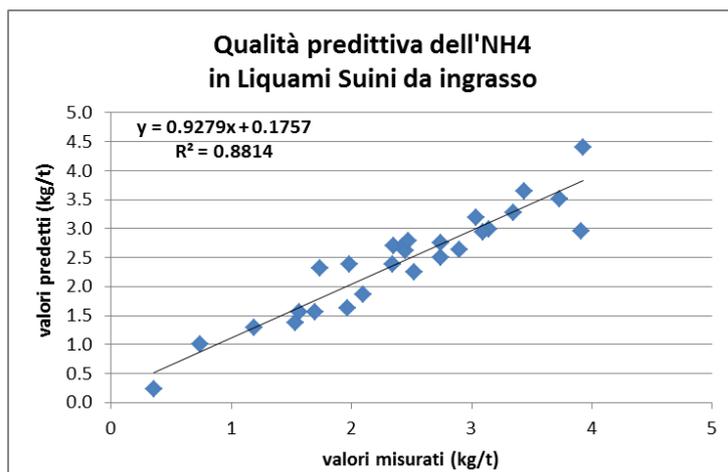


Figura 6.4-2 - Stima MLR del contenuto di TAN in Liguame suino ingrasso

Riguardo la stima del contenuto di AGV nei campioni di digestato è possibile che oltre all'intervallo di valori più ridotto rispetto ai campioni di liquami bovini ci sia stata l'interazione con altre componenti della matrice. Nei Grafici MLR nella Figura 6.4-3 è possibile vedere un forte raggruppamento di tutti i campioni più che una distribuzione omogenea lungo tutto l'intervallo, come è possibile vedere nel grafico in Figura 6.4-4 per i liquami bovini.

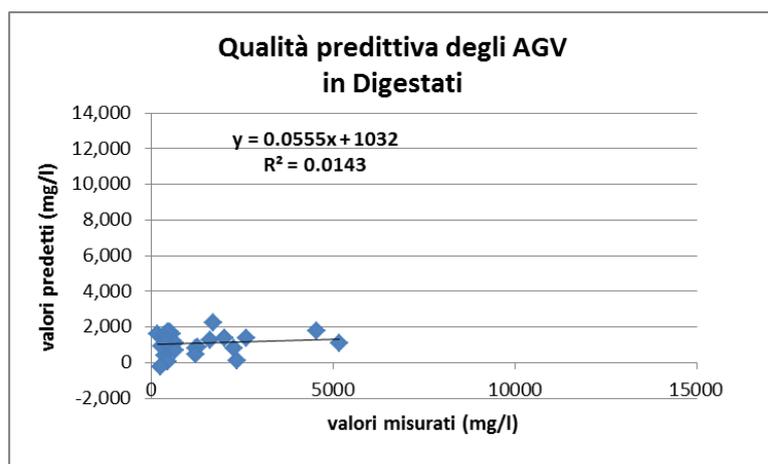


Figura 6.4-3 Stima MLR del contenuto di AGV in Digestato

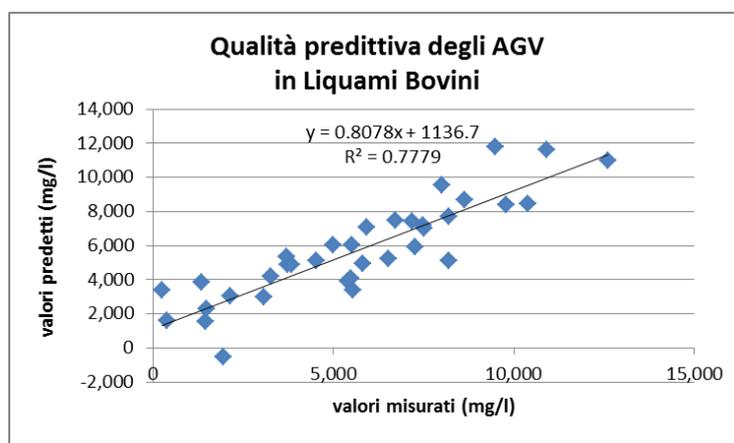


Figura 6.4-4 Stima MLR del contenuto di AGV in Liguame bovino

6.4.3. Combinazione Prototipo Epd e Prototipo NIR

I risultati ottenuti sviluppando i modelli MLR utilizzando sia le misure ottiche (NIR) che chimico-fisiche (EC-pH-densità), sono riassunti in Tabella 6.4-3.

Tabella 6.4-3 - Risultati MLR (NIR-EC-pH-densità) su effluenti filtrati

	SS		Ntot		TAN		AGV	
	r ²	RMSECV						
Liquame bovino	0.63	0.83	0.64	0.49	0.58	0.23	0.73	1559
Liquame suino ingrasso	0.88	0.59	0.77	0.53	0.83	0.35	0.38	2907
Liquame suino ciclo chiuso	0.7	0.48	0.44	0.48	0.5	0.3	0.31	1460
Digestato	0.07	1.33	0.69	0.65	0.54	0.54	0.03	1221

Confrontando questi modelli MLR con quelli ottenuti mantenendo separate le misure ottiche (NIR), da quelle chimico-fisiche (EC-pH-densità), è possibile notare che per alcuni analiti ci sono dei miglioramenti predittivi, per altri non sono state riscontrate variazioni e in qualche caso si sono riscontrati peggioramenti significativi.

