



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

---

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Ambientale  
(XXIII Ciclo)

**PRODUZIONE DI VETTORI ENERGETICI  
PER VIA FERMENTATIVA  
DA RIFIUTI ORGANICI**

**Ing. Letizia Tuccinardi**

**Tutor: Prof.ssa Maria Rosaria Boni**

---

Sessione di Novembre 2010



*Ai miei... sempre presenti  
a Luca... sempre nel cuore  
a Silvia... per come è*



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPITOLO 1 LO SCENARIO NORMATIVO DI RIFERIMENTO PER LA PRODUZIONE DI BIOCARBURANTI</b> .....	<b>4</b>
1.1 Lo scenario della politica ambientale europea.....	4
1.2 Le direttive comunitarie relative alla produzione di biocarburanti.....	6
1.3 La normativa italiana relativa alla produzione di biocarburanti.....	8
1.4 Sintesi sulle novità introdotte dalla Legge Finanziaria 2007 .....	10
1.5 Sintesi sulle novità introdotte dalla Legge Finanziaria 2008.....	11
1.6 Sintesi sulle novità introdotte dalla Legge Finanziaria 2010.....	13
<b>CAPITOLO 2 I BIOCARBURANTI</b> .....	<b>15</b>
2.1 Le biomasse per la produzione di biocarburanti .....	16
2.2 I biocarburanti liquidi .....	18
2.2.1 Oli vegetali e biodisel.....	18
2.2.2 Il bioetanolo e l’Etil-tert-butil-etero (EtBE).....	20
2.2.3 La produzione e i costi dei biofuel liquidi: il biodiesel e il bioetanolo.....	21
2.3 I biocarburanti gassosi.....	26
2.3.1 Il metano .....	26
2.3.2 L’idrogeno .....	27
2.3.3 La produzione e i costi dei biofuel gassosi: il metano e l’idrogeno .....	29
2.4 La produzione di biocarburanti: situazione attuale e prospettive future legate all’impiego della frazione organica dei rifiuti solidi urbani .....	30
2.4.1 La produzione e la gestione dei rifiuti urbani in Italia.....	31
2.4.2 La raccolta differenziata a a livello nazionale.....	33
2.4.3 Stime preliminari di disponibilità dei rifiuti organici .....	36
2.4.4 Stime preliminari di costo della gestione dei rifiuti.....	36
<b>CAPITOLO 3 IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA</b> .....	<b>40</b>
3.1 Generalità sul processo di digestione anaerobica .....	41
3.1.1 Le fasi del processo .....	42
3.1.2 Biochimica del processo.....	46
3.1.3 Processi fermentativi per la produzione di idrogeno .....	50
3.1.4 Parametri di caratterizzazione del substrato organico.....	59
3.1.5 Parametri di stabilità del processo .....	60
3.1.6 Tossicità dell’ambiente di crescita.....	64
3.1.7 L’effetto degli ioni metallici sul processo di digestione anaerobica .....	66
3.2 Stato dell’arte della ricerca sulla produzione di idrogeno e metano da rifiuti .....	69

3.2.1 Incremento della biodegradabilità del rifiuto per la digestione .....	69
3.2.2 Fattori influenzanti il processo di produzione di idrogeno.....	71
3.2.3 Ottimizzazione del processo di produzione del metano .....	83
<b>3.3 Aspetti impiantistici per la digestione anaerobica.....</b>	<b>85</b>
3.3.1 Processi di digestione a fase unica .....	85
3.3.2 Processi di digestione a due fasi.....	89
3.3.3 Brevi cenni ai bioreattori per la produzione di H <sub>2</sub> .....	90
<b>3.4 Diffusione della digestione anaerobica dei rifiuti organici .....</b>	<b>92</b>
3.4.1 Diffusione in Europa .....	92
3.4.2 Diffusione e tecnologie per la realizzazione di digestori anaerobici in Italia .....	94
<b>3.5 Il digestato e le problematiche connesse al suo potenziale impiego .....</b>	<b>96</b>
3.5.1 Richiamo dei principali riferimenti normativi relativi agli impianti di digestione anaerobica di biomasse .....	98
3.5.2 Riferimenti normativi nazionali per l'uso agronomico del digestato .....	100
3.5.3 Gli aggiornamenti del D.Lgs 217/06, la disciplina in materia di fertilizzanti.....	103
3.5.4 Cenni ai riferimenti normativi regionali per l'utilizzo agronomico del digestato .....	105
3.5.5 Analisi di alcuni casi relativi al potenziale impiego agronomico del digestato .....	106
<b>CAPITOLO 4 I MATERIALI IMPIEGATI NELLA SPERIMENTAZIONE.....</b>	<b>110</b>
<b>4.1 Frazione Organica da selezione meccanica (OF).....</b>	<b>110</b>
<b>4.2 Frazione Organica da raccolta differenziata (FW) .....</b>	<b>112</b>
<b>4.3 Scarti organici di mensa (M).....</b>	<b>114</b>
<b>4.4 Inoculo .....</b>	<b>114</b>
<b>CAPITOLO 5 DESCRIZIONE DELL'ATTIVITÀ SPERIMENTALE.....</b>	<b>116</b>
<b>5.1 Descrizione degli apparati sperimentali utilizzati .....</b>	<b>116</b>
5.1.1 Apparato sperimentale senza agitazione meccanica .....	116
5.1.2 Apparato sperimentale munito di sistema di agitazione meccanica.....	117
5.1.3 Apparato sperimentale per il trattamento aerobico del digestato .....	118
<b>5.2 Prove di fermentazione in batch .....</b>	<b>119</b>
5.2.1 Prove in differenti condizioni operative sui materiali FW e OF .....	119
5.2.2 Test di lisciviazione sul materiale FW per le prove con drogaggio di ferro.....	122
5.2.3 Prove con drogaggio di Ferro sul materiale FW .....	124
5.2.4 Prove con variazione del carico organico sul materiale FW .....	125
5.2.5 Prove per la produzione di H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> sul materiale M.....	126
5.2.6 Prove con drogaggio con Nichel sul materiale M.....	127
<b>5.3 Prove di fermentazione in semicontinuo per la produzione di H<sub>2</sub> sul materiale M .....</b>	<b>128</b>
5.3.1 Prove con carico organico pari a 100 g .....	128
5.3.2 Prove con carico organico pari a 200 g .....	129
<b>5.4 Prove di trattamento aerobico del digestato .....</b>	<b>130</b>
<b>5.5 Valutazione dei bilanci del carbonio e abbattimento della sostanza organica .....</b>	<b>131</b>
<b>CAPITOLO 6 METODI ANALITICI RELATIVI ALLE PROVE DI FERMENTAZIONE.....</b>	<b>133</b>
<b>6.1 Metodi di analisi del biogas e degli acidi grassi.....</b>	<b>133</b>

<b>6.2 Saggi di fitotossicità applicati al digestato .....</b>	<b>135</b>
6.2.1 Metodo UNICHIM 10780 .....	136
6.2.2 Metodo UNICHIM 1651 .....	137
6.2.3 Valutazione dell'Indice di Germinazione (IG%) e di Inibizione dell'allungamento radicale (Inib.%) .....	137
<b>6.3 Prova di valutazione preliminare della fitotossicità del digestato .....</b>	<b>139</b>
<b>CAPITOLO 7 DISCUSSIONE DEI RISULTATI .....</b>	<b>142</b>
<b>7.1 Risultati della caratterizzazione chimico-fisica sulle matrici organiche .....</b>	<b>142</b>
7.1.1 Materiali FW ed OF .....	142
7.1.2 Materiale M .....	144
7.1.3 Inoculo .....	145
7.1.4 Risultati del test di lisciviazione su FW .....	146
<b>7.2 Prove in batch con variazioni delle condizioni operative sui materiali FW ed OF .....</b>	<b>147</b>
7.2.1 Prove in condizioni di digestione ad umido .....	147
7.2.2 Prove in condizioni di digestione a semisecco .....	154
7.2.3 Prove in condizioni di digestione a secco .....	159
7.2.4 Prove con pretrattamenti .....	161
7.2.5 Confronti .....	166
<b>7.3 Prove in batch con drogaggio di ferro sul materiale FW .....</b>	<b>173</b>
7.3.1 Prove in reattore non miscelato .....	173
7.3.2 Prove in reattore miscelato .....	175
7.3.3 Confronti .....	182
<b>7.4 Prove in batch con variazione del carico organico sul materiale FW .....</b>	<b>184</b>
7.4.1 Prova batch B <sub>1</sub> (L/S=4 l/kg) .....	184
7.4.2 Prova batch B <sub>2</sub> (L/S=8 l/kg) .....	185
7.4.3 Prova batch B <sub>3</sub> (L/S=16 l/kg) .....	187
7.4.4 Considerazioni conclusive in merito alle prove con variazioni di carico .....	188
<b>7.5 Prove in batch per la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> sul materiale M .....</b>	<b>190</b>
7.5.1 Prove con carico organico pari a 100g .....	190
7.5.2 Confronti relativi alle prove con carico organico pari a 100 g .....	201
7.5.3 Prove con carico organico pari a 200g .....	205
7.5.1 Confronti relativi alle prove con carico organico pari a 200 g .....	208
<b>7.6 Prove in batch con drogaggio di nichel sul materiale M .....</b>	<b>211</b>
7.6.1 Confronti .....	217
<b>7.7 Considerazioni conclusive in merito alle prove realizzate con i metalli .....</b>	<b>219</b>
<b>7.8 Prove in reattore semicontinuo per la produzione di H<sub>2</sub> sul materiale M .....</b>	<b>219</b>
7.8.1 Prove con carico organico pari a 100 g .....	219
7.8.2 Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione del processo in semicontinuo per la produzione di H <sub>2</sub> .....	228
7.8.3 Prove con carico organico pari a 200g .....	229
7.8.4 Confronto tra le prove in semicontinuo e considerazioni conclusive in merito alle prove realizzate .....	232
<b>7.9 Prove di trattamento aerobico del digestato .....</b>	<b>234</b>
7.9.1 Parametri di caratterizzazione iniziale .....	234
7.9.2 Risultati relativi al saggio di fittossicità UNICHIM 10780 .....	235
7.9.3 Monitoraggio dei parametri del digestato .....	238
7.9.4 Parametri di caratterizzazione finale .....	239

7.9.5 Risultati finali relativi ai saggi di fitotossicità .....	240
7.9.6 Considerazioni conclusive in merito alle prove di trattamento aerobico del digestato .....	241
<b>7.10 Discussione sintetica dei principali risultati ottenuti nelle diverse prove sperimentali .....</b>	<b>242</b>
7.10.1 Sintesi dei risultati relativi alla caratterizzazione dei substrati impiegati.....	242
7.10.2 Sintesi dei risultati relativi alle prove fermentative in reattore batch .....	243
7.10.3 Sintesi dei risultati relativi alle prove di fermentazione in reattore semicontinuo .....	251
7.10.4 Sintesi dei risultati relativi alla prova di trattamento aerobico del digestato .....	254
7.10.5 Conclusioni generali relative alla sperimentazione condotta .....	255
<b>7.11 Valutazione dei bilanci del carbonio e abbattimento della sostanza organica.....</b>	<b>256</b>
7.11.1 Prove in batch con variazione delle condizioni operative sui materiali OF e FW .....	256
7.11.2 Prove in batch con drogaggio di ferro sul materiale FW .....	259
7.11.3 Prove in batch per la produzione di H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> sul materiale M .....	260
7.11.4 Prove in batch con drogaggio di nichel sul materiale M.....	261
 <b>CONCLUSIONI.....</b>	 <b>263</b>
 <b>APPENDICE A: PROCEDURE DI CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI IMPIEGATI NELLA SPERIMENTAZIONE .....</b>	 <b>267</b>
<b>A.1 ANALISI CHIMICO-FISICHE SUI SUBSTRATI IMPIEGATI NELLE PROVE FERMENTATIVE.....</b>	<b>268</b>
<b>A.2 ANALISI CHIMICO-FISICHE SUL FANGO .....</b>	<b>280</b>
 <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	 <b>284</b>



## Elenco delle figure

FIGURA 2.1 CICLO DI PRODUZIONE DEL BIODIESEL (ITABIA, 2006).....	18
FIGURA 2.2 CICLO DI PRODUZIONE DEL BIOETANOLO (ITABIA, 2006).....	20
FIGURA 2.3 PRODUZIONE DI BIODIESEL E CAPACITÀ POTENZIALE DI PRODUZIONE IN EUROPA (BIODIESEL 2020: A GLOBAL MARKET SURVEY, 2 <sup>ND</sup> EDITION) .....	22
FIGURA 2.4 PRODUZIONE DI BIODIESEL NELL'UE E ALTRI PAESI MEMBRI (BIODIESEL 2020: A GLOBAL MARKET SURVEY, 2 <sup>ND</sup> EDITION) .....	22
FIGURA 2.5 PRODUZIONE E CONSUMO DI BIOETANOLO IN EUROPA IN ETTANIDRI.....	22
FIGURA 2.6 DEFISCALIZZAZIONE DEL BIOETANOLO-ETBE IN EUROPA .....	24
FIGURA 2.7 ETANOLO DA PRODURRE IN ITALIA IN APPLICAZIONE DELLA LEGGE 81/2006 (ETTANIDRI) (BERTAGNI, 2006).....	24
FIGURA 2.8 PRODUZIONE PROCAPITE DEI RIFIUTI IN ITALIA (KG/ABITANTE ·ANNO) (ISPRA, 2009) .....	32
FIGURA 2.9 GESTIONE DEI RIFIUTI URBANI NELL'ANNO 2008 (ISPRA, 2009) .....	32
FIGURA 2.10 RACCOLTA DIFFERENZIATA DEI RIFIUTI NEGLI ANNI 2003-2008 (ISPRA, 2009) .....	34
FIGURA 2.11 RACCOLTA DIFFERENZIATA PER FRAZIONE MERCEOLOGICA NEGLI ANNI 2007-2008 (ISPRA,2009).....	35
FIGURA 2.12 CLASSI DI COSTI TOTALI PROCAPITE (€/AB · ANNO) IN FUNZIONE DI QUANTITATIVI PROCAPITE (KG/AB*ANNO) NELLE TRE DIVERSE FORME DI SMALTIMENTO DEI RIFIUTI, ANNO 2008 (ISPRA, 2009) .....	38
FIGURA 3.1 RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (ADATTATO DA SPEECE, 1996).....	42
FIGURA 3.2 DIAGRAMMA COMPLESSO DELLE DIVERSE FASI COINVOLTE NEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA (GUJER E ZEHNDER, 1983 MODIFICATO).....	43
FIGURA 3.3 FOTOGRAFIE AL MICROSCOPIO DI COLTURE DI MICRORGANISMI PRODUTTORI DI IDROGENO: A-ALGA VERDE CHLAMYDOMONAS REINHARDTII (DIMENSIONI CELLULARI INDICATE); B- CIANO BATTERIO ETEROICISTICO NOSTOC PUNCTIFORME ATCC 73102, CON CELLULE VEGETATIVE (V) ED ETEROICISTI (H) (LUNGHEZZA DELLE ETEROICISTI 10 MM CIRCA); C- CIANOBATTERIO NON ETEROICISTICO SPIRULINA (ARTHROSPIRA) PLATENSIS (SPESSORE DEL FILAMENTO 10 MM CIRCA); D- BATTERIO FACOLTATIVO ESCHERICHIA COLI (DIMENSIONI CELLULARI 2 MM CIRCA); E- BATTERIO FERMENTATIVO TERMOFILO PYROCOCCLUS FURIOSUS (DIMENSIONI 2 MM CIRCA)(ENCICLOPEDIA DEGLI IDROCARBURI-VOLUME III/NUOVI SVILUPPI: ENERGIA, TRASPORTI, SOSTENIBILITÀ).....	51
FIGURA 3.4 PRINCIPALI PERCORSI METABOLICI UTILIZZATI DALLA SPECIE CLOSTRIDIA PER LA CONVERSIONE DI CARBOIDRATI IN H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , VFAS E SOLVENTI (VALDEZ-VAZQUEZ ET AL., 2009).....	54
FIGURA 3.5 ANDAMENTO DELLA PRODUZIONE CUMULATA DI H <sub>2</sub> DOPO AVER AGGIUNTO Cr <sup>+6</sup> ... 58	
FIGURA 3.6 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL Fe <sup>2+</sup> SULL'EFFICIENZA DI DEGRADAZIONE DEL GLUCOSIO (WANG E WAN, 2008).....	75
FIGURA 3.7 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL Fe <sup>2+</sup> SULLA RESA DI PRODUZIONE DELL'IDROGENO (WANG E WAN, 2008).....	76

FIGURA 3.8 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL $Fe^{2+}$ SUL PH FINALE (WANG E WAN, 2008) .	76
FIGURA 3.9 PRODUZIONE DI $H_2$ IN FUNZIONE DEL PH INIZIALE DELLE MISCELE (GIORDANO, 2008)	78
.....	
FIGURA 3.10 PRODUZIONE CUMULATA DI BIOGAS PER LE PROVE Z, Z1 E Z2 (GIORDANO, 2008) ..	79
FIGURA 3.11 PRODUZIONE CUMULATA DI $H_2$ PER LE PROVE Z, Z1 E Z2 (GIORDANO, 2008).....	79
FIGURA 3.12 PRODUZIONE CUMULATA TOTALE DI $H_2$ NEL PROCESSO COMBINATO DI DIGESTIONE/DISTILLAZIONE (GIORDANO, 2008).....	80
FIGURA 3.13 AUMENTO DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ OTTENUTO MEDIANTE POST-CONDIZIONAMENTO DEL SUBSTRATO (GIORDANO, 2008).....	80
FIGURA 3.14 PRODUZIONE CUMULATA DI BIOGAS ED IDROGENO ED ANDAMENTO DEL PH (PANTANO, 2008) .....	83
FIGURA 3.15 FOTOBIOREATTORE TUBULARE INCLINATO CON SCAMBIO INTERNO DI GAS.....	91
FIGURA 3.16 FOTOBIOREATTORE TUBULARE DI GRANDE DIAMETRO IN SCALA COMMERCIALE .....	91
FIGURA 3.17 BACINI ALL' APERTO PER COLTURE MASSIVE DI <i>SPIRULINA</i> .....	91
FIGURA 3.18 TIPICO BIOREATTORE PER FERMENTAZIONI INDUSTRIALI.....	91
FIGURA 3.19 IMPIANTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA IN EUROPA SUDDIVISI PER POTENZIALITÀ ...	94
FIGURA 3.20 POSSIBILI CLASSIFICAZIONI DEL DIGESTATO SULLA BASE DEI PRINCIPALI RIFERIMENTI NORMATIVI PER L'UTILIZZO AGRONOMICO DEL DIGESTATO .....	109
FIGURA 4.1 MATERIALE OF E FRAZIONI DI PLASTICA E VETRO RESIDUE PRESENTI NEL MATERIALE .....	111
.....	
FIGURA 4.2 BIOFILTRO .....	111
FIGURA 4.3 IMPIANTO DI COMPOSTAGGIO INSERITO ALL'INTERNO DELLO SCHEMA INTEGRATO DI RECUPERO/SMALTIMENTO RIFIUTI (CERCHIATA IN ROSSO LA FRAZIONE FW) .....	112
FIGURA 4.4 RIFIUTI DA RACCOLTA DIFFERENZIATA (FW) OMOGENEIZZATI.....	113
FIGURA 4.5 SCARTI DI MENSA (M) OMOGENEIZZATI .....	114
FIGURA 5.1 EUIDIOMETRO E PARTICOLARE DI UNA BOTTIGLIA COLLEGATA AD ESSO.....	117
FIGURA 5.2 SCHEMATIZZAZIONE DEL SISTEMA IDRAULICO PER LA MISURA DEL BIOGAS .....	117
FIGURA 5.3 APPARATO SPERIMENTALE SENZA AGITAZIONE MECCANICA.....	117
FIGURA 5.4 REATTORE MISCELATO .....	118
FIGURA 5.5 REATTORI CON AGITATORI MECCANICI .....	118
FIGURA 5.6 APPARATO SPERIMENTALE PER IL PROCESSO DI TRATTAMENTO AEROBICO.....	118
FIGURA 5.7 SCHEMA DELL' APPARATO SPERIMENTALE PER LA .....	118
FIGURA 6.1 RETTE DI TARATURA DELL' $H_2$ (A), DELLA $CO_2$ (B)E DEL $CH_4$ (C).....	134
FIGURA 6.2 RETTE DI TARATURA DEGLI ACIDI GRASSI ANALIZZATI: ACETICO (A); PROPIONICO (B); BUTIRRICO (C); ISOBUTIRRICO (D); ISOVALERICO (E); VALERICO (F); ETANOLO (G) .....	135
FIGURA 6.3 MODALITÀ DI MISURA DELL' APPARATO RADICALE (APAT, 2004A) .....	138
FIGURA 6.4 ESEMPIO DI ELUTRIATO DILUITO AL 50% .....	140
FIGURA 6.5 SEMI DISPOSTI NELLE PIASTRE PETRI .....	141
FIGURA 7.1 PROFILO TEMPORALE DELLA CONCENTRAZIONE METALLI IN SOLUZIONE.....	147

FIGURA 7.2 PROFILO TEMPORALE DELLA CONCENTRAZIONE DEI SOLFATI IN SOLUZIONE.....	147
FIGURA 7.3 ANDAMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL FERRO IN SOLUZIONE NEL TEMPO ....	147
FIGURA 7.4 PRODUZIONI CUMULATE DI GAS NELLE PROVE REALIZZATE IN CONDIZIONI UMIDE	148
FIGURA 7.5 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> IN OFI <sub>w</sub> E OF <sub>w</sub> .....	149
FIGURA 7.6 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> IN FWI <sub>w</sub> E FW <sub>w</sub> .....	149
FIGURA 7.7 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA MIX .....	150
FIGURA 7.8 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN FWI <sub>w</sub> , FW <sub>w</sub> ED MIX.....	150
FIGURA 7.9 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN OFI <sub>w</sub> E OF <sub>w</sub> .....	150
FIGURA 7.10 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN FWI <sub>w</sub> E FW <sub>w</sub> .....	152
FIGURA 7.11 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN MIX .....	153
FIGURA 7.12 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN OFI <sub>w</sub> E OF <sub>w</sub> .....	154
FIGURA 7.13 PRODUZIONI CUMULATE DI GAS NELLE PROVE REALIZZATE IN CONDIZIONI SEMISECCHE .....	155
FIGURA 7.14 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> IN FWI <sub>sd</sub> .....	156
FIGURA 7.15 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> IN OFI <sub>sd</sub> E OF <sub>sd</sub> .....	156
FIGURA 7.16 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN FWI <sub>sd</sub> FW <sub>sd</sub> .....	156
FIGURA 7.17 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN OFI <sub>sd</sub> E OF <sub>sd</sub> .....	156
FIGURA 7.18 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN FWI <sub>sd</sub> E FW <sub>sd</sub> .....	157
FIGURA 7.19 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN OFI <sub>sd</sub> E OF <sub>sd</sub> .....	158
FIGURA 7.20 PRODUZIONI CUMULATE DI GAS NELLE PROVE REALIZZATE IN CONDIZIONI DI DIGESTIONE A SECCO .....	159
FIGURA 7.21 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> IN OFI <sub>d</sub> E OF <sub>d</sub> .....	160
FIGURA 7.22 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN OFI <sub>d</sub> E OF <sub>d</sub> .....	160
FIGURA 7.23 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN OFI <sub>d</sub> E OF <sub>d</sub> .....	161
FIGURA 7.24 PRODUZIONI CUMULATE DI GAS NELLE PROVE REALIZZATE CON I PRETRATTAMENTI .....	162
FIGURA 7.25 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> IN FWI <sub>t</sub> .....	163
FIGURA 7.26 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> IN FWI <sub>ph</sub> .....	163
FIGURA 7.27 PROFILO TEMPORALE DEL PH NEI BATCH FINALIZZATI ALLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> ..	164
FIGURA 7.28 PROFILO TEMPORALE DEL PH IN FWI <sub>ph</sub> .....	164
FIGURA 7.29 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN OFI <sub>t</sub> , OFI <sub>ph</sub> , FWI <sub>ph</sub> .....	165
FIGURA 7.30 PROFILO TEMPORALE DEI VFA IN FWI <sub>t</sub> .....	166
FIGURA 7.31 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE NORMALIZZATA DI H <sub>2</sub> .....	167
FIGURA 7.32 PRODUZIONE NORMALIZZATA CUMULATA DI H <sub>2</sub> IN TUTTE LE PROVE BATCH REALIZZATE .....	167
FIGURA 7.33 PRODUZIONE PERCENTUALE MASSIMA DI H <sub>2</sub> NELLE DIVERSE PROVE REALIZZATE .	168
FIGURA 7.34 PROFILO TEMPORALE DEL PH E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLE PROVE CON SUBSTRATO FW .....	168

FIGURA 7.35 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NEL BATCH FWI <sub>w</sub> .....	169
FIGURA 7.36 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE NORMALIZZATA DI CH <sub>4</sub> IN FWI <sub>pH</sub> ED OFI <sub>pH</sub> .....	169
FIGURA 7.37 PRODUZIONE NORMALIZZATA CUMULATA DI CH <sub>4</sub> IN TUTTE LE PROVE REALIZZATE .....	170
FIGURA 7.38 PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> NELLE PROVE CON SUBSTRATO OF.....	170
FIGURA 7.39 PRODUZIONE PERCENTUALE MASSIMA DI CH <sub>4</sub> NELLE DIVERSE PROVE REALIZZATE.....	171
FIGURA 7.40 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI CH <sub>4</sub> NELLA PROVA OFI <sub>D</sub> .....	171
FIGURA 7.41 INTERPOLAZIONE DEI DATI DI PRODUZIONE CUMULATA DI FWI <sub>w</sub> .....	172
FIGURA 7.42 PRODUZIONI CUMULATE MASSIME DI H <sub>2</sub> NELLE PROVE REALIZZATE.....	174
FIGURA 7.43 STRATIFICAZIONE ALL'INTERNO DEL BATCH.....	174
FIGURA 7.44 CONFRONTO TRA LE PROVE CON E SENZA AGITAZIONE CON CONCENTRAZIONE DI FE <sup>2+</sup> PARI A 600 MG/L.....	175
FIGURA 7.45 PRODUZIONI CUMULATE E DI GAS NELLE PROVE A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	176
FIGURA 7.46 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NEL BATCH TEST DI CONTROLLO (A); FE <sup>2+</sup> =300 MG/L (B); FE <sup>2+</sup> =500 MG/L (C); FE <sup>2+</sup> =1000 MG/L (D); FE <sup>2+</sup> =2000 MG/L (E); FE <sup>2+</sup> =3500 MG/L (F); FE <sup>2+</sup> =14000 MG/L (G).....	178
FIGURA 7.47 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI ACETICO (A) E BUTIRRICO (B) NEI BATCH A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	179
FIGURA 7.48 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI ACIDO PROPIONICO NEI BATCH A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	180
FIGURA 7.49 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DEGLI ACIDI ISOBUTIRRICO (A) E ISOVALERICO (B) NEI BATCH A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	180
FIGURA 7.50 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DELL'ACIDO VALERICO NEI BATCH A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	181
FIGURA 7.51 pH MEDIO REGISTRATO NELLE PROVE IN FUNZIONE DELLA .....	181
FIGURA 7.52 BILANCIO DEL FERRO.....	182
FIGURA 7.53 PRODUZIONE CUMULATIVA NORMALIZZATA DI H <sub>2</sub> .....	182
FIGURA 7.54 PRODUZIONI NORMALIZZATE FINALI RAGGIUNTE NELLE PROVE A DIVERSA CONCENTRAZIONE DI FERRO .....	183
FIGURA 7.55 PROFILO TEMPORALE DEL pH NELLA PROVA B <sub>1</sub> .....	185
FIGURA 7.56 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI VOLATILI NELLA PROVA B <sub>1</sub> .....	185
FIGURA 7.57 PROFILO TEMPORALE DEL pH NELLA PROVA B <sub>2</sub> .....	186
FIGURA 7.58 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI VOLATILI NELLA PROVA B <sub>2</sub> .....	187
FIGURA 7.59 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE CUMULATA DI BIOGAS NEL BATCH B <sub>3</sub> ..	187
FIGURA 7.60 PROFILO TEMPORALE DEL pH NELLA PROVA B <sub>3</sub> .....	188
FIGURA 7.61 ANDAMENTO DEGLI ACIDI GRASSI VOLATILI NELLA PROVA B <sub>3</sub> .....	189

FIGURA 7.62	PRODUZIONI CUMULATE DI GAS NELLE PROVE $M_1$ E $M_2$ .....	190
FIGURA 7.63	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ NEI BATCH $M_1$ ED $M_2$ .....	191
FIGURA 7.64	PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI NELLAPROVA $M_1$ (A) E NELLA PROVA $M_2$ (B) .....	192
FIGURA 7.65	PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELL'IDROGENO (A) E DEL pH E DEL METANO (B)NELLA PROVA $M_2$ .....	193
FIGURA 7.66	PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELL'IDROGENO (A) E DEL pH E DEL METANO (B) NELLA PROVA $M_1$ .....	194
FIGURA 7.67	PRODUZIONI CUMULATE .....	195
FIGURA 7.68	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ (A) E DI $CH_4$ (B)NEL BATCH $M_3$ ...	196
FIGURA 7.69.	PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI NELLA PROVA $M_3$ .....	196
FIGURA 7.70	PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELL'IDROGENO (A) E DEL pH E DEL METANO (B)NELLA PROVA $M_3$ .....	197
FIGURA 7.71	PRODUZIONI CUMULATE DI GAS .....	198
FIGURA 7.72	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ .....	198
FIGURA 7.73	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $CH_4$ NEL BATCH $M_4$ .....	199
FIGURA 7.74	PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI NELLA PROVA $M_4$ .....	199
FIGURA 7.75	PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELL'IDROGENO (A) E DEL pH E DEL METANO (B) NELLA PROVA $M_4$ .....	200
FIGURA 7.76	PRODUZIONE FINALE DEL METANO E DELL'IDROGENO (A) E DEL BIOGAS (B) NELLE PROVE REALIZZATE SUL MATERIALE M.....	202
FIGURA 7.77	PROFILO TEMPORALE DELLE PRODUZIONI NORMALIZZATE DELL'IDROGENO (A) E DEL METANO (B) NELLE PROVE REALIZZATE SUL MATERIALE M .....	203
FIGURA 7.78	PROFILO TEMPORALE DEL pH NELLE DIVERSE PROVE REALIZZATE SU M.....	204
FIGURA 7.79	PRODUZIONI CUMULATE NELLE PROVE $M_1$ -200G E $M_2$ -200G .....	205
FIGURA 7.80	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ NEI BATCH $M_1$ -200G ED $M_2$ -200G	206
FIGURA 7.81	PROFILO TEMPORALE DEL pH E DELL'IDROGENO $M_1$ -200G .....	206
FIGURA 7.82	PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI NELLA PROVA $M_1$ -200G .....	207
FIGURA 7.83	PROFILO TEMPORALE DEL pH NELLA PROVA $M_2$ -200G.....	208
FIGURA 7.84	PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI NELLA PROVA $M_2$ -200G .....	208
FIGURA 7.85	PRODUZIONE FINALE DI BIOGAS E DI IDROGENO NELLE PROVE $M_1$ - $M_2$ -200G .....	209
FIGURA 7.86	PROFILO TEMPORALE DELLE PRODUZIONI NORMALIZZATE DELL'IDROGENO NELLE PROVE $M_1$ - $M_2$ -200G .....	209
FIGURA 7.87	PROFILO TEMPORALE DELLE PRODUZIONI NORMALIZZATE DELL'IDROGENO NELLE PROVE REALIZZATE SUL MATERIALE M CON CARICO PARI A 100 G E 200 G .....	210
FIGURA 7.88	CONFRONTO TRA L'ANDAMENTO DEL pH NELLE DUE PROVE $M_1$ - $M_2$ -200G .....	210
FIGURA 7.89	PRODUZIONI CUMULATE DI GAS .....	212
FIGURA 7.90	PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI $H_2$ NEL BATCH; TEST DI CONTROLLO (A); $NI^{2+}=0,5MG/L$ (B); $NI^{2+}=5MG/L$ (C); $NI^{2+}=20 MG/L$ (D); $NI^{2+}=50 MG/L$ (E); $NI^{2+}=100$ $MG/L$ (F).....	214