Ad esempio:

- Un caso in cui si verifica un miglioramento predittivo riguarda la stima del contenuto di SS nei liquami bovini, in cui si passa da un $r^2=0.15$ ottenuto dall'MLR (EC-pH-densità) a un $r^2=0.61$ ottenuto dall'MLR (NIR) fino ad un $r^2=0.63$ con l'MLR (NIR-EC-pH-densità); per la stima del contenuto di AGV nei liquami dei suini da ingrasso si passa da un $r^2 = 0.30$ ottenuto dall'MLR (NIR) ad un $r^2=0.38$ con l'MLR (NIR-EC-pH-densità). Discorso opposto per i digestati per i quali si passa da un $r^2 = 0.01$ ottenuto dall'MLR (NIR) ad un $r^2=0.03$ con l'MLR (NIR-EC-pH-densità).
- mentre si ha un leggero calo nella stima della SS dei liquami dei suini da ingrasso, in cui si passa da un $r^2 = 0.92$ ottenuto dall'MLR (EC-pH-densità) ad un $r^2=0.88$ ottenuto dall'MLR (NIR), che si mantiene a 0.88 con l'MLR (NIR-EC-pH-densità); oppure nel caso dei liquami bovini si è verificato un leggero calo passando da un $r^2 = 0.78$ ottenuto dall'MLR (NIR) ad un $r^2=0.73$ con l'MLR (NIR-EC-pH-densità).
- per la maggior parte dei casi si ottiene un valore compreso tra i valori di r^2 dei due modelli MLR non integrati. Per la stima del contenuto di TAN nei liquami dei suini a ciclo chiuso si passa da un $r^2 = 0.46$ ottenuto dall'MLR (EC-pH-densità) a un $r^2=0.59$ ottenuto dall'MLR (NIR), che si abbassa ad un $r^2=0.5$ con l'MLR (NIR-EC-pH-densità).

Sicuramente, sebbene ci sia stato un positivo per la stima degli AGV nei liquami bovini, questo non si può considerare ancora un risultato pienamente soddisfacente, in quanto per i digestati al momento, i risultati non sono ancora ad un livello accettabile.

6.4.4. Modello correlazione "Stalla-Liquame"

In Tabella 6.4-4 sono riportati i risultati delle MLR eseguite per stimare il contenuto di SS, Ntot, Ptot e Ktot nelle diverse tipologie di effluente a partire dalle informazioni raccolte presso l'allevamento e codificati in fattori di influenza riportati in Tabella 6.3-1. La qualità dei modelli viene valutata attraverso il valore dell' r^2 e della deviazione standard - errore della stima. Tranne che per alcune condizioni, i modelli non hanno

raggiunto un valore accettabile di r^2 che garantisca una stima accurata delle variabili dipendenti. I modelli più robusti sono concentrati nei liquami suini e si raggiungono valori di r^2 appena al di sopra di 0.6 per la SS, e il Ptot nel caso dei suini da ingrasso o di poco maggiori a 0.5 per la SS, l’Ntot e il Ptot nel caso dei suini a ciclo chiuso. Resta il fatto che il tipo di dati, o meglio le informazioni utilizzate, non derivano da misure e non hanno una precisione tipica di strumentazione analitica, ma derivano da indagini qualitative raccolte in condizioni operative complesse quali gli allevamenti. Quindi è possibile considerare questi primi risultati promettenti.

Tabella 6.4-4 - Risultati MLR “stalla-liquame”

	SS		Ntot		Ptot		Ktot	
	r2	Dev.St.Err.Stima	r2	Dev.St.Err.Stima	r2	Dev.St.Err.Stima	r2	Dev.St.Err.Stima
Digestato	0.51	1.67	0.44	0.9	0.25	0.41	0.48	0.7
Liquame bovino	0.47	1.83	0.44	0.56	0.3	0.63	0.37	1.24
Liquame suino ingrasso	0.62	2.35	0.5	1.2	0.66	0.66	0.44	1.46
Liquame suino ciclo chiuso	0.54	1.19	0.56	0.71	0.56	0.37	0.2	0.75

La Tabella 6.4-5 riporta le variabili indipendenti maggiormente correlate con la variabile dipendente, presa in esame per ogni modello. Ad ognuna di esse corrisponde un valore di significatività, ottenuto tramite l’esecuzione di una Anova. Risulta evidente che le variabili dipendenti e quindi SS, Ntot Ptot e Ktot, sono maggiormente condizionate dai fattori di influenza che incidono sulla diluizione dell’effluente e nel caso dei digestati dall’aggiunta di biomassa nel digestore, oltre al liquame. I fattori relativi all’alimentazione non rientrano in tutti i casi, probabilmente perché non sempre è stato possibile ottenere una razione alimentare attendibile. L’età massima dell’effluente al momento del campionamento e della tecnica di rimozione dell’effluente dalla stalla ha inciso soprattutto sui liquami suini.

Tabella 6.4-5 - variabili utilizzate per la realizzazione dei modelli MLR

	SS		Ntot		Ptot		Ktot	
	variabile	sig.	variabile	sig.	Variabile	sig.	variabile	sig.
Digestato	Costante	0.000	Costante	0.000	Costante	0.000	Costante	0.000
	Indice_dil_raz	0.016	Indice_prod_liq	0.008	Indice_dil_raz	0.000	temperatura	0.000
	aggiunta_Biomassa	0.000	Indice_tec_rim	0.023	temperatura	0.050	aggiunta_Biomassa	0.000
	acque_aggiuntive temperatura	0.043 0.000	Indice_emi_stab	0.002	Indice_P	0.000		
Liquame bovino	Costante	0.000	Costante	0.000	Costante	0.000	Costante	0.000
	Indice_tec_rim	0.001	Indice_tec_rim	0.000	Acque_aggiuntive	0.000	Acque_aggiuntive	0.000
	Eta_max	0.046	Acque_aggiuntive	0.000	temperatura	0.000	Pioggia	0.003
	Acque_aggiuntive temperatura	0.000 0.060	Pioggia	0.003	Indice_P	0.031	temperatura	0.003
Liquame suino ingrasso	Costante	0.000	Costante	0.428	Costante	0.000	Costante	0.000
	Indice_prod_liq	0.033	Indice_prod_liq	0.003	Indice_prod_liq	0.008	Indice_prod_liq	0.032
	Indice_dil_raz	0.000	Indice_tec_rim	0.071	Indice_dil_raz	0.000	Indice_dil_raz	0.000
	Eta_max	0.000	Indice_dil_raz	0.005	Eta_max	0.000	Eta_max	0.003
	Acque_aggiuntive	0.000	Acque_aggiuntive	0.000	Acque_aggiuntive	0.000	Acque_aggiuntive	0.000
	Pioggia temperatura	0.000 0.004	Indice_emi_stab	0.003	Pioggia	0.000		
Liquame suino ciclo chiuso	Costante	0.013	Costante	0.002	Costante	0.069	Costante	0.005
	Indice_prod_liq	0.000	Indice_prod_liq	0.000	Indice_prod_liq	0.000	Indice_prod_liq	0.082
	Indice_tec_rim	0.000	Indice_tec_rim	0.000	Indice_tec_rim	0.000	Indice_tec_rim	0.006
	Eta_max	0.002	Indice_dil_raz	0.013	Eta_max	0.000	Eta_max	0.060
	Acque_aggiuntive	0.000	Eta_max	0.000	Acque_aggiuntive	0.000	Acque_aggiuntive	0.001
	temperatura	0.000	Acque_aggiuntive	0.026	Pioggia	0.009		
			Pioggia	0.000	Temperatura	0.000		
			Temperatura	0.007				
		Indice_PG	0.019					

6.4.5. Sistema completo per la stima dei nutrienti

La Tabella 6.4-6 e Tabella 6.4-7 riportano i risultati dei due modelli MLR sviluppati per valutare il sistema completo che integra le misure ottenibili dal prototipo Epd e prototipo NIR con i fattori di influenza del modello di correlazione “stalla-liquame”.

In Tabella 6.4-6 ci sono i risultati del primo modello MLR, che stima il contenuto di SS, Ntot e TAN dei campioni filtrati, a partire dai segnali NIR, dalle misure di EC, pH, densità e dai fattori di influenza.

L'introduzione delle informazione derivanti dalla gestione dell'allevamento, riassunte nei fattori di influenza, ha intaccato la qualità dei modelli predittivi ottenuti dalla simulazione dei dispositivi prototipali. Infatti i modelli ottenuti per tutti i parametri di interesse sono peggiorati. Solamente nel caso dei bovini da latte si è avuto un incremento del valore di r^2 del modello sulla SS rispetto al modello sviluppato sui prototipi Epd e NIR in combinazione, passando da 0.63 a 0.69. Sempre riguardo alla SS, nel caso dei suini da ingrasso il modello non è peggiorato molto passando da un $r^2=0.88$ ad un $r^2=0.86$. Da notare invece che i modelli sull'Ntot e il TAN hanno registrato cali più significativi. Anche questi modelli confermano purtroppo le difficoltà predittive sui digestati.

Tabella 6.4-6 – Risultati MLR (NIR- EC-pH-densità e Fattori di influenza) su campioni filtrati

	SS		Ntot		TAN	
	r2	RMSECV	r2	RMSECV	r2	RMSECV
Liquame bovino	0.69	0.77	0.53	0.67	0.54	0.67
Liquame suino ingrasso	0.86	0.62	0.60	0.85	0.66	0.54
Liquame suino ciclo chiuso	0.61	0.55	0.43	0.62	0.41	0.37
Digestato	0.28	1.57	0.45	1.13	0.39	0.71

In Tabella 6.4-7 ci sono i risultati del secondo modello MLR che stima il contenuto di SS, Ntot, TAN, Ptot e Ktot dei campioni tal quali utilizzando le misure di EC, pH, densità e i fattori di influenza.