FIGURA 7.91 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI ACIDO ACETICO E BUTIRRICO NEL TEST DI CONTROLLO (A); $\text{Ni}^{2+}=0,5\text{MG/L}$ (B); $\text{Ni}^{2+}=5\text{MG/L}$ (C); $\text{Ni}^{2+}=20 \text{ MG/L}$ (D); $\text{Ni}^{2+}=50 \text{ MG/L}$ (E); $\text{Ni}^{2+}=100 \text{ MG/L}$ (F).....	216
FIGURA 7.92 VALORE MEDIO DEL PH NELLE DIVERSE PROVE REALIZZATE .....	217
FIGURA 7.93 PRODUZIONE CUMULATIVA NORMALIZZATA DI IDROGENO NELLE DIVERSE PROVE IN FUNZIONE DEL TEMPO.....	218
FIGURA 7.94 PRODUZIONE CUMULATIVA MASSIMA NORMALIZZATA DI IDROGENO NELLE DIVERSE PROVE .....	218
FIGURA 7.95 PROFILO TEMPORALE DELLA COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL BIOGAS NELLA PROVA M-SC <sub>1</sub> .....	220
FIGURA 7.96 PROFILO TEMPORALE DELLA DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M-SC <sub>1</sub> .....	221
FIGURA 7.97 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> (A); DEL PH E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> (B) NELLA PROVA M-SC <sub>1</sub> .....	222
FIGURA 7.98 PROFILO TEMPORALE DELLA COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL BIOGAS NELLA PROVA M-SC <sub>2</sub> .....	223
FIGURA 7.99 PROFILO TEMPORALE DELLA DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M-SC <sub>2</sub> .....	224
FIGURA 7.100 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> (A); DEL PH E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> (B) NELLA PROVA M-SC <sub>2</sub> .....	225
FIGURA 7.101 PROFILO TEMPORALE DELLA COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL BIOGAS NELLA PROVA M-SC <sub>3</sub> .....	226
FIGURA 7.102 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M-SC <sub>3</sub> .....	226
FIGURA 7.103 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M-SC <sub>3</sub> .....	227
FIGURA 7.104 PROFILO TEMPORALE DEL PH E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NEL TEMPO NELLA PROVA M-SC <sub>3</sub> .....	228
FIGURA 7.105 PRODUZIONI FINALI DI BIOGAS E H <sub>2</sub> NELLE TRE PROVE IN SEMICONTINUO .....	229
FIGURA 7.106 PROFILO TEMPORALE DELLA COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEL BIOGAS NELLA PROVA M SC-200G .....	229
FIGURA 7.107 PROFILO TEMPORALE DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M SC-200G.....	230
FIGURA 7.108 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI GRASSI E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M SC-200G .....	230
FIGURA 7.109 PROFILO TEMPORALE DEGLI ACIDI ACTICO, BUTIRRICO E PROPIONICO E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLA PROVA M SC-200G .....	231
FIGURA 7.110 PROFILO TEMPORALE DEL PH E DELLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NEL TEMPO NELLA PROVA M SC-200G .....	232
FIGURA 7.111 PRODUZIONI FINALI DI BIOGAS E H <sub>2</sub> NELLE PROVE M SC-100G E M SC-200G.....	233
FIGURA 7.112 CONFRONTO TRA GLI ANDAMENTI TEMPORALI DEL PH NELLE PROVE M SC-100G E M SC-200G.....	233
FIGURA 7.113 MATERIALE INSERITO ALL'INTERNO DELL'APPARATO SPERIMENTALE .....	235
FIGURA 7.114 VALORI MEDI DELL'ALLUNGAMENTO RADICALE E DEL NUMERO DI SEMI GERMOGLIATI CONFRONTATI COL TEST DI CONTROLLO (B)(INOCULO).....	236
FIGURA 7.115 VALORI DELL'INDICE IG% NELLE DIVERSE PIASTRE E VALORI MEDI RILEVATI.....	236

FIGURA 7.116 (A) SEMI DI CRESCIONE GERMOGLIATI AL TERMINE DEL SAGGIO SULL'INOCULO; (B) PARTICOLARE DI UN SEME.....	237
FIGURA 7.117 VALORI MEDI DELL'ALLUNGAMENTO RADICALE E DEL NUMERO DI SEMI GERMOGLIATI CONFRONTATI COL TEST DI CONTROLLO (B) (MATERIALE M).....	237
FIGURA 7.118 VALORI DELL'INDICE IG% NELLE DIVERSE PIASTRE E VALORI MEDI RILEVATI.....	238
FIGURA 7.119 CONFRONTO TRA IL DIGESTATO NELLO STADIO INIZIALE (A) E IL DIGESTATO DOPO 23 GIORNI DI TRATTAMENTO AEROBICO (B).....	239
FIGURA 7.120 CONFRONTI TRA I PARAMETRI FINALI DEL DIGESTATO E I VALORI DI RIFERIMENTO .....	239
FIGURA 7.121 VALORI MEDI DELL'ALLUNGAMENTO RADICALE E DEL NUMERO DI SEMI GERMOGLIATI CONFRONTATI COL TEST DI CONTROLLO (B)(COMPOST) .....	241
FIGURA 7.122 VALORI DELL'INDICE IG% NELLE DIVERSE PIASTRE E VALORI MEDI RILEVATI NEL COMPOST .....	241
FIGURA 7.123 ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV IN PROVE IN CONDIZIONI UMIDE (A); SEMISECCHE (B); A SECCO (C).....	258
FIGURA 7.124 ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE CON I PRETRATTAMENTI .....	259
FIGURA 7.125 PERCENTUALE DI RIMOZIONE DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE CON DROGAGGIO DI FERRO .....	260
FIGURA 7.126 PERCENTUALE DI RIMOZIONE DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE BATCH CON IL MATERIALE M (CARICO ORGANICO PARI A 100 G) .....	260
FIGURA 7.127 PERCENTUALE DI RIMOZIONE DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE BATCH CON IL MATERIALE M (CARICO ORGANICO PARI A 200 G) .....	261
FIGURA 7.128 PERCENTUALE DI RIMOZIONE DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE CON DROGAGGIO DI NICHEL.....	262
FIGURA A.1 MANTELLO RISCALDANTE E PALLONI DURANTE L'ANALISI DEL TOC .....	271
FIGURA A.2 PROCESSO DI DESORBIMENTO DEGLI ACIDI FULVICI ADSORBITI ALLA RESINA .....	273
FIGURA A. 3 FASE DI ATTACCO ACIDO CON ACIDO NITRICO E VISTA D'INSIEME DELLO SPETTROFOTOMETRO DURANTE LA RILEVAZIONE DEI METALLI PESANTI .....	279

## Elenco delle tabelle

TABELLA 2.1 CARATTERISTICHE DEL BIODIESEL PER AUTOTRAZIONE (UNI, 2004).....	19
TABELLA 2.2 COSTO DI PRODUZIONE DEL BIOETANOLO COMPRESIVO DELL'ACCISA .....	23
TABELLA 2.3 COSTO DI PRODUZIONE DEL BIODIESEL COMPRESIVO DELL'ACCISA .....	23
TABELLA 2.4 COSTI DI PRODUZIONE DEI BIOCARBURANTI (ENI, 2008).....	25
TABELLA 2.5 PRODUZIONE TOTALE DEI RIFIUTI URBANI PER MACROAREA GEOGRAFICA, ANNI 2005-2006 (ISPRA, 2009).....	31
TABELLA 2.6 RACCOLTA DIFFERENZIATA DEI RIFIUTI BIODEGRADABILI, ANNI 2004-2008 .....	35
TABELLA 2.7 COSTI TOTALI ANNUI PROCAPITE NEGLI ANNI 2005-2008, IN €/ABITANTE · ANNO (ISPRA, 2009) .....	37
TABELLA 2.8 COSTO DI UNA FAMIGLIA IN EURO RELATIVO AGLI ANNI 2006-2007 .....	39
TABELLA 3.1 MICRORGANISMI ACETOTROFI ISOLATI IN COLTURA PURA (VALLINI ET AL., 1987)..	45
TABELLA 3.2 MICRORGANISMI COINVOLTI NELLE DIVERSE FASI DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA (APAT, 2005).....	45
TABELLA 3.3 EFFETTO DI DIFFERENTI IONI METALLICI SULLA PRODUZIONE FERMENTATIVA DI IDROGENO (WANG ET AL., 2009) .....	57
TABELLA 3.4 RESE D'IDROGENO (NML H <sub>2</sub> /GGLUCOSIO) E VALORI DI pH OTTENUTI DURANTE L'ESPERIMENTO, CON ULTERIORI AGGIUNTE DI CARICO ORGANICO NEL SISTEMA .....	74
TABELLA 3.5 PRODUZIONI MASSIME DI BIOGAS ED IDROGENO IN FUNZIONE DEI SV INIZIALI (PANTANO, 2008) .....	81
TABELLA 3.6 PRODUZIONI MASSIME DI BIOGAS ED IDROGENO IN FUNZIONE DEI SV INIZIALI (PANTANO, 2008) .....	82
TABELLA 3.7 CONCENTRAZIONE DI ELEMENTI IN TRACCE E RELATIVA INFLUENZA IN COLTURE DI BATTERI METANIGENI PER LA PRODUZIONE DI BIOGAS (ZANDVOORT, 2006) .....	85
TABELLA 3.8 VANTAGGI E SVANTAGGI DEI PROCESSI WET (ANPA-ONR, 2002). .....	86
TABELLA 3.9 VANTAGGI E SVANTAGGI DEL PROCESSO SEMI DRY (CITEC, 2000).....	88
TABELLA 3.10 VANTAGGI E SVANTAGGI DEI PROCESSI DRY (ANPA-ONR, 2002) .....	89
TABELLA 3.11 VANTAGGI E SVANTAGGI DEI PROCESSI A DUE FASI (VENDERVIVERE ET AL., 2001)	92
TABELLA 3.12 CARATTERISTICHE ESEMPLIFICATIVE DI DIGESTATO DERIVANTE DA DIVERSE TIPOLOGIE DI BIOMASSE (ROSSI, 2010) .....	96
TABELLA 3.13 CARATTERISTICHE ESEMPLIFICATIVE DEL DIGESTATO DA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI URBANI, SEPARATA ALLA FONTE CON RACCOLTA DIFFERENZIATA, CON PROCESSO A SECCO E A UMIDO (RODHE ET AL., 2006).....	97
TABELLA 3.14 TITOLO MINIMO IN ELEMENTI E/O SOSTANZE UTILI PREVISTI PER AMMENDANTE COMPOSTATO MISTO (D.LGS 75/2010 AGGIORNAMENTO EX D.LGS 217/06).....	105
TABELLA 4.1 CLASSIFICAZIONE MERCEOLOGICA DEL MATERIALE FW .....	113
TABELLA 5.1 SCHEMATIZZAZIONE DELLE PROVE BATCH REALIZZATE .....	119
TABELLA 5.2 PESI RELATIVI AI BATCH IN CONDIZIONI UMIDE .....	121
TABELLA 5.3 PESI RELATIVI AI BATCH IN CONDIZIONI SEMISECCHE.....	121



TABELLA 5.4 PESI RELATIVI AI BATCH IN CONDIZIONI SECCHHE .....	121
TABELLA 5.5 PESI RELATIVI AI BATCH CON PRETRATTAMENTI .....	122
TABELLA 5.6 SCHEMATIZZAZIONE DELLE PROVE DI DROGAGGIO CON FERRO .....	125
TABELLA 5.7 COMPOSIZIONE DEI BATCH PER LE PROVE DI CARICO.....	126
TABELLA 5.8 COMPOSIZIONE DEI BATCH CON DROGAGGIO DI NICHEL .....	128
TABELLA 6.1 DILUIZIONI EFFETTUATE SULLE MATRICI.....	140
TABELLA 7.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI FW E OF.....	143
TABELLA 7.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DI M.....	145
TABELLA 7.3 ANALISI DI CARATTERIZZAZIONE DELL'INOCULO.....	145
TABELLA 7.4 ANALISI DEI METALLI DELL'INOCULO .....	146
TABELLA 7.5 CONCENTRAZIONI METALLICHE RILEVATE NELL'ELUATO DEL TEST DI LISCIVIAZIONE AI DIVERSI STEP TEMPORALI (MG/L).....	146
TABELLA 7.6 DATI INIZIALI BATCH IN CONDIZIONI DI DIGESTIONE AD UMIDO.....	148
TABELLA 7.7 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI METANO E IDROGENO .....	148
TABELLA 7.8 DATI INIZIALI BATCH IN CONDIZIONI DI DIGESTIONE A SEMISECCO .....	154
TABELLA 7.9 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI METANO E IDROGENO .....	155
TABELLA 7.10 DATI INIZIALI BATCH IN CONDIZIONI DI DIGESTIONE A SECCO .....	159
TABELLA 7.11 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI METANO E IDROGENO OTTENUTE.....	159
TABELLA 7.12 DATI INIZIALI BATCH CON PRETRATTAMENTI.....	162
TABELLA 7.13 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI METANO E IDROGENO .....	162
TABELLA 7.14 PARAMETRI OTTENUTI TRAMITE IL MODELLO DI GOMPERTZ RELATIVI ALLA PRODUZIONE DI H <sub>2</sub> NELLE PROVE IN CONDIZIONI UMIDE .....	172
TABELLA 7.15 DATI INIZIALI DEI BATCH A DIVERSE CONCENTRAZIONI DI FERRO.....	175
TABELLA 7.16 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO.....	176
TABELLA 7.17 PARAMETRI OTTENUTI TRAMITE IL MODELLO DI GOMPERTZ RELATIVI ALLE DIVERSE PROVE EFFETTUATE.....	183
TABELLA 7.18 DATI INIZIALI BATCH B <sub>1</sub> .....	184
TABELLA 7.19 DATI INIZIALI BATCH B <sub>2</sub> .....	186
TABELLA 7.20 DATI INIZIALI BATCH B <sub>3</sub> .....	187
TABELLA 7.21 DATI INIZIALI DELLE PROVE M <sub>1</sub> E M <sub>2</sub> .....	190
TABELLA 7.22 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO E METANO .....	190
TABELLA 7.23 DATI INIZIALI DELLA PROVA M <sub>3</sub> .....	194
TABELLA 7.24 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO E METANO .....	195
TABELLA 7.25 DATI INIZIALI DELLA PROVA M <sub>4</sub> .....	198
TABELLA 7.26 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO E METANO OTTENUTE.....	198
TABELLA 7.27 PRINCIPALI CARATTERISTICHE OPERATIVE DELLE PROVE EFFETTUATE.....	201
TABELLA 7.28 PARAMETRI OTTENUTI TRAMITE IL MODELLO DI GOMPERTZ RELATIVI ALLE DIVERSE PROVE EFFETTUATE.....	203

TABELLA 7.29 DATI INIZIALI DELLE PROVE M <sub>1</sub> -200 G E M <sub>2</sub> -200 G .....	205
TABELLA 7.30 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO.....	205
TABELLA 7.31 PARAMETRI OTTENUTI TRAMITE IL MODELLO DI GOMPERTZ RELATIVI ALLE DIVERSE PROVE EFFETTUATE.....	211
TABELLA 7.32 DATI INIZIALI DEI BATCH A DIVERSE CONCENTRAZIONI DI NICHEL.....	211
TABELLA 7.33 PERCENTUALI IN VOLUME MASSIME DI IDROGENO.....	212
TABELLA 7.34 PARAMETRI OTTENUTI COL MODELLO DI GOMPERTZ RELATIVI ALLE PROVE CON DROGAGGIO DI NICHEL .....	218
TABELLA 7.35 TEMPI DI INSERIMENTO DEGLI ALIMENTI EFFETTUATI (M-SC <sub>1</sub> ) .....	220
TABELLA 7.36 TEMPI DI INSERIMENTO DEGLI ALIMENTI EFFETTUATI (M-SC <sub>2</sub> ) .....	223
TABELLA 7.37 TEMPI DI INSERIMENTO DEGLI ALIMENTI EFFETTUATI (M-SC <sub>3</sub> ) .....	225
TABELLA 7.38 CONFRONTO TRA I RISULTATI RELATIVI ALLE CARATTERISTICHE PRODUTTIVE DEL BIOGAS NELLE PROVE IN SEMICONTINUO.....	232
TABELLA 7.39 DATI RELATIVI ALLA CARATTERIZZAZIONE INIZIALE DEL DIGESTATO .....	234
TABELLA 7.40 CONFRONTO TRA I VALORI RILEVATI ALLA CARATTERIZZAZIONE INIZIALE .....	238
TABELLA 7.41 CONFRONTO TRA I VALORI RILEVATI ALLA CARATTERIZZAZIONE FINALE (T <sub>F</sub> ) DEL DIGESTATO .....	240
TABELLA 7.42 BILANCIO DEL CARBONIO E PERCENTUALI DI ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV NEI BATCH IN DIVERSE CONDIZIONI DI DIGESTIONE.....	256
TABELLA 7.43 BILANCIO DEL CARBONIO E PERCENTUALI DI ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV NEI BATCH CON I PRETRATTAMENTI.....	258
TABELLA 7.44 BILANCIO DEL CARBONIO E PERCENTUALI DI ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE CON DROGAGGIO DI FERRO .....	259
TABELLA 7.45 PRODUZIONE CUMULATA DEI GAS COSTITUENTI LA MISCELA DELLE PROVE.....	261
TABELLA 7.46 BILANCIO DEL CARBONIO E PERCENTUALI DI ABBATTIMENTO DEL TOC E DEGLI SV NELLE PROVE CON DROGAGGIO DI NICHEL .....	261

## Introduzione

Il continuo sviluppo del trasporto su strada pone ai Paesi europei la difficile sfida di conciliare le accresciute esigenze di mobilità con quelle di tutela dell'ambiente e della salute dei cittadini. Il trasporto, soprattutto quello su strada, è tradizionalmente un'importante fonte di produzione di ossidi di carbonio (CO e CO<sub>2</sub>), di azoto (NO<sub>x</sub>), di zolfo (SO<sub>x</sub>), di idrocarburi incombusti e di particolato solido. Il settore dei trasporti rappresenta, dunque, una delle priorità su cui intervenire immediatamente, dato che da esso proviene circa un quarto delle emissioni totali di gas serra e che una mobilità sostenibile è indispensabile anche su scala globale.

La Direttiva 2009/28/CE sulla *promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili* (recante modifica e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE) ha stabilito un quadro comunitario per la promozione dell'energia da fonti rinnovabili fissando alcuni obiettivi nazionali obbligatori per quanto riguarda:

- la quota complessiva di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale lordo di energia;
- la quota di energia da fonti rinnovabili nei trasporti;
- i criteri di sostenibilità per i biocarburanti ed i bioliquidi.