Anche in questo caso valgono le osservazioni fatte per il precedente modello. Rispetto al modello sviluppato solamente sui parametri rientranti nel prototipo Epd, la stima del contenuto di SS ha subito influenze marginali nel caso dei liquami suini, mentre sul liquame bovino si è registrato un aumento, seppur non raggiungendo livelli accettabili del valore di r^2 che è passato da 0.15 a 0.43. I modelli su Ntot e TAN paiono leggermente migliori per il liquame bovino e solamente l'Ntot per il liquame dei suini a ciclo chiuso, ma comunque più deboli rispetto ai modelli realizzati con la simulazione del prototipo Epd. Il fosforo e il potassio hanno subito un calo drastico al punto da metterne in discussione la stima con questa configurazione analitica.

Tabella 6.4-7 – Risultati MLR (EC-pH-densità e Fattori di influenza) su campioni tal quali

Epd_stalla petri-talquali	SS		Ntot		TAN		Ptot		Ktot	
	r2	RMSECV								
Liquame bovino	0.43	1.73	0.60	0.49	0.52	0.26	0.26	0.22	0.16	0.97
Liquame suino ingrasso	0.88	0.66	0.60	0.87	0.57	0.67	0.59	0.44	0.41	1.04
Liquame suino ciclo chiuso	0.69	0.93	0.65	0.59	0.41	0.34	0.32	0.5	0.15	0.67
Digestato	0.04	3.02	0.1	1.64	0.28	0.81	0.06	0.54	0.01	1.26

I risultati ottenuti evidenziano la necessità di affinare le procedure analitiche e di analisi statistica, ma si possono definire incoraggianti, vista la difficoltà nello svolgere queste misure su matrici molto complesse come gli effluenti zootecnici con sistemi di misura semplificati e utilizzando informazioni facilmente ottenibili presso gli allevamenti. Emerge l'importanza di poter disporre di set campionari che comprendano situazioni molto diverse tra loro che quindi producano una variabilità interna molto alta, ma ben distribuita nell'intero range analitico. Infatti tale situazione, presente soprattutto per i liquami dei suini da ingrasso ha prodotto i modelli qualitativamente migliori e in grado di produrre stime più accurate rispetto ad esempio ai digestati il cui set campionario non ha raggiunto una sufficiente variabilità per tutti parametri considerati.

CAPITOLO 7

Conclusioni e obiettivi raggiunti

Il lavoro svolto ha permesso di individuare una via percorribile per supportare la gestione efficiente e sostenibile degli effluenti zootecnici, evidenziando gli aspetti critici del trasferimento in-situ delle tecnologie testate. I dispositivi prototipali definiti negli obiettivi, sono stati realizzati e testati nelle loro funzionalità basilari. Dato che la messa a punto ha richiesto un lavoro approfondito e meticoloso, il sistema di misura definito, sia per l'applicazione nell'ambito dell'utilizzazione agronomica che nell'ambito della valorizzazione energetica degli effluenti zootecnici, è stato valutato attraverso elaborazioni statistiche che simulassero il loro funzionamento.

Utilizzazione agronomica

In base alla valutazione effettuata sulla potenzialità predittiva del sistema di misura costituito dal prototipo Epd, dal prototipo NIR e dalle informazioni derivanti dalla gestione dell'allevamento, si può concludere che emergono le potenzialità predittive del sistema di misura definito, per quanto riguarda il contenuto di SS e azoto nei liquami bovini e suini, vista la capacità dei modelli MLR nel fornire predizioni accettabili per questi parametri. Nel caso del fosforo si è avuto un riscontro positivo solo per i liquami suini, mentre per il potassio non sono stati ottenuti risultati soddisfacenti, e dunque per questi due elementi è necessario uno studio più approfondito.

Valorizzazione energetica

Per questo ambito di utilizzo, il sistema di misura è costituito solamente dai due prototipi. La sua applicazione per la misura del contenuto di acidi grassi volatili (AGV), quale parametro chiave per il controllo del processo di digestione anaerobica ha fornito risultati contrastanti. Le bande caratteristiche individuate per gli AGV nello spettro del vicino infrarosso abbinata alle misure chimico-fisiche, si sono dimostrate avere grandi potenzialità nella stima degli AGV nei liquami bovini, ma proprio sui digestati si sono verificati alcuni problemi predittivi imputabili probabilmente allo specifico dataset utilizzato che presentava una ridotta variabilità nel contenuto di AGV sfavorendo, l'accuratezza dei modelli di stima, oppure a seguito dell'interazione con altri componenti presenti in questa matrice, vista la sua elevata complessità.

I risultati forniti dal sistema di supporto alla gestione per gli impianti di biogas, indicano una buona potenzialità del modello nell'indicare la necessità o meno di correzioni da apportare alla gestione alimentare dell'impianto, che lo rendono adatto ad essere integrato con il parametro degli AGV.

Prospettive future

I risultati conseguiti, pur evidenziando la necessità di alcuni approfondimenti per aspetti specifici, consentono di confermare le potenzialità dei prototipi realizzati, che verranno sottoposti ad ulteriori test con l'intento di affinare la capacità di acquisizione del segnale per essere infine testati in condizioni operative.