Tali obiettivi sono previsti all'interno di un piano di azione nazionale per le energie rinnovabili, che ciascuno Stato membro è tenuto ad adottare seguendo il modello predisposto dalla Commissione europea. Ogni Stato membro deve assicurare infatti che la propria quota di energia da fonti rinnovabili sul consumo finale lordo di energia al 2020, sia almeno pari al proprio obiettivo nazionale generale fissato per la quota di energia da fonti rinnovabili per quell'anno. Gli obiettivi nazionali generali obbligatori sono inoltre stabiliti in coerenza con l'obiettivo di una quota pari almeno al 20% di energia da fonti rinnovabili nel consumo finale lordo di energia della Comunità europea previsto nel 2020. Inoltre, ogni Stato membro deve assicurare che la propria quota di energia da fonti rinnovabili in tutte le forme di trasporto nel 2020 sia almeno pari al 10% del consumo finale di energia nel settore dei trasporti nello Stato membro stesso. La Direttiva prevede la possibilità per gli Stati membri di concludere accordi per il trasferimento statistico da uno Stato membro all'altro di una determinata quantità di energia da fonti rinnovabili e la cooperazione reciproca o con paesi terzi per la produzione di energia da fonti rinnovabili.

In questo contesto, i carburanti di origine biologica possono svolgere un ruolo strategico dal punto di vista della tutela ambientale, in quanto permettono di differenziare gli approvvigionamenti e ridurre allo stesso tempo le emissioni di gas a effetto serra e altri inquinanti.

Pertanto, nel corso degli ultimi anni si stanno avviando attività sperimentali e di ricerca finalizzate alla produzione di biofuel a partire dalla valorizzazione di scarti provenienti dall'industria agroalimentare, del legno e dal settore dei rifiuti urbani. La produzione di vettori energetici da materiali con valore pressoché nullo quali rifiuti, ma che comunque richiedono alla collettività un costo di smaltimento, potrebbe rappresentare una strategia in grado di rispondere nello stesso tempo a problematiche sia di carattere ambientale che economico. In

quest'ottica, i rifiuti lignocellulosici ed in particolare quelli organici di origine urbana rappresentano una materia prima ampiamente disponibile e reperibile sul territorio; essi pertanto costituiscono una valida risorsa ambientale, giacché possiedono un potenziale energetico che può essere recuperato e riutilizzato tramite le attuali tecnologie a disposizione.

In questo quadro si inserisce il presente Progetto di Ricerca di durata triennale, sviluppato nell'ambito del Dottorato di Ricerca in Ingegneria Ambientale di SAPIENZA, Università di Roma. L'obiettivo è stato quello di valutare le rese produttive in termini di idrogeno e metano da scarti organici di origine diversa, mediante il processo di digestione anaerobica, evidenziando le differenze e le criticità emerse nella valutazione delle rese di processo legate alla natura stessa dei substrati impiegati e alle specifiche condizioni operative richieste per l'applicazione del processo. Le matrici utilizzate nella sperimentazione sono state le seguenti:

- rifiuti organici da raccolta differenziata costituiti da diverse tipologie di scarti umidi (FW);
- frazione organica selezionata meccanicamente rifiuto urbano indifferenziato (OF);
- scarti di origine domestica (M).

L'attività è stata interamente svolta nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale, presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, di SAPIENZA, Università di Roma.

L'iter procedurale della sperimentazione, seguito ad una fase di approfondita ricerca bibliografica, ha previsto la realizzazione delle seguenti fasi principali:

- Fase I: caratterizzazione dei substrati impiegati volta a determinare i parametri chimico-fisici più significativi (TOC, TEC, TKN, ST, SV, pH, ecc), indispensabile per l'esecuzione delle prove di fermentazione realizzate in reattori batch;
- Fase II: realizzazione di prove fermentative in reattore batch aventi lo scopo di testare la fattibilità del processo attraverso la valutazione della produzione di idrogeno e metano dalle matrici rifiuto impiegate. In queste prove sono state prese in considerazione differenti condizioni operative per la digestione, allo scopo di valutare l'effetto dei parametri più significativi influenzanti il processo (pH, aggiunta dell'inoculo; contenuto di solidi, pretrattamento termico) ed individuare le condizioni migliori per la digestione dei substrati, tramite l'analisi quali/quantitativa del biogas prodotto e degli acidi grassi. In questo contesto, sono state realizzate ulteriori prove in reattore discontinuo allo scopo di studiare il potenziale effetto inibente/stimolante esercitato da alcuni metalli (ferro e nichel), sul processo fermentativo di produzione dell' $H_2$  mediante prove a diversa concentrazione;
- Fase III: sulla base delle risultanze ottenute in seguito alle prove precedentemente citate, sono state realizzate alcune prove in reattore semi-continuo allo scopo di effettuare una valutazione della stabilità produttiva dell'idrogeno. L'obiettivo, infatti, è stato quello di valutare la capacità del sistema di mantenere la stazionarietà delle condizioni operative ottimali individuate nei test in batch. Tali prove sono indispensabili per il passaggio su scala più ampia ma anche per l'analisi delle caratteristiche del digestato, al fine di una successiva valorizzazione economica e di una massimizzazione del recupero di materia. Le prove sperimentali sono state quindi condotte

selezionando le condizioni sperimentali e il materiale per i quali nel corso delle fasi precedenti sono state evidenziate le migliori rese di conversione in termini di H<sub>2</sub>;

- Fase IV: realizzazione di una prova di trattamento aerobico del digestato ottenuto tramite processo in semi-continuo. La prova con carattere di valutazione preliminare, ha avuto lo scopo di testare le caratteristiche del materiale in oggetto sottoposto ad un processo di trattamento aerobico. Allo scopo di effettuare una valutazione preliminare relativa alle caratteristiche di fitotossicità del digestato, è stato applicato il metodo UNICHIM 2003 sul prodotto ottenuto tramite processo di compostaggio; lo scopo è stato quello di valutare il possibile utilizzo agronomico dello stesso in qualità di *ammendante compostato misto* ai sensi della normativa vigente (D.Lgs. 75/2010);
- Fase V: considerazioni conclusive in merito alle criticità evidenziate nell'applicazione del processo fermentativo di scarti organici reali di diversa origine.

# **Capitolo 1 Lo scenario normativo di riferimento per la produzione di biocarburanti**

## **1.1 LO SCENARIO DELLA POLITICA AMBIENTALE EUROPEA**

Le prime azioni dell'Unione Europea nel settore ambientale risalgono al Vertice Europeo di Parigi del 1972, che ha dato il via al primo Programma d'Azione ambientale e alle prime direttive relative alle sostanze chimiche, alla qualità dell'acqua ed all'inquinamento dell'aria. Occorrerà tuttavia attendere l'entrata in vigore, nel 1987, dell'Atto Unico Europeo, affinché venga definita una chiara base giuridica per un intervento comunitario nel settore. A seguito dei successivi trattati di Maastricht (1993) e di Amsterdam (1999), le basi giuridiche per la politica comunitaria dell'ambiente sono oggi rappresentate dagli articoli 174-176 (titolo XIX) del trattato CE. Il Trattato di Amsterdam ha in particolare rafforzato il principio dello sviluppo sostenibile e posto tra le priorità assolute dell'UE il raggiungimento di un livello elevato di protezione dell'ambiente.

La politica ambientale dell'UE si fonda su alcuni principi fondamentali:

- la precauzione: occorre adoperarsi per evitare danni per l'ambiente e la salute nei casi in cui vi sia un'incertezza scientifica e le analisi preliminari indichino la possibilità di effetti negativi, anche senza dimostrazione di rischio;
- l'azione preventiva: vige la correzione in via prioritaria alla fonte dei danni causati all'ambiente e sul principio "chi inquina paga", secondo il quale chi causa danni all'ambiente deve sostenere i costi per ripararli o rimborsarli.

Al fine di garantire uno sviluppo sostenibile e di contribuire ad un sensibile e misurabile miglioramento dell'ambiente in Europa, nel 1993 è stata inoltre istituita l'Agenzia Europea dell'Ambiente, con sede a Copenaghen, con il compito di fornire informazioni attendibili e comparabili sull'ambiente ai responsabili di settore e al pubblico. Attualmente, il punto di riferimento dell'azione ambientale comunitaria è il Sesto Programma d'azione adottato nel luglio 2002 e valido fino al 2010. Per la sua attuazione sono previsti dei finanziamenti nel quadro del programma LIFE+, nuovo strumento finanziario per l'ambiente, che ha sostituito il preesistente programma LIFE. LIFE+ prevede una dotazione finanziaria di circa 2,1 miliardi di euro per il periodo 2007-2013.

I settori di azione prioritaria del Sesto Programma sono quattro:

- protezione della natura e della biodiversità, al fine di proteggere e ripristinare la struttura e il funzionamento dei sistemi naturali, arrestando l'impovertimento della biodiversità sia nell'Unione Europea che su scala mondiale;

- ambiente e salute, al fine di pervenire ad una qualità ambientale priva di rischi significativi per la salute umana;
- gestione delle risorse naturali e dei rifiuti, per garantire che il consumo di risorse rinnovabili e non rinnovabili non superi la capacità di carico dell'ambiente e dissociare dalla crescita economica l'uso delle risorse, migliorandone l'efficienza e diminuendo la produzione di rifiuti;
- cambiamenti climatici: con l'obiettivo di ridurre le emissioni di gas a effetto serra nell'atmosfera a un livello che non provochi cambiamenti artificiali del clima del pianeta. Nel quadro della strategia perseguita per combattere il cambiamento climatico nell'ambito del Protocollo di Kyoto, l'UE ha introdotto il primo sistema mondiale di scambi di quote di emissione. I governi dell'UE assegnano quote di emissione a singole imprese industriali ed energetiche per limitare le loro emissioni di biossido di carbonio, il principale gas responsabile dell'effetto serra. Le imprese che non utilizzano l'intera quota a loro disposizione possono venderne la parte mancante ad altre che invece, oltrepassando la loro soglia, rischiano pesanti ammende per mancato rispetto della quota di emissione. Dato il successo dell'iniziativa, è in corso una riflessione sull'estensione ad altri settori dell'ambito di applicazione della direttiva (ad esempio, ai trasporti aerei), oggi limitata ad alcuni ambiti industriali, come quello dell'industria siderurgica, dell'industria minerale e della fabbricazione della carta e del cartone.

Nell'ambito delle problematiche connesse ai cambiamenti climatici, il Consiglio Europeo (8-9 marzo 2007) ha impresso un ulteriore slancio alla politica europea di lotta ai cambiamenti climatici, sottolineando la stretta interdipendenza con la politica energetica e il ruolo-guida dell'Unione Europea nella protezione internazionale del clima, anche in vista della definizione del sistema che succederà al protocollo di Kyoto nel 2012. Il Consiglio, nell'evidenziare come i cambiamenti climatici rappresentino la sfida principale da affrontare con efficacia ed urgenza, ha assunto l'impegno unilaterale per l'Unione Europea di ridurre le emissioni di gas serra almeno del 20% entro il 2020 rispetto al 1990, esprimendo disponibilità ad innalzare l'obiettivo al 30% qualora gli altri paesi industrializzati e i Paesi in via di sviluppo economicamente più avanzati si impegnino in tal senso contribuendo adeguatamente.

Il Consiglio Europeo, nel ribadire l'importanza degli obiettivi di efficienza energetica e risparmio energetico (con riferimento al Piano d'Azione adottato dalla Commissione in materia), ha inoltre approvato la creazione di una rete di corrispondenti europei dell'energia, con funzioni di osservatorio e allerta preventiva sui rischi per l'approvvigionamento energetico. E' stato anche riconosciuto il forte collegamento fra la politica energetica (nei suoi aspetti interni ed esterni) e le politiche di contrasto ai cambiamenti climatici, in quanto sicurezza energetica e sicurezza ambientale sono strettamente interdipendenti. La Commissione ha quindi presentato il 10 gennaio 2007 un articolato pacchetto di proposte, poi discusse ai Consigli Energia e Ambiente, che ha costituito la base delle conclusioni del Consiglio Europeo dell'8-9 marzo in materia di energia e cambiamenti climatici. I Capi di Stato e di Governo hanno infatti varato in tale occasione una strategia integrata per l'energia e il clima, con l'approvazione di un Piano d'Azione per una "Politica Energetica per l'Europa". Si tratta di una svolta importante, che segna un salto di qualità nell'azione dell'Unione Europea in questo settore. I cambiamenti climatici rappresentano la sfida principale, da

affrontare “con efficacia ed urgenza”; noto che produzione e uso di energia sono le fonti principali delle emissioni di gas serra, un approccio integrato alla politica energetica e climatica è essenziale per raggiungere l’obiettivo strategico di limitare l’incremento medio della temperatura di due gradi rispetto al livello pre-industriale.

Tale strategia integrata persegue tre obiettivi: sostenibilità ambientale, sicurezza degli approvvigionamenti e competitività delle economie europee. Il Piano d’Azione, che avrà una durata triennale (2007-2009), individua una serie di azioni prioritarie in grado di contribuire al perseguimento dei tre fondamentali obiettivi nei seguenti ambiti:

- mercato interno del gas e dell’elettricità;
- sicurezza degli approvvigionamenti;
- politica energetica internazionale;
- efficienza energetica ed energie rinnovabili;
- tecnologie energetiche.

Esso prevede obiettivi importanti anche per quanto riguarda le energie rinnovabili e l’efficienza energetica; in particolare per le rinnovabili il Consiglio Europeo ha approvato due obiettivi vincolanti, da raggiungere entro il 2020: una quota del 20% sul consumo totale di energia dell’UE e un livello minimo di biocombustibili del 10% sul consumo totale dei trasporti, per tutti gli Stati membri. Per l’efficienza energetica, si prevede di risparmiare il 20% del consumo rispetto alle stime per il 2020. Occorre in particolare tradurre in termini concreti gli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas serra, attraverso il ricorso all’impiego di fonti rinnovabili e al miglioramento dell’efficienza energetica, fra l’altro definendo un’equa ripartizione dei compiti fra gli Stati membri e mirando ad assicurare che anche gli altri Paesi sviluppino politiche adeguate di lotta ai cambiamenti climatici.

## **1.2 LE DIRETTIVE COMUNITARIE RELATIVE ALLA PRODUZIONE DI BIOCARBURANTI**

La Direttiva Europea 30/2003, ha definito gli obiettivi quantitativi per inserire quote crescenti di biocarburanti, prodotti da biomasse, nel mercato comunitario della mobilità. La Direttiva Europea sui biocarburanti intende favorire la produzione e la diffusione di carburanti di origine vegetale (biodiesel, olio vegetale puro, bioetanolo e derivati e altri biocombustibili) nel mercato europeo dei combustibili per autotrazione; gli obiettivi di produzione ed utilizzo dei biocarburanti sul totale delle benzine sono indicati dalla Direttiva pari al 2% al 31/12/2005 e al 5,75% al 31/12/2010.

Sulla base di questa Direttiva alcuni Paesi hanno messo in atto misure che vanno a incentivare fortemente i biocarburanti; ad esempio la Germania ha reso esenti da accisa tutti i combustibili di origine vegetale sino al dicembre 2009. Tale misura è stata possibile grazie alla Direttiva 2003/96/CE, che all’art.16 consente agli Stati Membri di applicare una esenzione totale o parziale dell’accisa sui biocarburanti riconoscendo i meriti ambientali e sociali, in deroga alle normative sulla concorrenza e il mercato.

La suddetta Direttiva 30/2003 è stata recepita in Italia in due tempi diversi:



- il Decreto Legislativo n. 128 del 30 maggio 2005, che ha individuato gli obiettivi nazionali (più bassi di quelli europei, rispettivamente dell'1% entro il 2005 e del 2,5% entro il 2010);
- la Legge 11 marzo 2006 n. 81, che ha stabilito l'obbligo, per i distributori di carburante che operano sul territorio nazionale, di immettere sul mercato benzina e gasolio contenenti percentuali crescenti di biocarburanti (fino al 5% nel 2010).

Negli ultimi mesi l'Unione Europea, attraverso i suoi organi istituzionali (Parlamento, Consiglio, Commissione), ha ribadito con forza ed insistenza l'importanza delle biomasse quale fonte rinnovabile di energia nel panorama attuale e negli scenari futuri del Continente.

Le biomasse, che attualmente contribuiscono per il 4% al bilancio energetico europeo, potrebbero raddoppiare se non triplicare tale contributo nei prossimi decenni. L'UE ha costantemente rivolto un invito pressante agli Stati membri perché accolgano pienamente nella propria legislazione le direttive europee, essendo questa una condizione essenziale per il raggiungimento degli obiettivi globali. I recenti indirizzi dell'Unione Europea mostrano negli ultimi anni una conferma delle posizioni prese a partire dal 2003; il 7 dicembre 2005 la Commissione Europea ha emesso la Comunicazione "Biomass Action Plan" (COM/2005 628), che fissa le misure per promuovere ed incrementare l'uso delle biomasse nei settori del riscaldamento, dell'elettricità e dei trasporti. L'obiettivo è di raddoppiare l'attuale contributo delle biomasse - pari al 4% dell'energia primaria dell'UE 25 - passando da 69 Mtep del 2003 a 188 Mtep nel 2010 e a 227 Mtep al 2020.