Pensando all'impiego previsto per questi dispositivi le prospettive che si aprono riguardano la possibilità di supportare la stesura dei Piani di Utilizzazione Agronomica (PUA) degli effluenti che potranno essere impostati tenendo conto di valori misurati e non di valori medi. Da non sottovalutare anche l'importanza di un eventuale affiancamento di sistemi di misura che indichino la quantità prodotta di effluente, ad esempio monitorando il riempimento e svuotamento delle vasche di stoccaggio. Questo permetterebbe di completare il quadro informativo relativo alla loro qualità. In questo ambito, il soggetto a cui sono destinati questi dispositivi non è detto che sia il singolo agricoltore, ma più che altro è ipotizzabile un loro utilizzo a scala territoriale, coordinato da un agronomo di riferimento o da enti preposti al supporto tecnico degli allevamenti.

Per quanto riguarda l'utilizzo dei dispositivi a supporto della gestione degli impianti di biogas, integrati nel sistema di supporto alle decisioni è da considerare più probabile e fattibile per una singola azienda dotarsi del sistema di misura sviluppato dato che già ora è possibile trovare strumentazione con un costo nell'ordine di grandezza previsto per la nostra ma che non è automatizzabile e richiede comunque l'utilizzo di reagenti.

In definitiva, l'utilizzo di metodi indiretti e di strumenti da utilizzare in situ per la caratterizzazione degli effluenti può consentire un significativo miglioramento dell'impatto ambientale e della valorizzazione energetica degli effluenti zootecnici verso un'agricoltura intensiva sostenibile.

BIBLIOGRAFIA

- Aceves-Lara, C.A., Latrille, E., Conte, T., Steyer, J.P. 2012. Online estimation of VFA, alkalinity and bicarbonate concentrations by electrical conductivity measurement during anaerobic fermentation. *Wat. Sci.Tech.* 65: 1281-1289.
- Adriaenssens, V., B. De Baets, P.L.M. Goethals, N. De Pauw. 2004. Review: Fuzzy rule-based models for decision support in ecosystem Management. *Sci. Total. Environ.* 319: 1–12.
- Ahmed, S.I., Mickelson, S.K., Pederson, C.H., Baker, J.L., Kanwar, R.S., Lorimor, J.C., Webber, D. 2013. Swine manure rate, timing, and application method effects on post-harvest soil nutrients, crop yield, and potential water quality implications in a corn-soybean rotation. *Transactions of the ASABE.* 56: 395-408.
- Amon, T., B. Amon, V. Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer, L. Gruber. 2007. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. *Agric., Ecosystems and Environ.* 118: 173–182.
- Angelidaki et al. 1993. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotech and Bioeng.* 42: 159-166.
- APHA – American Public Health Association, (1998). *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*, 20th ed. APHA, Washington, DC.
- Araji, A.A., Abdo, Z.O., Joyce, P. 2001. Efficient use of animal manure on cropland – economic analysis. *Bioresource technology* 79: 179-191.
- Baroni, P., G. Bertanza, C. Collivignarelli, V. Zambarda. 2006. Process improvement and energy saving in a full scale wastewater treatment plant: air supply regulation by a fuzzy logic system. *Environ. Tech.* 27: 733-746.
- Batstone, D.J., J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist, V.A. Vavilin. 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Wat. Sci. Tech.* 45: 65-73.
- Bauer, A., H. Mayr, K. Hopfner-Sixt, T. Amon. 2009. Detailed monitoring of two biogas plants and mechanical solid–liquid separation of fermentation residues. *J. Biotech.* 142: 56–63.
- Bellotti G. 1997. Electrical Conductivity Meter: a device to estimate nutrient content of animal manure, *Ricerca condotta presso l’Istituto di Ingegneria Agraria:* 1-11.
- Borja, R., C.J. Banks. 1995. Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. *J. Biotech.* 39: 251-259.
- Buffiere, P., Loisel, D., Bernet N., Delgenes, J-P. 2006. Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. *Wat. Sci. Tech.* 53: 233–241.
- Burns, D.A., Ciurczak, E.W. 2008. *Handbook of near-infrared analysis.* 3rd ed. Taylor & Francis, New York.
- Burton C.H., Turner, C. 2003. *Manure Management – treatment strategies for sustainable agriculture.* 2nd edition.
- Carrasco, E.F., J. Rodriguez, A. Punal, E. Roca, J.M. Lema. 2002. Rule based diagnosis and supervision of a pilot scale wastewater treatment plant using fuzzy logic techniques. *Expert. Syst. Appl.* 22: 11-20.
- Carrasco, E.F., J. Rodriguez, A. Punal, E. Roca, J.M. Lema. 2004. Diagnosis of acidification states in an anaerobic wastewater treatment plant using a fuzzy based expert system. *Control. Eng. Pract.* 12: 59-64.
- Carton O., Hattermann U., Lorenz F., Steffens G. 1997. Balance approach: evaluation of a simple nutrient balance model for pig and cattle farms to estimate the nutrient value of slurry. SWAMP project “Optimal use of animal slurries for input reduction and protection of the environment in sustainable agricultural systems”. LUFA Oldenburg (German), march 1997.

- Cavinato, C., F. Fatone, D. Bolzonella, P. Pavan. 2010. Thermophilic anaerobic co-digestion of cattle manure with agro-wastes and energy crops: Comparison of pilot and full scale experiences. *Bioresour. Tech.* 101: 545–550.
- Cecchi, F., P. Battistoni, P. Pavan, D. Bolzonella, L. Innocenti. 2005. Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. APAT.
- Chae, K.J., Am Jang, S.K. Yim, In S. Kim. 2008. The effects of digestion temperature and temperature on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. 2008. *Bioresour. Tech.* 99: 1–6.
- Chen, L., Xing, L., Han., L. 2013. Review of the Application of Near-Infrared Spectroscopy Technology to Determine the Chemical Composition of Animal Manure. *Journal of Environmental Quality* 42: 1015-1028.
- Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Tech.* 99: 4044–4064.
- Chen, L.J., Xing, L., Han, L.J. (2009). Quantitative determination of nutrient content in poultry manure by near infrared spectroscopy based on artificial neural networks. *Poultry Sci.* 88: 2496-2503.
- Chioetto M. 1997. Analisi “on line” dei nutrienti nelle acque di scarico degli impianti industriali e dei depuratori mediante strumentazione automatica. Relazione presentata alla giornata di studio: “Analisi delle acque reflue degli impianti industriali e dai depuratori Tecnologia ed aspetti legislativi” nell’Associazione Italiana Strumentisti ISA Italy section, Milano.
- Civelekoglu, G., N.O. Yigit, E. Diamadopoulos. 2009. Modelling of COD removal in a biological wastewater treatment plant using adaptive neuro-fuzzy inference system and artificial neural network. *Wat. Sci. Tech.* 60: 1475-1487.
- Demirel, B., Scherer, P., 2008. Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process. *Biomass Bioenergy* 32: 203-209.
- Dinuccio, E., P. Balsari, F. Gioelli, S. Menardo. 2010. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresour. Tech.* 101: 3780–3783.
- Direttiva 91/676/CEE del Consiglio, del 12 dicembre 1991, relativa alla protezione delle acque dell'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole.
- Direttiva 96/61/CE del Consiglio del 24 settembre 1996 sulla prevenzione e la riduzione integrate dell'inquinamento.
- Direttiva 2001/81/CE del parlamento europeo e del consiglio, del 23 ottobre 2001, relativa ai limiti nazionali di emissione di alcuni inquinanti atmosferici.
- Fabbri, C., N. Labatino, S. Manfredi, S. Piccinini. 2013. Biogas, il settore è strutturato e continua a crescere. *L'informatore Agrario (supplemento)* 11: 11-16.
- Guwy, A.J., F.R. Hawkes, S.J. Wilcox, D.L. Hawkes. 1997. Neural network and on-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidised-bed anaerobic digester. *Wat. Res.* 31: 2019-2025
- Hansson, M., Nordberg, A., Mathisen, B. (2003). On-line NIR monitoring during anaerobic treatment of municipal solid waste. *Wat. Sci. Tech.* 48: 9-13.
- Hashimoto, AG. 1986. Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. *Agric. Wastes* 17: 241-261.
- Hill, D.T. 1982. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the ASAE.* 25: 1374-1380.
- Holm-Nielsen, J.B., Andree, H., Lindorfer, H., Esbensen, K.H. (2007). Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *J. Near infrared Spectroscopy*, 15, 123-135.