Le conclusioni del Consiglio sul Biomass Action Plan indicano che la politica sulle biomasse vada incentrata sui concetti fondamentali di:

- approcci integrati e sistemici;
- sussidiarietà e flessibilità tra gli Stati membri;
- costi competitivi;
- competizione tra usi energetici e non energetici delle biomasse;
- revisione ed aggiornamento della legislazione negli Stati membri;
- sviluppo o aggiornamento dei Piani Nazionali Biomasse in linea con le conclusioni del Consiglio.

Nel 2007 è stato avviato il VII Programma Quadro, tra le cui priorità figurano la seconda generazione dei biocombustibili per autotrazione e la "raffinazione delle biomasse" per sfruttare appieno il potenziale energetico ed industriale di tale risorsa. Sono anche in corso richiami e procedure d'infrazione contro alcuni Stati inadempienti, tra cui l'Italia.

La recente Direttiva 2009/28/CE definisce i criteri di sostenibilità per i biocarburanti e i bioliquidi affinché questi possano contribuire al raggiungimento degli obiettivi nazionali, al rispetto degli obblighi in materia di energia rinnovabili e possano beneficiare di sostegno finanziario e incentivi. Tali requisiti possono essere come di seguito sintetizzati:

- la riduzione delle emissioni di gas serra è pari almeno al 35% (50% dal 2017 e 60% dal 2018);
- i biocarburanti e i bioliquidi non devono essere prodotti a partire da materie prime ottenute su terreni che presentano un elevato valore di biodiversità (foreste primarie e altri terreni boschivi, aree designate, terreni erbosi ad elevata biodiversità);

- i biocarburanti e i bioliquidi non devono essere prodotti a partire da materie prime ottenute su terreni che presentano un elevato stock di carbonio (zone umide, zone boschive continue);
- i biocarburanti e i bioliquidi non devono essere prodotti a partire da materie prime ottenute su terreni che erano torbiere nel gennaio 2008;
- le materie prime agricole utilizzate per la produzione di biocarburanti e bioliquidi sono ottenute nel rispetto delle prescrizioni e delle norme previste dal regolamento CE n.73/2009 del Consiglio, che stabilisce regimi di sostegno diretto per gli agricoltori.

I biocarburanti e bioliquidi prodotti a partire da rifiuti e residui diversi dai residui dell'agricoltura, dell'acquacoltura, della pesca e della silvicoltura devono soddisfare esclusivamente il primo criterio relativo alle emissioni di gas serra.

### **1.3 LA NORMATIVA ITALIANA RELATIVA ALLA PRODUZIONE DI BIOCARBURANTI**

L'Italia continua ad avere un'elevata dipendenza dall'estero per quanto riguarda gli approvvigionamenti energetici; ancora nel 2005 tale dipendenza è stata superiore all'80% su un fabbisogno complessivo di energia primaria che si aggira intorno a 200 Mtep. Il contributo delle fonti rinnovabili (idroelettrico compreso) al bilancio energetico nazionale è pari approssimativamente al 7%, di cui circa 1/3 proveniente dalle biomasse. Nel lungo periodo (2020-2030) le biomasse potrebbero coprire una quota dei consumi nazionali di energia primaria per almeno il 15%.

Tenuto conto che il potenziale attualmente utilizzabile di biomasse è di circa 15 Mtep, i vari piani e programmi nazionali in questo settore prevedono di poter raggiungere nel periodo 2008-2010 un consumo di energia primaria da biomasse pari a 8-10 Mtep. Rispetto all'attuale quadro energetico, incrementare di 1 Mtep l'energia primaria proveniente dalle biomasse comporterebbe investimenti dell'ordine di 500 milioni di euro.

Il massimo sfruttamento possibile delle attuali risorse di biomasse, costituite essenzialmente da residui delle lavorazioni agricole e forestali, dalla legna da ardere, dai reflui zootecnici e dalla parte biodegradabile dei rifiuti solidi urbani, equivale potenzialmente dal punto di vista energetico a 20-25 Mtep/anno.

Fin dagli anni '90 del secolo scorso, l'Italia si è dotata di Programmi e Piani di Azione per lo sviluppo delle biomasse, con l'obiettivo di incrementare il contributo delle biorisorse al bilancio energetico nazionale, correntemente stimato intorno al 2-3%, fino al 4-6% nei prossimi 10-12 anni. Da questo incremento potrebbe derivare anche un sostanziale contributo (10-15%) alla riduzione delle emissioni di gas serra secondo quanto previsto dal Protocollo di Kyoto. Gli obiettivi nazionali sopra elencati non potranno essere raggiunti senza misure più adeguate da parte delle Istituzioni, in materia di legislazione ed incentivi, e da parte dell'imprenditoria pubblica e privata, in materia di sviluppo del mercato. Tali azioni si rendono necessarie per sciogliere i nodi strutturali, politici e di mercato del sistema.

La gestione delle biomasse per il recupero energetico in impianti di digestione anaerobica sottostà ad una disciplina alquanto articolata, da ricondurre ad una molteplicità di corpi normativi.

Con il D.Lgs. n. 387 del 2003 il Governo ha dato attuazione alla direttiva 2001/77, che gettava le basi per un futuro quadro europeo in materia di promozione delle fonti rinnovabili di energia per la produzione di elettricità; le biomasse vengono incluse tra le fonti energetiche rinnovabili, intendendo per "biomassa" la parte biodegradabile sia di prodotti che di rifiuti e residui agricoli e agroindustriali. Fra le novità introdotte dal provvedimento citato emerge anche una definizione puntuale di misure atte a promuovere studi ed iniziative che favoriscano una più efficace valorizzazione energetica delle biomasse. Il meccanismo di incentivazione alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili si basa sul riconoscimento di Certificati Verdi, per usufruire dei quali è necessaria l'iscrizione presso il GSE come "impianto alimentato da fonti rinnovabili".

L'autorizzazione unica di cui al D.Lgs. 387/03 deve essere richiesta per tutti gli impianti che producono energia elettrica da fonti rinnovabili, e quindi biomasse, siano esse rifiuti, sottoprodotti, o prodotti (colture vegetali energetiche, effluenti zootecnici, fanghi di depurazione).

Gli impianti di potenza termica inferiore o uguale a 3 MW, se alimentati da biogas prodotto da biomasse non classificate come "rifiuti", non devono richiedere l'autorizzazione alle emissioni in atmosfera.

Inoltre, al fine di razionalizzare e semplificare le procedure, il Decreto prevede una autorizzazione unica alla costruzione e alla gestione dell'impianto alimentato da fonti rinnovabili rilasciata dalla Regione, a seguito di una Conferenza dei servizi a cui partecipano tutte le Amministrazioni coinvolte (art. 12, commi 3 e 4). Risulta implicito che il meccanismo della procedura autorizzativa unificata con il ricorso alla Conferenza dei servizi non esonera dal rispetto dei requisiti previsti dalle norme specifiche di tutela ambientale, a cui occorre comunque adeguarsi per i singoli ambiti (emissioni in atmosfera, gestione rifiuti, scarichi in fognatura, etc.); l'intento della procedura unificata è quello di rimandare ad un'unica sede l'approfondimento di tutti gli aspetti da parte di tutti i soggetti coinvolti, in modo da garantire, tra l'altro, il rilascio dell'autorizzazione unica entro tempi certi (180 giorni).

Per tutti gli impianti di digestione anaerobica per biomasse dedicate e/o biomasse rifiuto di nuova realizzazione è necessario il rilascio dell'autorizzazione unica.

Il D.Lgs n. 128/2005, concernente "Attuazione della direttiva 2003/30/CE relativa alla promozione dell'uso dei biocarburanti o di altri carburanti rinnovabili nei trasporti", stabilisce che una determinata percentuale del totale di carburante diesel e di benzina immessi al consumo nel mercato nazionale sia rappresentata dai combustibili a basso impatto ambientale.

Tuttavia il D. Lgs. n. 128/2005 oltre a regolare solo il mercato del biodiesel e del bioetanolo e derivati (non definendo quindi il quadro normativo per altri biocombustibili quali l'olio vegetale puro), fissando come obiettivi nazionali l'1% entro il 31 dicembre 2005 e il 2,5% entro il 31 dicembre 2010, dimezzava di fatto gli obiettivi definiti dalla Direttiva Europea sui biofuel.

Un ulteriore elemento di difficoltà è rappresentato dalla mancata regolamentazione relativa alla provenienza della materia prima, la cui acquisizione è di fatto lasciata alla libera contrattazione e al mercato.

Il D.L. n. 2/2006, recante "interventi urgenti per i settori dell'agricoltura e agroindustria" (convertito, con modifiche, nella Legge n. 81/2006) stabilisce, relativamente agli interventi del settore agroenergetico, un preciso obbligo di

immissione sul mercato di determinate percentuali di biodiesel, bioetanolo ed etil-tert-butil etere (ETBE), bioidrogeno a carico dei soggetti che immettono in consumo benzina e gasolio derivanti da fonti non rinnovabili.

Per quanto riguarda la normativa di pertinenza per l'uso agronomico del digestato, essa si deve rifare a diversi corpi normativi, in funzione della natura e della classificazione del materiale in ingresso, con tutte le incertezze derivanti dalla codigestione di matrici organiche di natura diversa.

I percorsi normativi attuabili per l'uso agronomico del digestato sono i seguenti:

- impiego degli effluenti zootecnici secondo i criteri dettati dal DM 07/07/06;
- impiego dei fanghi di depurazione ad uso agronomico secondo i criteri dettati dal DLgs 99/92;
- in caso di digestato ottenuto a partire da rifiuti, anch'esso è considerato rifiuto e lo "spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura" può essere eseguito ai sensi dell'art. 208 del DLgs 152/06 (Parte Quarta).

#### **1.4 SINTESI SULLE NOVITÀ INTRODOTTE DALLA LEGGE FINANZIARIA 2007**

La Legge Finanziaria 2007 (L. 27/12/2006 n. 298) ha introdotto alcune novità per il settore delle fonti di energia rinnovabili, ed in particolare per il settore delle biomasse, tra le quali si citano:

- la necessità di una revisione della disciplina dei certificati verdi finalizzata all'incentivazione di distretti locali agroenergetici, contratti di coltivazione, pratiche di coltivazione a basso consumo energetico;
- l'eliminazione della soglia minima di 50.000 kWh per l'attribuzione dei certificati verdi "agricoli";
- l'esclusione dei rifiuti e delle fonti assimilate dal regime di incentivazione delle rinnovabili;
- la variazione degli obiettivi nazionali per i biocarburanti e degli obblighi di immissione al consumo da parte dei produttori;
- l'assegnazione delle quote di riduzione dell'accisa per il bioetanolo ed il biodiesel;
- l'esenzione dell'accisa per l'olio vegetale puro dal 2007 per autoconsumo nell'ambito dell'impresa agricola singola o associata.

Novità assoluta, anche se ancora come affermazione di principio, è il riconoscimento dell'esenzione dell'accisa di un primo contingente defiscalizzato di olio vegetale puro, ma anche l'impegno ad istituire uno speciale regime di certificati verdi di tipo "agricolo". Il prossimo passo riguarderà le successive emanazioni dei decreti attuativi, sia in tema di biocarburanti che nella parte relativa ai certificati verdi che dovranno definire procedure semplificate per far sì che la diffusione delle fonti energetiche rinnovabili di origine agricola e forestale si traduca in concrete opportunità per le imprese agricole, per l'economia e per lo sviluppo sostenibile del paese. Verrà rivista l'attuale disciplina dei Certificati Verdi e dovrà essere finalizzata a incentivare l'impiego a fini energetici di materie prime provenienti da contratti di coltivazione, di prodotti e residui provenienti dall'agricoltura, dalla zootecnia, delle attività forestali e di trasformazione alimentari nell'ambito dei progetti rivolti a favorire la formazione di distretti

locali agrienergetici, da materie prime provenienti da pratiche di coltivazione a basso consumo energetico e in grado di conservare o integrare il contenuto di carbonio nel suolo.

Gli obiettivi nazionali di immissione al consumo di biocarburanti, calcolati come percentuale del totale del carburante diesel e benzina nei trasporti, vengono elevati a 2,5% entro 2008 e 5,75% entro il 2010. Vengono così rispettati gli indirizzi della direttiva europea 2003/30/CE sui biocarburanti, che il D.Lgs legislativo n. 128 del 2005 di recepimento della direttiva aveva ridotto al 2,5%.

Nel campo delle così dette «obbligation» i soggetti che immettono in consumo benzina e gasolio per autotrazione hanno l'obbligo di distribuire al consumo una quota minima dell'1% di biocarburanti per il 2007 e del 2% per il 2008. La precedente legge 81/2006 aveva tentato l'istituzione di questo vincolo già dal 2007, senza però ottenere risultato, anche perché non era prevista alcuna sanzione in caso di inadempienza. Un apposito successivo decreto fisserà sanzioni per mancato raggiungimento dell'obbligo previsto. Sanzioni pecuniarie proporzionali e dissuasive che dovranno tener conto dei progressi compiuti nello sviluppo delle filiere agroenergetiche e che saranno utilizzate per aumentare la quota di biodiesel e bioetanolo defiscalizzata. Tra i criteri e le condizioni per attuare questo obbligo si dovrà tenere conto in via prioritaria del prodotto proveniente da intese di filiera o contratti quadro.

Dal 2007 il biodiesel aumenta la quota defiscalizzata a 250.000 t ma con accisa ridotta al 20% rispetto a quella applicata al gasolio. Con apposito decreto saranno fissate tra l'altro le percentuali di miscelazione, dando priorità al prodotto proveniente da intese di filiera e contratti quadro. A partire dal 2008, invece il bioetanolo potrà godere di una riduzione di accisa per una quantità pari a 73 milioni di spesa annui. L'impiego a fini energetici dell'olio vegetale puro è esentato dall'accisa entro un importo di 1 milione di euro per ogni anno a decorrere dal 2007, a condizione però che venga utilizzato nel settore agricolo per autoconsumo, nell'ambito dell'impresa agricola singola o associata. Un successivo decreto attuativo dovrà fissare criteri e modalità di accesso all'esenzione.

## **1.5 SINTESI SULLE NOVITÀ INTRODOTTE DALLA LEGGE FINANZIARIA 2008**

La legge 24 dicembre 2007 n. 244 "Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato" pubblicata sul Supplemento Ordinario n. 285 della Gazzetta Ufficiale n. 300 del 28/12/07 (Legge Finanziaria 2008), delinea un quadro di eccezionale impulso alle fonti rinnovabili e all'efficienza energetica, nell'ottica dello sforzo per la riduzione delle emissioni clima-alteranti, così come per l'aumento della sicurezza energetica, la riduzione dei costi di approvvigionamento e lo sviluppo dei settori nazionali dell'innovazione e delle energie rinnovabili.

Oltre a spingere sull'efficienza energetica attraverso incentivi fiscali, agevolazioni economiche ed autorizzative, la Legge Finanziaria 2008 (comma 139 dell'art. 2) nel settore dei biocarburanti per trasporto, ai fini del raggiungimento degli obiettivi indicativi nazionali, e ormai anche degli obiettivi Europei (10% al 2020), eleva al 3% per il 2009 la percentuale di biocarburanti da immettere al consumo, sulla base della immissione di carburante, benzina e gasolio nell'anno

precedente, rispetto al 2% che la legge 27 dicembre 2006, n. 296 (Finanziaria 2007) fissava per il 2008:

Inoltre, viene positivamente rivoluzionato, pur assicurandone la continuità, il regime di incentivazione delle fonti rinnovabili.

Fatta esclusione per la fonte solare fotovoltaica, per la quale il regime di incentivazione rimane regolato dal D.M. 19 febbraio 2007, per tutte le altre fonti rinnovabili la riforma prevede una maggiore sicurezza di conseguire tempestivamente le incentivazioni e, in particolare per i piccoli produttori, la garanzia dell'entità delle incentivazioni stesse attraverso il meccanismo del "conto energia". Le tariffe sono in generale incrementate, sia attraverso una rivalutazione dei Certificati Verdi, variabile secondo la specifica fonte rinnovabile, sia attraverso il prolungamento a 15 anni del periodo di attribuzione dei Certificati Verdi, così come dalla fissazione agli stessi 15 anni del periodo di attribuzione delle tariffe incentivanti per gli impianti ammessi a godere del "conto energia".

Il comma 143 dell'art. 2 assume carattere introduttivo, stabilendo inoltre l'accesso alle incentivazioni per gli impianti "ibridi", cioè alimentati sia da fonti rinnovabili che da fonti non rinnovabili, entrati in esercizio in data successiva al 31 dicembre 2007, a seguito di nuova costruzione, rifacimento o potenziamento, secondo quanto riportato ai commi da 144 a 154. Con le medesime modalità è incentivata la sola quota di produzione di energia elettrica imputabile alle fonti energetiche rinnovabili, realizzata in impianti che impiegano anche altre fonti energetiche non rinnovabili. Gli impianti di potenza "nominale media annua" superiore a 1 MW possono accedere ai certificati verdi per un periodo di 15 anni contro i 12 attuali (comma 144), mentre gli impianti di potenza "nominale media annua" non superiore a 1 MW - immessa nel sistema elettrico - possono accedere in alternativa al conto energia, quindi a tariffe incentivanti fisse e onnicomprensive, sempre per un periodo di 15 anni, fatte salve le diverse disposizioni in materia di impianti alimentati a biomassa (comma 145).