- Holm-Nielsen, J.B., Esbensen, K.H. (2011). Monitoring of biogas test plants—a process analytical technology approach. *J. Chemometrics*. 25: 357-365.
- Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E. (2009). Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.* 60: 339-346.
- Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E. (2011). Use of near infrared spectroscopy in on-line monitoring of feeding substrate quality in anaerobic digestion. *Bioresour. Tech.* 102: 4688-4696.
- Karim, K., K.T. Klasson, S.R. Drescher, W. Ridenour, A.P. Borole, M.H. Al-Dahhan. 2007. Mesophilic Digestion Kinetics of Manure Slurry. *Appl. Biochem. Biotech.* 142: 231–242.
- Kleyböcker, A., Liebrich, M., Verstraete, W., Kraume, M., Würdemannl, H. 2012. Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters. *Bioresour. Tech.* 123: 534-541.
- Krapf, L.C., Gronauer, A., Schmidhalter, U., Heuwinkel, H. (2011). Near infrared spectroscopy calibrations for the estimation of process parameters of anaerobic digestion of energy crops and livestock residues. *J. Near infrared Spectroscopy*. 19: 479-493.
- Kellerup V. 1985. Agros nitrogen meter for estimation of ammonium nitrogen in slurry and liquid manure. In: Dam Kofoed A; Williams J.H.; L’Hermite P. (eds): *Efficient Land Use of Sludge and Manure*. 216-223.
- Leitao, R.C., Van Haandel, A.C., Zeeman, G., Lettinga G. 2006. The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review. *Bioresour. Tech.* 97: 1105–1118.
- Lindorfer, H., A. Corcoba, V. Vasilieva, R. Braun, R. Kirchmayr. 2008. Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure – A full scale case study. *Bioresour. Tech.* 99: 1148–1156.
- Lomborg, C.J., Holm-Nielsen, J.B., Oleskowicz-Popiel, P., Esbensen, K.H. (2009). Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresour. Tech.* 103: 1711-1719.
- Lugo-Ospina, A., Dao, T.H., Van Kessel, J.A., Reeves III, J.B. 2005. Evaluation of quick tests for phosphorus determination in dairy manures. *Env. Pollution*. 135: 155–162.
- Madsen, M., Holm-Nielsen, J.B., Esbensen, K.H. 2011. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Ren. and Sust. En. Rev.* 15: 3141– 3155.
- Malley, D.F., Yesmin, L., Eilers, R.G. (2002). Rapid analysis of hog manure and manure-amended soils using near-infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1677-1686.
- Marchaim, U., C. Krause. 1993. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresour. Tech.* 43: 195-203.
- Marengo, E., Robotti, E., Bobba, M., Milli, A., Campostrini, N., Righetti, S.C., Cecconi, D., Righetti, P.G. 2008. Application of partial least squares discriminant analysis and variable selection procedures: a 2D-PAGE proteomic study. *Anal. Bioanal. Chem.* 390: 1327-1342.
- Massè, D. I., Talbot, G., Gilbert, Y. 2011. On farm biogas production: a method to reduce GHG emissions and develop more sustainable livestock operations. *Anim. Feed Sci. Technol.* 166–167: 436–445.
- McClure, W.F., Moody D., Stanfield, D.L., Kinoshita, O. 2002. Hand-held NIR spectrometry. Part II: An economical no-moving parts spectrometer for measuring chlorophyll and moisture. *Applied spectroscopy*, 56: 720-724.
- Meyer, D., Ristow, P.L., Lie, M. 2007. Particle size and nutrient distribution in fresh dairy manure. *Applied Eng. in Agric.* 23: 113-117.
- Möller, K., Müller, T. 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review *Eng. Life Sci.* 12: 242–257.
- Millmier, A., Lorimor, J., Hurburgh, C., Fulhage, C., Hattey, J., Zhang, H. (2000). Near-infrared sensing of manure nutrients. *Transaction of the ASAE*. 43: 903-908.

- Ministero Politiche Agricole, (1999), Codice di buona pratica agricola. Decreto Ministeriale 19 aprile 1999.
- Muller, A., S. Marsili-libelli, A. Aivasidis, T. Lloyd, S. Demirer Kroner, C. Wandrey. 1997. Fuzzy control of disturbances in a Wastewater treatment process. *Wat. Sci. Tech.* 31: 3157-3167.
- Murnleitner, E., Becker, T.M., Delgado, A. 2002. State detection and control of overloads in the anaerobic wastewater treatment using fuzzy logic. *Wat. Res.* 36: 201–211.
- Nasir, I.M., Ghazi, T.I.M., Omar, R. 2012. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review. *Eng. Life Sci.* 12: 258–269.
- Ndegwa, P.M., Zhu, J., Luo, A. 2002. Stratification of solids, nitrogen and phosphorus in swine manure in deep pits under slatted floors. *Bioresour. Tech.* 83: 203–211.
- Nordberg, A., Hansson, M., Sundh, I., Nordkvist, E., Carlsson, H., Mathisen, B. (2000). Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR). *Wat. Sci. Tech.* 41: 1-8.
- Perendeci, A., Arslan, S., Tanyolac, A., Celebi, S.S. 2007. Evaluation of input variables in adaptive-network-based fuzzy inference system modeling for an anaerobic wastewater treatment plant under unsteady state. *J. Environ. Eng.* 133: 765-771.
- Petersen, S.O., Sommer, S.G., Béline, F., Burton, C., Dach, J., Dourmad, Y., Leip, A., Misselbrook, T., Nicholson, F., Poulsen, H.D., Provolo, G., Sørensen, P., Vinnerås, B., Weiske, A. Bernal, M.P., Böhm, R., Juhász, C., Mihelic, R. 2007. Recycling of livestock manure in a whole-farm perspective. *Livestock Sci.* 112: 180-191.
- Piccinini S., Bortone G. 1991. The fertilizer value of agricultural manure: simple rapid methods of assessment. *J. Agric. Eng. Res.* 49: 197-208.
- Piccinini, S., Bortone, G., Meglioli, M. 1990. Valore fertilizzante dei liquami zootecnici: metodo rapido e semplice di misura. *Genio rurale* 4: 21-26.
- Price R.R., Hummel J.W., Birrel S.J., Ahmad I.S. 2003. Rapid nitrate analysis of soil cores using ISFETs. *Am. Soc. Agric. Eng.* 46: 601-610.
- Provolo G. 2001. Soluzioni meccanizzate per un'agricoltura di precisione nella distribuzione dei reflui zootecnici. *Bollettino dell'Agricoltura* 2 (aprile/giugno).
- Provolo G. 2005. Manure management practices in Lombardy (Italy). *Bioresource Technology* 96: 145-152.
- Provolo, G., Martinez-Suller, L. 2007. In situ determination of slurry nutrient content by electrical conductivity. *Bioresour. Tech.* 98 (17): 3235–3242.
- Pullammanapillil, P.C., Svoronos, S.A., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G. 1998. Expert system for control of anaerobic digesters. *Biotech. Bioeng.* 58: 13-22.
- Punal, A., Rodriguez, J., Franco, A., Carrasco, E.F., Roca, E., Lema, J.M. 2001. Advanced monitoring and control of anaerobic wastewater treatment plants: diagnosis and supervision by a fuzzy-based expert system. *Wat. Sci. Tech.* 43: 191-198.
- Reeves, J.B. (2001). Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Analysis of Poultry Manures. *J. Agric. Food Chem.* 49: 2193-2197.
- Reeves, J.B. 2007. The present status of “quick tests” for on-farm analysis with emphasis on manures and soil: What is available and what is lacking? *Livest. Sci.* 112: 224–231.
- Reeves, J.B., Van Kessel, J.S. (2000). Near-Infrared Spectroscopic Determination of Carbon, Total Nitrogen, and Ammonium-N in Dairy Manures. *J. Dairy Sci.* 83, 1829-1836.
- Rodhe, L., Rammer, C. 2002. Application of slurry to ley by band spreading and injection methods. *Biosyst Eng.* 83: 107-118.
- Rincon, B., R. Borja, J.M. Gonzalez, M.C. Portillo, C. Saiz-Jimenez. 2008. Influence of organic loading rate and hydraulic retention time on the performance, stability and microbial communities of one-stage anaerobic digestion of two-phase olive mill solid residue. *Biochem. Eng. J.* 40: 253-261.