La quota di energia rinnovabile da introdurre nel mercato elettrico nazionale crescerà dello 0,75% all'anno, contro il valore attuale di 0,35% (comma 146), conseguentemente offrendo una notevole ulteriore sicurezza per la vendita dei Certificati Verdi, oltre che ovviamente stabilendo obiettivi sempre più ambiziosi; i Certificati Verdi saranno attribuiti a ogni singolo MWh prodotto da fonti rinnovabili - quindi includendo anche la micro-generazione - e il loro valore effettivo viene calcolato in base a un coefficiente moltiplicativo, specifico di ogni singola fonte. In particolare, a partire dal 2008, i certificati verdi emessi dal GSE ai sensi dell'articolo 11, comma 3, del Decreto Legislativo 16 marzo 1999, n. 79, sono collocati sul mercato a un prezzo, riferito al MWh elettrico, pari alla differenza tra il valore di riferimento, fissato in sede di prima applicazione in 180 euro per MWh, e il valore medio annuo del prezzo di cessione dell'energia elettrica definito dall'Autorità per l'energia elettrica e il gas in attuazione dell'articolo 13, comma 3, del Decreto Legislativo 29 dicembre 2003, n. 387, registrato nell'anno precedente e comunicato dalla stessa Autorità entro il 31 gennaio di ogni anno a decorrere dal 2008 (comma 148).

Il valore di riferimento e i coefficienti per le diverse fonti energetiche rinnovabili, possono essere aggiornati, ogni tre anni, con decreto del Ministro dello sviluppo economico, assicurando la congruità della remunerazione ai fini dell'incentivazione dello sviluppo delle fonti energetiche rinnovabili.

A partire dal 2008 e fino al raggiungimento dell'obiettivo minimo della copertura del 25 per cento del consumo interno di energia elettrica con fonti rinnovabili e dei successivi aggiornamenti derivanti dalla normativa dell'Unione europea, il GSE, su richiesta del produttore, ritira i certificati verdi, in scadenza nell'anno, ulteriori rispetto a quelli necessari per assolvere all'obbligo della quota minima dell'anno precedente di cui all'articolo 11 del decreto legislativo 16 marzo 1999, n. 79, a un prezzo pari al prezzo medio riconosciuto ai certificati verdi registrato nell'anno precedente dal Gestore del mercato elettrico (GME) e trasmesso al GSE entro il 31 gennaio di ogni anno.

## **1.6 SINTESI SULLE NOVITÀ INTRODOTTE DALLA LEGGE FINANZIARIA 2010**

La Finanziaria 2010 (Legge del 23 dicembre 2009), n. 191, attualmente in fase di dibattito, prevede una forte riduzione degli incentivi destinati al biodiesel ed al bioetanolo. Un emendamento connesso alla Finanziaria riporta infatti che l'agevolazione prevista per il bioetanolo passi da 73 milioni di euro a 4 milioni di euro e la quota di biodiesel ammesso ad accisa agevolata sia praticamente azzerata, passando da 250 mila tonnellate a 18 mila tonnellate, ed elevando l'accisa da 84 euro per mille litri a 423 euro. La norma ha destato moltissime critiche, tra cui quelle dell'Unione Produttori Biodiesel (UPB), l'associazione aderente a Confindustria che riunisce e tutela i produttori italiani di biodiesel.

Questa misura potrebbe causare un vero e proprio blocco degli investimenti (molti dei quali già pianificati dai produttori per il 2010) con conseguenze preoccupanti sull'occupazione. La presa di posizione è da ricercarsi sul drastico taglio che si intende apportare in tema di sovvenzioni: è previsto infatti un taglio di oltre il 90% sull'aliquota agevolata per i biocarburanti italiani che, qualora si applichi, passerebbe da 250.000 ad appena 18.000 tonnellate. Il taglio di oltre il 90% del contingente agevolato, oltre a ledere un diritto introdotto dalla Legge Finanziaria 2007 e confermato dalla Commissione Europea, inciderebbe pesantemente sulla produzione nazionale già esposta in maniera significativa alle importazioni di prodotto da Paesi quali l'Argentina e il Canada.

La critica sostenuta dall'Unione Biodiesel fa leva inoltre sul fatto che il Paese, tramite la politica della nuova Finanziaria, andrebbe in controtendenza rispetto alle direttive europee che, per contenere le emissioni nel settore trasporti, stabiliscono per i Paesi membri l'obbligo di immettere nel mercato nazionale una percentuale di biocarburanti pari al 10% del totale entro il 2020. La presa di posizione dell'Italia è in netta controtendenza, visto che la quota è rimasta invariata al 3% anche per il prossimo anno.

L'Unione Produttori Biodiesel chiede quindi l'immediata reintroduzione delle agevolazioni previste per l'anno 2010 e l'introduzione della percentuale di immissione obbligatoria in commercio pari al 4%, quale atto dovuto per il rispetto degli impegni assunti dall'Italia, sia a livello nazionale sia in sede europea.

Secondo i rappresentanti del settore dell'industria dell'energia rinnovabile e dell'ambiente, molteplici criticità relative alla Finanziaria 2010, sarebbero inoltre emerse a causa di alcuni emendamenti proposti dall'Esecutivo in relazione all'ambito dell'energie rinnovabili, in seguito ritirato a causa della protesta di

molte associazioni di settore (Ises Italia, Aper, Assosolare, Federpern, Fiper, Greenpeace Italia, Itabia, Kyoto Club e Legambiente).

Forti critiche sono emerse infatti, in relazione all'emendamento recante nuove disposizioni in materia di certificati verdi e di sviluppo della rete di trasmissione dell'energia elettrica ai fini della produzione delle energie rinnovabili. Il Governo mirava infatti ad una riduzione del valore di riferimento del Certificato Verde, che passerebbe dal prezzo medio di mercato pari a circa 85,00 euro per Mwh a circa 40,00 euro per Mwh (uguale cioè alla differenza tra 120 euro per Mwh e il prezzo medio dell'energia elettrica). L'emendamento proponeva anche la riduzione dei coefficienti di incentivazione del 10% della producibilità media giornaliera nel 2008 e del 20% nel 2011 per i produttori di energie rinnovabili non programmabili che non prevedano un sistema di accumulo dell'energia.

Veniva definito anche il ruolo di Terna (il principale operatore proprietario della Rete di Trasmissione Nazionale di energia elettrica) con la funzione di indicare per ogni Regione la massima quantità di produzione di energia elettrica da rinnovabili non programmabili che può essere connessa ed erogata rispettando la sicurezza del sistema elettrico nazionale. Questo, hanno osservato le associazioni è apparso in modo evidente "in violazione delle vigenti Direttive europee (Direttiva 2001/77/CE e successive) che obbligano i gestori delle reti a garantire la priorità di dispacciamento alle fonti rinnovabili ed a prevedere e risolvere in anticipo, attraverso le attività di idoneo sviluppo della rete, le problematiche connesse all'inserimento delle fonti rinnovabili non programmabile nel sistema elettrico nazionale". E' stato quindi contestato il potere insindacabile di Terna, sottolineando l'esigenza nelle strategie governative di convogliare invece gli investimenti nel potenziamento della rete, adeguando la produzione agli obiettivi del 2020, termine entro il quale l'energia elettrica da rinnovabile dovrebbe soddisfare il 33% della domanda e dovrebbe essere coperto il 17% del fabbisogno totale.



## Capitolo 2 I biocarburanti

I biocarburanti sono prodotti derivati da biomasse che, oltre a prestarsi per produrre calore e/o energia elettrica, possono essere utilizzati per autotrazione sia puri, sia miscelati con i carburanti da combustibili fossili.

L'utilizzo come combustibile per l'autotrazione e il riscaldamento ha negli ultimi anni attratto molto interesse a causa dei problemi di inquinamento atmosferico delle città determinato in gran parte dal traffico veicolare e dal riscaldamento degli edifici. Tale interesse è accresciuto inoltre in seguito agli allarmi della comunità internazionale relativi al riscaldamento globale dell'atmosfera terrestre e alla conseguente necessità di ridurre le emissioni di anidride carbonica e di gas serra.

I biocombustibili possono essere suddivisi in base al loro stato fisico in liquidi e gassosi. Le due tipologie principali di biocombustibili liquidi sono oli vegetali, usati sia allo stato greggio che trattati chimicamente (biodiesel), e alcool etilico (bioetanolo). I principali biofuel gassosi sono l'idrogeno e il metano (Hamelincka e Faaijb, 2006).

Sino ad epoche recenti, alla produzione di biocarburanti liquidi da biomasse è stato assegnato un ruolo più rilevante rispetto alla produzione di biocarburanti gassosi, anche perché esiste una intrinseca difficoltà a creare una rete capillare di punti vendita per i carburanti gassosi distribuita sul territorio (Schieder *et al.*, 2006). Tuttavia nel prossimo futuro è prevedibile una crescita anche della produzione di biocarburanti gassosi, a causa dei benefici ambientali connessi con il loro impiego, quali l'assenza di particolato nelle emissioni provenienti dall'impiego di biometano e di qualsiasi sostanze inquinanti nelle emissioni provenienti dall'impiego di bioidrogeno.

I vantaggi ambientali (Princiotta, 1998) tipici comuni a tutti i biocarburanti, che possono essere a tutti gli effetti considerati fonti di energia rinnovabile, sono:

- produzione di CO<sub>2</sub> notevolmente inferiore a quella prodotta da combustibili fossili;
- contenuto di zolfo pressoché nullo e dunque mancata produzione dei relativi ossidi (responsabili delle piogge acide);
- biodegradabilità;
- scarsa tendenza all'autoinfiammabilità, con conseguenti minori problemi dal punto di vista del trasporto e dello stoccaggio;
- buone proprietà chimico-fisiche in termini di potere calorifico, potere antidetonante e punto di volatilizzazione.

Il limite ambientale importante per i biocarburanti è relativo all'impatto delle colture energetiche (colza, mais, grano, girasole, etc.) sull'agricoltura e in termini

di sostenibilità sociale (Pin Koh e Ghazoul, 2008), a causa dell'elevata superficie richiesta, della riduzione della biodiversità determinata dalle monoculture e dell'impatto energetico (legato ai consumi per la produzione) e ambientale (legato al potenziale inquinamento delle acque superficiali e sotterranee generato dalla somministrazione dei fitofarmaci). Tale importante limite non è però presente nel caso in cui la materia prima per la produzione di biocarburanti sia costituita da scarti e residui da attività forestali, agricole, agroindustriali o dalla frazione organica dei rifiuti urbani. In particolare per quest'ultima lo smaltimento rappresenta una questione di notevole rilevanza nella società contemporanea sia per la necessità di limitarne il conferimento in discarica (che deve rappresentare la scelta residuale anche al fine di garantire la tutela della qualità e dell'ambiente, nell'ottica della gestione integrata dei rifiuti, come stabilito dalla normativa vigente) sia per ridurre i costi relativi allo smaltimento che gravano sulla collettività; ne consegue che la possibilità di recuperare un materiale di scarto che non avrebbe alcun valore monetario una volta conferito in discarica rappresenta un'alternativa di grande interesse.

## **2.1 LE BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI BIOCARBURANTI**

Biomassa è un termine che riunisce una gran quantità di materiali, di natura estremamente eterogenea. In forma generale, si può dire che è biomassa tutto ciò che ha matrice organica, con esclusione delle plastiche e dei materiali fossili, nonostante anche questi rientrino nella chimica del carbonio. L'attuale legislazione definisce le biomasse come la parte biodegradabile di prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché le parti biodegradabili dei rifiuti industriali e urbani.

Le principali applicazioni della biomassa sono: produzione di energia (biopower), sintesi di carburanti (biofuels) e sintesi di prodotti (bioproducts). Nel contesto di una politica energetica integrata e coerente, nell'ottica della promozione di fonti d'energia rinnovabili, la Commissione Europea ha presentato, nel dicembre del 2005, un documento intitolato "Piano d'azione per la biomassa" che definisce alcune misure atte a promuovere l'impiego della biomassa per il riscaldamento, la produzione di elettricità e per i trasporti, accompagnate da misure trasversali concernenti l'approvvigionamento, il finanziamento e la ricerca nel settore della biomassa. Tale documento riporta alcune misure volte a intensificare lo sviluppo di energia dalla biomassa ricavata dal legno, dai rifiuti e dalle colture agricole, mediante la creazione di incentivi basati sui meccanismi di mercato e l'abbattimento delle barriere che ostacolano lo sviluppo dello stesso.

Diversi studi scientifici ed economici mostrano che il maggiore ricorso alla biomassa a scopi energetici potrebbe offrire i seguenti vantaggi nel 2010.

- diversificazione dell'offerta energetica in Europa, con un aumento del 5% della quota delle fonti rinnovabili d'energia e una riduzione dal 48%-42% del livello dell'energia importata;
- riduzione delle emissioni responsabili dell'effetto serra dell'ordine di 209 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> equivalenti all'anno;
- occupazione diretta di 250-300 000 addetti, principalmente nelle aree rurali (al riguardo i vari studi riportano dati fortemente divergenti);

- eventuale pressione al ribasso sul prezzo del petrolio, risultante dalla flessione della domanda.

Altri benefici potrebbero derivare dal consolidamento del primato tecnologico dell'UE nei relativi settori di applicazione dei processi legati allo sfruttamento delle biomasse per la produzione di biofuel. Detti benefici naturalmente non dovrebbero comportare ulteriore inquinamento o altre forme di degrado ambientale. La crescente consapevolezza del ruolo chiave delle energie rinnovabili nel definire un nuovo modello economico e sociale, insieme all'aggravarsi della crisi alimentare mondiale e alla scarsità delle riserve petrolifere, rende infatti necessaria una riflessione sugli impatti complessivi derivanti da un ricorso massiccio ai biocarburanti ricavati dalle cosiddette "colture dedicate". Un approccio puramente economico alla questione dei biocarburanti rischia di produrre danni irreparabili. L'esempio più evidente e conosciuto riguarda le coltivazioni di palma da olio, ricavate con il taglio indiscriminato delle foreste pluviali del sud-est asiatico.

Soltanto una visione complessiva della questione energetica, capace di unire alle considerazioni economiche anche istanze di tipo ecologico e sociale, può permettere l'incentivazione di processi produttivi virtuosi che vadano a beneficio dell'ambiente, degli agricoltori e delle comunità locali.

La Commissione sta attualmente valutando il contributo che l'energia rinnovabile potrebbe dare al mix energetico entro il 2020. Il piano d'azione citato potrebbe sostenere e favorire un aumento del contributo dell'energia rinnovabile di qui al 2020.

La biomassa utilizzabile ai fini energetici è rappresentata da tutti quei materiali organici che possono essere utilizzati direttamente come combustibili ovvero trasformati in altre sostanze (solide, liquide o gassose) di più facile utilizzo negli impianti di conversione. Altre forme di biomassa possono, inoltre, essere costituite dai residui delle coltivazioni destinate all'alimentazione umana o animale (paglia) o piante espressamente coltivate per scopi energetici. Le più importanti tipologie di biomassa sono residui forestali, scarti dell'industria di trasformazione del legno (trucioli, segatura, ecc.) scarti delle aziende zootecniche, scarti mercatali, e rifiuti solidi urbani. Grande importanza detiene la biomassa derivante da rifiuti il cui potenziale utilizzo soprattutto per la produzione di energia termica ed elettrica non è ancora interamente sfruttato.

I rifiuti solidi urbani sono di varia natura e per valutare la quantità effettivamente utilizzabile e la tecnologia da usare è necessaria una loro suddivisione nelle diverse frazioni:

- rifiuti organici (utilizzabili per la produzione di biogas nella digestione anaerobica);
- carta (utilizzabile nel processo di gassificazione);
- plastica (non utilizzabile per usi energetici);
- vetro e inerti (non utilizzabili per usi energetici);
- legno e tessili (utilizzabile nella gassificazione);
- metalli ed altro (non utilizzabile per usi energetici).

Considerazioni analoghe valgono per gli scarti agricoli; alcuni di questi possono essere usati per la gassificazione, altri per la produzione di biogas mediante digestione anaerobica. In assenza di dati sulla quantità di tali scarti è possibile una stima della quantità e della tipologia di scarti prodotti per ettaro di terreno coltivato in base al tipo di coltivazione. La quantità di reflui prodotti negli

allevamenti di bestiame ed utilizzabili per la produzione di biogas mediante digestione anaerobica è stimabile intorno a 150 kg di biomassa per capo di bestiame ogni anno. I residui di potatura di boschi e foreste, utilizzabili per la gassificazione, ammontano a circa 6,6 t/anno per ettaro di bosco o foresta.

## 2.2 I BIOCARBURANTI LIQUIDI

Allo stato attuale della tecnologia, i biocarburanti liquidi si ottengono a seguito di un processo di trasformazione strutturale della materia organica contenuta in piante oleaginose e zuccherine. I prodotti più utilizzati su larga scala sono:

- gli oli vegetali, impiegati direttamente come tali (in genere per l'alimentazione di macchine agricole) o trasformati chimicamente in una miscela di esteri comunemente note a con il nome di biodiesel;
- il bioetanolo e i suoi derivati di sintesi (ETBE).

Questi prodotti vengono miscelati in percentuali crescenti, ma complessivamente ancora limitate, con benzina e gasolio

### 2.2.1 Oli vegetali e biodisel

La produzione di oli vegetali avviene per semplice spremitura e il loro utilizzo come combustibile per l'autotrazione è il più antico.

Allo stato attuale l'utilizzo di oli vegetali puri in motori diesel è stato effettuato in paesi esteri (per mezzi pesanti, trattori, barche e auto). L'utilizzo in Italia di oli vegetali, sui quali non siano state pagate le accise dovute per i combustibili per l'autotrazione, è vietato. Più comune è l'utilizzo di oli vegetali per impianti di riscaldamento o cogeneratori per la produzione di calore ed elettricità.

Il biodiesel è un biocombustibile liquido, trasparente e di colore ambrato; è prodotto per transesterificazione di oli vegetali provenienti da colture oleaginose dedicate (colza, girasole, etc.) o di scarto (oli di frittura, ecc). Da un punto di vista chimico il biodiesel è un carburante composto da una miscela di esteri alchilici di acidi grassi a catena lunga (Murugesan *et al.*, 2009). In Figura 2.1 si riporta lo schema a blocchi del ciclo di produzione del biodiesel.

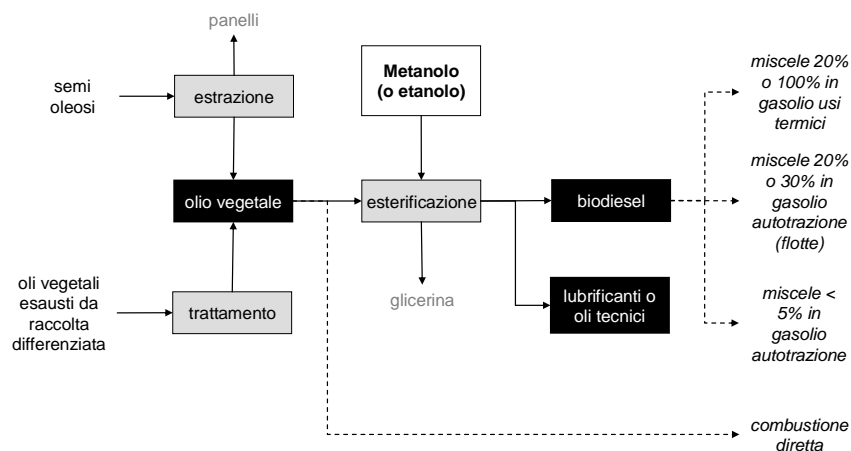


Figura 2.1 Ciclo di produzione del biodiesel (ITABIA, 2006)

L'utilizzo può essere diretto poiché non richiede alcun tipo d'intervento sulla produzione dei sistemi che lo utilizzano nell'autotrazione (motori diesel e bruciatori) e nel riscaldamento sia puro che miscelato con il normale gasolio in qualsiasi proporzione. Il biodiesel è definito dalle specifiche internazionali CEN con la sigla FAME (Fatty Acid Methyl Esters) con le due differenti caratteristiche di combustibile per uso trazione (prEN14214-UNI10946, Tabella 2.1) e riscaldamento (UNI, 2004a).

Le emissioni di un motore funzionante con biodiesel sono caratterizzate da importanti riduzioni dei principali inquinanti, rispetto ad un motore alimentato a diesel, tra cui:

- monossido di carbonio: -35%
- idrocarburi: -20%;
- fumosità: -70%;
- emissioni di particolato: - 68%;
- assenza idrocarburi aromatici e policiclici aromatici.

Parametro	U.M.	Limiti	
		Min	Max
Contenuto di estere	%m/m	96.5	
*Massa volumica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900
*Viscosità a 40 °C	mm <sup>2</sup> /sec	3.5	5.0
*Punto di infiammabilità	°C	120	
*Contenuto di zolfo	mg/kg		10
*Residuo carbonioso(sul 10% residuo distillazione)	%m/m		0.3
*Numero cetano		51	
*Contenuto di ceneri solfatate	%m/m		0.02
Contenuto di acqua	mg/kg		500
*Contaminazione totale	mg/kg		24
*Corrosione su lamina di rame (3 ore a 50°C)	indice		Classe1
*Stabilità termico-ossidativa (110 °C)	ore	6	
Valore di acidità	mg KOH/g		0.50
*Valore di iodio	gI <sub>2</sub> /100g		120
Estere metilico linolenico	%m/m		12
Metilesteri polinsaturi >= 4 doppi legami			1
Contenuto di metanolo	%m/m		0.2
Contenuto di monogliceridi	%m/m		0.8
Contenuto di digliceridi	%m/m		0.2
Contenuto di trigliceridi	%m/m		0.2
Glicerolo libero	%m/m		0.2
Glicerolo totale	%m/m		0.02
C.F.P.P.	°C		0.25
*Metalli alcalini (Na <sup>+</sup> ,K)	mg/kg		5
*Contenuto di fosforo	mg/kg		10

(\*) additivato

**Tabella 2.1 Caratteristiche del biodiesel per autotrazione (UNI, 2004)**

Grazie al superiore potere detergente giova inoltre al motore prevenendo la formazione di incrostazioni. Da un punto di vista ambientale, unico limite relativo alle emissioni di un motore funzionante a biodiesel sono gli ossidi di azoto che possono perfino essere di poco superiori a quelle emesse da un motore

a gasolio; tale inconveniente può essere contenuto dotando gli scarichi dei motori Diesel di opportuni catalizzatori.

### 2.2.2 Il bioetanolo e l'Etil-tert-butil-etero (EtBE)

Tra i prodotti alternativi ai carburanti tradizionali, quello che attualmente mostra il miglior compromesso tra prezzo, disponibilità e prestazioni è l'etanolo, o meglio il suo derivato ETBE, ottenuto combinando un idrocarburo petrolifero (l'isobutene) e l'etanolo (Pignatelli, 2007).

I processi industriali più diffusi per la produzione di bioetanolo impiegano direttamente colture zuccherine (principalmente canna da zucchero) o colture amidacee (principalmente cereali) che vengono idrolizzate enzimaticamente per ottenere glucosio. Gli zuccheri così ottenuti vengono quindi convertiti in etanolo via fermentazione alcolica. Tramite questo processo si ha la trasformazione dei glucidi contenuti nelle produzioni vegetali che permette la produzione di alcool etilico (bioetanolo), combustibile largamente utilizzato in molti paesi del mondo per l'autotrazione.

Il bioetanolo è utilizzabile in motori a benzina, puro o additivato a benzina come EtBE (etil-tert-butil-etero) o MtBE (metil-tert-butil-etero).

Una via particolarmente promettente per la produzione di etanolo è costituita dallo sfruttamento integrato delle piante, che comprenda anche l'impiego delle strutture lignocellulosiche. Tradizionalmente i materiali lignocellulosici possono essere convertiti negli zuccheri corrispondenti (glucosio e xilosio principalmente, quindi mannosio, galattosio ecc.) mediante idrolisi chimica (con acidi concentrati o diluiti) o enzimatica.

Le materie prime per la produzione di etanolo, oltre alle colture dedicate (canna da zucchero, grano, mais, barbabietola, etc.) possono essere:

- residui di coltivazioni agricole;
- residui di coltivazioni forestali;
- eccedenze agricole temporanee ed occasionali;
- residui di lavorazione delle industrie agrarie e agro - alimentari;
- frazione organica dei rifiuti urbani.

Si riporta in Figura 2.2 lo schema a blocchi del ciclo di produzione del bioetanolo.

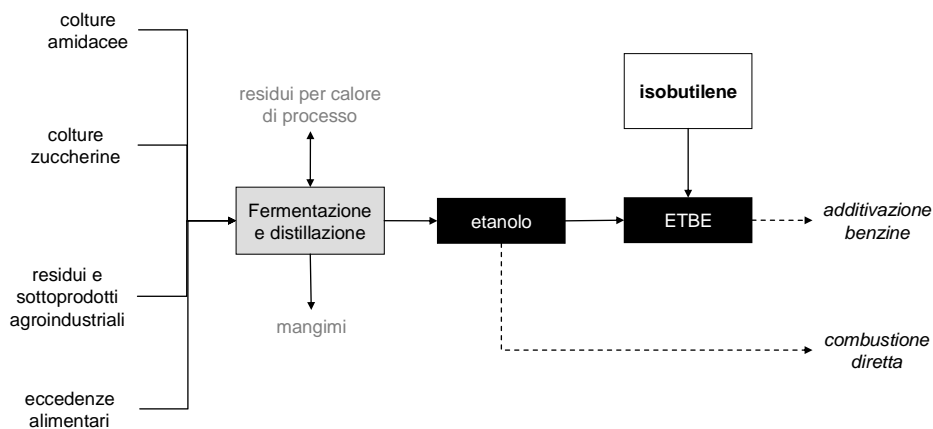


Figura 2.2 Ciclo di produzione del bioetanolo (ITABIA, 2006)

Tra i vantaggi ambientali derivanti dall'utilizzo del bioetanolo è sicuramente rilevante la riduzione delle emissioni inquinanti rispetto alla benzina. La riduzione riguarda:

- monossido di carbonio: -20/25%;
- composti organici volatili e idrocarburi: -10/15%;
- benzene: -20/30%;
- ossidi di azoto: -5%;
- formaldeide: -6/8%.

Oltre che come combustibile puro o additivato per l'autotrazione, l'etanolo può essere utilizzato per la produzione di biodiesel, ovvero nella combustione per centrali termiche e cogenerative.

L'alternativa più valida al problematico impiego diretto dell'etanolo è l'EtBE, un omologo dell'MtBE con caratteristiche tecnologiche e funzionali simili e di gran lunga migliori di quelle dell'alcool di provenienza. L'EtBE è un etere formato dal 54% di Isobutilene e dal 46% di Etanolo. Questo etere è caratterizzato da:

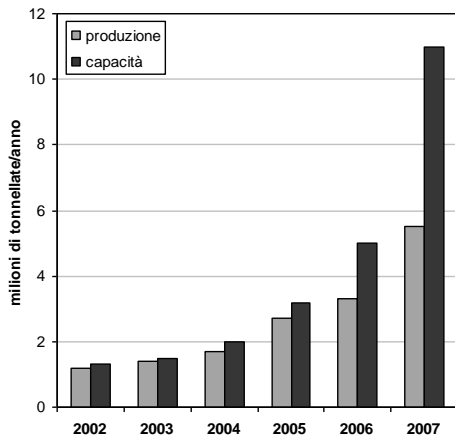
- bassa volatilità (riduzione di emissioni di COV);
- assenza in aromatici e zolfo (riduzione emissioni);
- elevato numero di ottano (adatto per motori ad elevato rapporto di compressione ed elevata efficienza);
- compatibilità con le attuali tecnologie automobilistiche;
- compatibilità con le attuali infrastrutture di stoccaggio e vendita di carburanti;
- elevato contenuto energetico;
- limitate emissioni di CO<sub>2</sub>;
- prodotto tramite risorse locali.

L'EtBE non presenta problemi di volatilità o di miscibilità con la benzina; inoltre in quanto etere, questa molecola contiene ossigeno che consente una riduzione delle emissioni veicolari di agenti inquinanti.

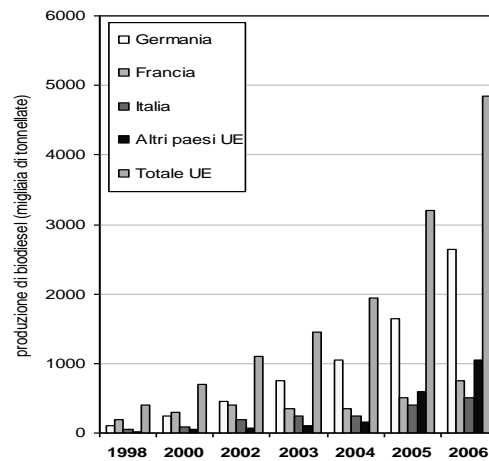
### **2.2.3 La produzione e i costi dei biofuel liquidi: il biodiesel e il bioetanolo**

I biocarburanti rappresentano l'unica fonte energetica alternativa al petrolio utilizzabile nel settore dei trasporti. La produzione europea è costituita per l'81,5% da biodiesel e per il resto da bioetanolo mentre altri prodotti come biogas, oli vegetali, bio-EtBE, bio-MtBE rappresentano realtà marginali (Di Lucia e Nilsson, 2007; Reiche e Bechberger, 2004). È possibile osservare che la produzione di biodiesel in Europa è pressoché quintuplicata nel periodo 2002-2007 con una produzione di quasi 6 milioni di tonnellate annue e una potenzialità di circa doppia (Figura 2.3). L'Italia produce meno biodiesel rispetto a Germania (che rappresenta il maggiore produttore europeo) e Francia e la quota di produzione è circa 1/6 di quella totale europea (Figura 2.4).

Dal 1 Gennaio 2007 in Francia è stato autorizzato il commercio di biocarburanti, che non subiranno più alcun tipo di tassazione, per cui la miscela E-85 (composta dall'85% di bioetanolo e dal 15% di benzina) diventa competitiva rispetto alla benzina tradizionale.

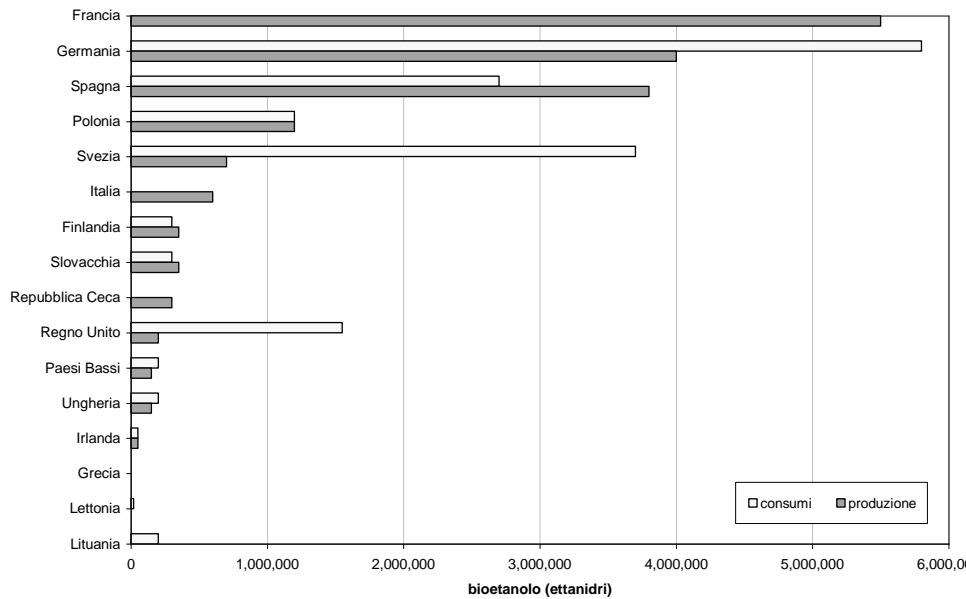


**Figura 2.3 Produzione di biodiesel e capacità potenziale di produzione in Europa (Biodiesel 2020: a global Market Survey, 2<sup>nd</sup> Edition)**



**Figura 2.4 Produzione di biodiesel nell'UE e altri paesi membri (Biodiesel 2020: a global Market Survey, 2<sup>nd</sup> Edition)**

Inoltre, per incentivare la diffusione dei carburanti di origine vegetale, sono previsti sgravi fiscali per i veicoli aziendali che ne faranno uso. Tra i Paesi di nuova accessione emergono la Polonia (100.000 tonnellate) e la Repubblica Ceca (133.000 tonnellate) (Figura 2.5) (Van Dam *et al.*, 2007).



**Figura 2.5 Produzione e consumo di bioetanolo in Europa in ettanidri (AssoDistill, 2007)**

Il biodiesel (puro o in miscela) da utilizzarsi nei motori diesel come combustibile alternativo al gasolio è una realtà affermata in molti Stati (in Francia è utilizzato normalmente in miscela al 5% con gasolio, in Germania è utilizzato puro, negli USA trova impiego nelle macchine degli enti locali e delle amministrazioni pubbliche) mentre non si può dire lo stesso per l'utilizzazione del



biocombustibile tal quale in caldaie di piccola, media o grande taglia (Simbolotti, 2006).