- Saeyes, W., Mouazen, A.M., Ramon, H. (2005). Potential for onsite and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Biosyst. Eng.* 91: 393-402.
- Sangiorgi F. 1996. Migliorare l'ambiente con l'uso di macchine "intelligenti", *MMW*. N° 5: 20-25.
- Scherer, P., Lehmann, K., Schmidt, O., Demirel, B. 2009. Application of a Fuzzy Logic Control System for continuous anaerobic digestion of low buffered acidic energy crops as mono substrate. *Biotech. Bioeng.* 102: 736-748.
- Schievano, A., M. Pognani, G. D'Imporzano, F. Adani. 2008. Predicting anaerobic biogasification potential of ingestates and digestates of a full scale biogas plant. *Bioresour. Tech.* 99: 8112-8117.
- Scotford I.M., Cumby T.R., White R.P., Carton O.T., Lorenz F., Hatterman U., Provolo G. 1998. Estimation of the nutrient value of agricultural slurries by measurement of physical and chemical properties. *J. Agric. Eng. Res.* 71: 291-305.
- Smith K.A., Nicholson R.J., Williams J.R., Chambre B.J. 1993. A review of rapid methods for assessing the nutrient content of organic manures. ADAS Report to MAFF Environmental Protection Division, project Number WA 0605.
- Sommer, S. G., Husted, S. 1995. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. *J. Agric. Sci. Camb.* 124: 45-53.
- Sorensen, L.K., Sorensen, P., Birkmose, T.S. (2007). Application of reflectance near infrared spectroscopy for animal slurry analyses. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71: 1398-1405.
- Stevens R.J., O'bric C.J., Carton O.T. 1995. Estimating nutrient content of animal slurries using electrical conductivity. *J. Agric. Sci.* 125: 233-238.
- Sullivan D., Cogger C., Bary A. 1997. Which test is best? Customizing dairy manure nutrient testing. Pacific Northwest Extension publication 505 (November 1997).
- Tunney H.; Bertrand M. 1989. Rapid field tests for estimating dry matter and fertilizer value of animal slurries. Proceeding of the 11th international congress on agricultural engineering, Dublin (Ireland). Edited by Dodd & Grace. *Land and Water Use*: 363-370.
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.J. 2008. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Tech.* 99: 7928-7940.
- Williams, J., Williams, H., Dinsdale, R., Guwy, A., Esteves, S. 2013. Monitoring methanogenic population dynamics in a full-scale anaerobic digester to facilitate operational management. *Bioresour. Tech.* 140: 234-242.
- Xing, L., Chen, L.J., Han, L.J. (2008). Rapid Analysis of Layer Manure Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. *Poultry Sci.* 87: 1281-1286.
- Yague, M.R., Bosch-Serra, A.D., Boixadera, J. 2012. Measurement and estimation of the fertiliser value of pig slurry by physicochemical models: Usefulness and constraints. *Biosyst. Eng.* 111: 206 - 216.
- Yang, Z., Han, L., Fan., X. 2006. Rapidly estimating nutrient contents of fattening pig manure from floor scrapings by near infrared reflectance spectroscopy. *J. Near Infrared Spec.* 14: 261-268.
- Ye, W., Lorimor, J.C., Hughburgh, C., Zhang, H., Hattey, J. (2005). Application of Near-infrared reflectance spectroscopy for determination of nutrient contents in liquid and solid manures. *Transactions of the ASAE.* 48: 1911-1918.
- Zhu J., Ndegwa P.M., Zhang Z. 2004. Manure sampling procedures and nutrient estimation by the hydrometer method for gestation pigs. *Bioresource Technology* 92: 243-250.
- Zhu J., Zhang Z., Ndegwa P.M. 2003. Using a soil hydrometer to measure the nitrogen and phosphorus contents in pig slurries. *Biosyst. Eng.* 85: 121-128.