In Italia, la produzione industriale deriva essenzialmente da materie prime (oli di colza, girasole e soia) provenienti quasi esclusivamente da importazioni e solo in piccola parte dall'agricoltura italiana. Dal 2007 il biodiesel ha aumentato la quota defiscalizzata a 250.000 t ma con accisa ridotta al 20% rispetto a quella applicata al gasolio. La produzione italiana di biodiesel ha superato nel 2008 le 400.000 tonnellate a fronte di una produzione europea di circa tre milioni di tonnellate annue. Con apposito decreto saranno fissate tra l'altro le percentuali di miscelazione, dando priorità al prodotto proveniente da intese di filiera e contratti quadro. In Italia, però, contrariamente alla tendenza generale, la quasi totalità del biodiesel prodotto (circa il 95%) è utilizzata proprio per il funzionamento di centrali termiche, in quanto il biodiesel ha un costo industriale alla produzione superiore al gasolio. Per renderlo competitivo dal punto di vista commerciale, e quindi attraente nei confronti dei distributori e degli automobilisti, dovrebbe essere esente da accisa, cioè defiscalizzato.

Nella Tabella 2.2 e nella Tabella 2.3, si riportano i costi dei biofuel liquidi comprensivi dell'accisa aggiornati al 2008. La differente destinazione del metilestere in Italia, rispetto a quanto si osserva negli altri Paesi, è nata a seguito dei problemi tecnici riscontrati nel corso dei primi esperimenti sui motori, difficoltà che hanno spinto il mercato verso un utilizzo alternativo, come appunto il riscaldamento.

	BENZINA (€/lt)	BIOETANOLO DA BARBABIETOLA (€/lt)	BIOETANOLO DA CEREALI (€/lt)	BIOETANOLO DA VINO (€/lt)
<b>Platts</b>	0,428			
<b>Costo di produzione</b>		0,585	0,595	0,973
<b>Accisa</b>	0,565	0,565	0,565	0,565
<b>Totale</b>	0,992	1,149	1,159	1,537

**Tabella 2.2 Costo di produzione del bioetanolo comprensivo dell'accisa  
(Del Manso, 2007)**

	GASOLIO (€/l)	BIODIESEL (€/l)	BIODIESEL SOIA (€/l)	BIODIESEL PALMA (€/l)	BIODIESEL GIRASOLE (€/l)
<b>Platts</b>	0,488				
<b>Costo di produzione</b>		0,910	0,866	0,757	1,215
<b>Accisa</b>	0,423	0,423	0,423	0,423	0,423
<b>Totale</b>	0,911	1,333	1,289	1,180	1,638

**Tabella 2.3 Costo di produzione del biodiesel comprensivo dell'accisa  
(Del Manso, 2007)**

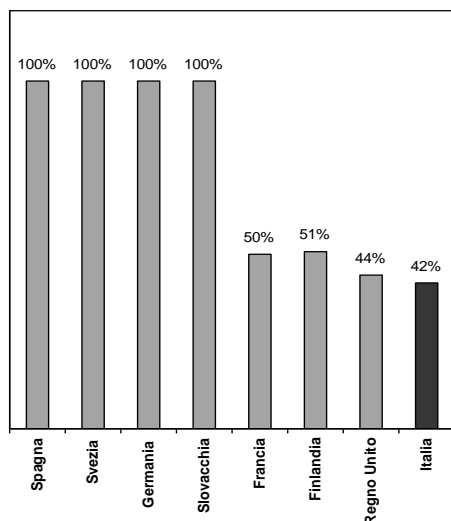
La produzione di bioetanolo è, a scala mondiale, superiore a quella del biodiesel. Dal rapporto dell'IEA-OECD relativo al 2006 (Simbolotti, 2006) si evince che il Brasile è il maggiore produttore mondiale di bioetanolo (17,5 mld lt/a), immediatamente seguito dagli USA (14 mld lt/a) e dalla Cina (5 mld lt/a). In Brasile l'interesse è stimolato dal basso costo della materia prima (Lora e

Andrade, 2009), negli USA e in Europa la chiave è rappresentata dalla dimensione del mercato di consumo. Altre realtà interessanti si riscontrano in alcuni paesi tropicali dove si raggiunge una elevata produttività della canna da zucchero da cui si ricava l'etanolo (Malesia, Indonesia, Filippine). USA e Brasile producono insieme il 72% dell'etanolo mondiale e intendono concludere una serie di accordi nel settore, tra cui l'istallazione di impianti di produzione di bioetanolo in vari Paesi dell'America Centrale e dei Caraibi considerati "molto promettenti" per la produzione di canna da zucchero (Pereira de Lucena et al., 2009).

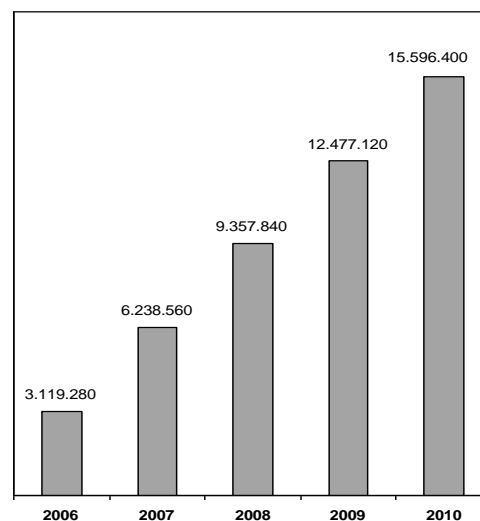
Il bioetanolo è il secondo biocarburante per produzione nell'UE (18,5%) e nel 2005 ha raggiunto il livello di 720.927 tonnellate con un aumento del 70,5% rispetto al 2004. Complessivamente il paese europeo con la maggiore produzione di biocarburanti è la Francia, con 536 milioni di tonnellate, pari all'1,5% del proprio consumo, seguito da Spagna, Svezia, Germania e Polonia. In Spagna il biofuel è prodotto principalmente dall'orzo e beneficia di un esonero totale dalle accise sui carburanti (Figura 2.6; Pignatelli, 2005; Bertagni, 2006).

La produzione di bioetanolo colloca l'Italia in una posizione modesta rispetto al contesto europeo, diversamente da quanto accade per la Spagna, la Svezia, la Germania, la Francia, la Polonia. Tuttavia le potenzialità comunitarie ed in particolare italiane nei confronti del bioetanolo sono maggiori rispetto a quelle del biodiesel. A livello italiano, il bioetanolo deriva soprattutto dalla distillazione di melasso e di altri rifiuti vinicoli e ortofrutticoli (Pignatelli, 2005).

Con la Finanziaria 2007 è stata ampliata la portata della Legge 81-2006 (Figura 2.7), rendendo più razionale e realistico (1% nel 2007 e 2% dal 2008) l'obbligo di integrazione del bioetanolo nelle benzine (o meglio dei biocarburanti nei carburanti fossili).



**Figura 2.6 Defiscalizzazione del bioetanolo-ETBE in Europa (Bertagni, 2006)**



**Figura 2.7 Etanolo da produrre in Italia in applicazione della Legge 81/2006 (ettanidri) (Bertagni, 2006)**

A partire dal 2008, invece il bioetanolo potrà godere di una riduzione di accisa per una quantità pari a 73 milioni di spesa annui. L'impiego a fini energetici dell'olio vegetale puro è esentato dall'accisa entro un importo di 1 milione di

euro per ogni anno a decorrere dal 2007, a condizione però che venga utilizzato nel settore agricolo per autoconsumo, nell'ambito dell'impresa agricola singola o associata. Un successivo decreto attuativo dovrà fissare criteri e modalità di accesso all'esenzione (D.Lgs. 26/2007; L. 81/20006).

Il costo di produzione (Tabella 2.4) si compone del:

- costo della materia prima: pari a circa il 50% per la produzione di etanolo e 75% per il biodiesel
- costo dei sottoprodotti: relativo al ricavo che si può ottenere da essi.

La perdita nelle entrate fiscali viene compensata da alcuni aspetti "indiretti", quali la riduzione delle emissioni inquinanti. Inoltre, come noto le conseguenze dell'inquinamento si traducono in maggiori spese private in farmaci o in maggiori spese pubbliche nel sistema sanitario nazionale.

Carburante	Costo di produzione (cent.€/l)	Costo di produzione equivalente (a parità di energia) (cent.€/l)	Rapporto fra costo di prod. biocarburante e costo di prod. prodotto petrolifero
<b>Benzina</b>	31 <sup>(1)</sup> 39 <sup>(2)</sup>	31 <sup>(1)</sup> 39 <sup>(2)</sup>	
<b>Bioetanolo UE</b>	50	75	2,4 <sup>(1)</sup> 1,9 <sup>(2)</sup>
<b>Bioetanolo Brasile</b>	25	37	1,2 <sup>(1)</sup> 0,9 <sup>(2)</sup>
<b>Bioetanolo USA</b>	30	45	1,5 <sup>(1)</sup> 1,2 <sup>(2)</sup>
<b>Gasolio</b>	37 <sup>(1)</sup> 46 <sup>(2)</sup>	37 <sup>(1)</sup> 46 <sup>(2)</sup>	
<b>Biodiesel UE</b>	65	75	2,0 <sup>(1)</sup> 1,6 <sup>(2)</sup>
<b>Biodiesel Malesia</b>	40	46	1,2 <sup>(1)</sup> 1,0 <sup>(2)</sup>
<b>Biodiesel USA</b>	50	58	1,6 <sup>(1)</sup> 1,3 <sup>(2)</sup>

(1) Prezzo base del greggio Brent : 56 \$/bl

(2) Prezzo base del greggio Brent : 70 \$/bl

**Tabella 2.4 Costi di produzione dei biocarburanti (Eni, 2008)**

Ai suddetti costi-benefici da un punto di vista "sociale" a cui devono comunque aggiungersi altri effetti positivi dell'uso dei biocarburanti. In primo luogo, a differenza del carburante derivato dal petrolio, i biocarburanti non implicano import di materia prima dall'estero a grande valore aggiunto (petrolio). Gran parte della produzione agricola può essere prodotta in ambito nazionale da medio-piccole imprese agricole. Dalla presente analisi viene escluso il valore dei sottoprodotti dell'intero processo di produzione del biocarburante. Concludendo quest'analisi si citano altri aspetti positivi di natura prettamente "politica" derivanti dalla produzione di biofuel, legate in particolar modo alla differenziazione delle fonti energetiche nazionali, ossia alla minore dipendenza da un'unica fonte energetica quale è il petrolio importato dall'estero.

Di particolare interesse dal punto di vista della riduzione dei costi di produzione è la valorizzazione energetica di biomasse a basso costo o a costo zero, come ad esempio i residui agricoli, forestali, la FORSU. L'attuale costo di produzione del bioetanolo "lignocellulosico" è stimato attorno a 700 €/t.

Nonostante questa soluzione non sia ancora matura tecnologicamente, la produzione del cosiddetto "etanolo di seconda generazione" potrebbe fornire in prospettiva una molteplicità di materie prime a bassissimo costo e ridurre le superfici di terreno dedicate alle coltivazioni energetiche.

Proprio relativamente a questo contesto, un problema rilevante che ostacola uno sviluppo più deciso dell'industria biocarburanti è rappresentato dalla cosiddetta "competition for land". In altri termini, vi è il timore che un incremento nella produzione di biocombustibile abbia conseguenze e impatti negativi in termini di acuitizzazione della scarsità di terreni coltivabili per scopi tradizionali, nonché fenomeni di deforestazione. Per questo la produzione di vettori energetici a partire dagli scarti di produzione dell'industria agroalimentare o dai rifiuti appare molto allettante oltre che da un punto di vista economico, anche per rispondere a queste problematiche di carattere ambientale e sociale (Johnson, 2009).

## 2.3 I BIOCARBURANTI GASSOSI

I processi di conversione biochimica permettono di ricavare vettori energetici gassosi (metano e idrogeno) mediante reazioni biochimiche complesse operate da microrganismi, che degradano la sostanza organica in particolari condizioni ambientali e vengono impiegati per quelle biomasse in cui il rapporto C/N sia inferiore a 30 e l'umidità alla raccolta superiore al 30%. Risultano idonei alla conversione biochimica le colture acquatiche, alcuni sottoprodotti agricoli (foglie e steli di barbabietola, ortive, patata, ecc.), i reflui zootecnici e alcuni scarti liquidi di lavorazione (borlande, acqua di vegetazione, ecc.), nonché la biomassa eterogenea immagazzinata nelle discariche controllate.

### 2.3.1 Il metano

Il metano è utilizzato principalmente come combustibile sia industriale che domestico, dato il suo elevato potere calorifico inferiore (da 10.000 a 12.000 kcal/m<sup>3</sup> secondo la purezza) e la possibilità di trasporto alle utenze di consumo abbastanza economico. Per il suo potenziale termico relativamente elevato il metano è stato impiegato come carburante per autotrazione, compresso in bombole a circa 200 atm. Il metano è il maggior costituente del gas naturale che rappresenta la fase gassosa del petrolio ed è presente come:

- Gas Naturale Compresso (GNC): viene utilizzato per autotrazione e distribuito a circa 220 bar in veicoli dotati di appositi sistemi di trasporto e stoccaggio (bombole). Inizialmente ebbe una notevole diffusione in Italia negli anni 30, per sopperire alla mancanza di petrolio nazionale. Attualmente viene promosso in tutto il mondo come combustibile ecologico da utilizzarsi preferibilmente in aree urbane particolarmente inquinate. Oltre all'Italia, sono da annoverare fra i paesi a più alta concentrazione di veicoli a GNC l'Argentina e la Nuova Zelanda.
- Gas naturale liquefatto (GNL) costituito prevalentemente da metano liquefatto, allo scopo di renderlo idoneo al trasporto mediante apposite navi cisterna oppure allo stoccaggio. Per essere utilizzato, il prodotto liquido deve essere poi riconvertito allo stato gassoso in particolari impianti di rigassificazione, da cui viene inviato attraverso metanodotto alle utenze.

Dato il suo basso contenuto di carbonio (o alto contenuto di idrogeno) produce emissioni di CO<sub>2</sub> inferiori del 25% rispetto alla benzina, del 16% rispetto al GPL, di circa il 30% rispetto al diesel e del 70% nei confronti del carbone. Il gas naturale ha una capacità di formare ozono inferiore del 80% rispetto alla benzina e del 50% rispetto a gasolio e GPL. Grazie alle emissioni molto ridotte nel processo di combustione e non contenenti residui carboniosi, benzene e polveri ultrasottili (PM10), il metano è un combustibile classificato a "minimo impatto ambientale". Va infine ricordato che il metano può essere considerato un ottimo carburante per i motori a scoppio avendo un numero di ottano eccezionalmente alto (130). Il combustibile emette quindi minori quantità di CO, NO<sub>x</sub>, HC rispetto alla benzina e al gasolio e, avendo un basso rapporto C/H emette anche meno CO<sub>2</sub>; è inoltre privo di sostanze indesiderate quali benzene, zolfo, generatori di ceneri, olefine. In buona sostanza, tutto questo significa un'ottima combustione, che consente di raggiungere ottime prestazioni, bassi consumi, ridottissime emissioni ed assenza quasi completa di residui carboniosi all'interno del motore ancorché ridotta rumorosità complessiva del motore.

Il metano non è strettamente una fonte esauribile come il petrolio, in quanto si può produrre industrialmente a partire da idrogeno e anidride carbonica; si ottiene anche per fermentazione anaerobica (APAT, 2005) di scarti vegetali e reflui zootecnici, per cui si può considerare in una certa misura una fonte rinnovabile

### 2.3.2 L'idrogeno

L'idrogeno non è presente allo stato puro ma legato in composti come l'acqua e gli idrocarburi; deve quindi essere prodotto tramite processi che possono essere distinti sia in base al tipo di energia a cui si ricorre per rompere il legame tra l'idrogeno e l'ossigeno o il carbonio, sia in base al tipo di materie prime impiegato.

Secondo la prima classificazione riguardante le tecnologie di produzione è possibile distinguere (Holladay *et al.*, 2009):

- Processi Termochimici (Steam Reforming, Pirolisi, Gassificazione): consentono di produrre idrogeno utilizzando energia termica;
- Processi Elettrochimici (Elettrolisi, Fotoelettrolisi): consentono di produrre idrogeno utilizzando energia elettrica;
- Processi Biochimici (Biofotolisi, Fermentazione, Water Gas Shift): consentono di produrre idrogeno utilizzando organismi viventi (alghe, microrganismi, batteri).

Per quanto riguarda la seconda classificazione, le materie prime che possono essere coinvolte nei processi produttivi riguardanti l'idrogeno sono:

- le fonti fossili
- le biomasse e alcuni ceppi batterici
- l'acqua (di mare e dolce)

Tra le biomasse sono presenti:

- Coltivazioni alimentari per l'uomo o per gli animali
  - raccolti di prodotti zuccherini
  - raccolti di prodotti ricchi in amido (mais e frumento)
  - raccolti di prodotti oleosi (semi di girasole, ravizzone, canola, colza, soia, arachidi)

- Coltivazioni energetiche:
  - Miscanthus, panico, alghe
  - foreste a basso tempo di rotazione (salici, pioppi, eucalipti)
- Scarti
  - rifiuti legnosi (residui di foreste, segatura, residui industriali della lavorazione del legno)
  - scarti di agricoltura
  - frazione organica dei rifiuti solidi urbani
  - residui di lavorazione industriale (industria alimentare e carta)

Nel reforming l'idrogeno viene estratto tramite processi di conversione chimica dai combustibili fossili con vapore acqueo. L'altra strada per produrre idrogeno è il processo di elettrolisi per scindere l'acqua in atomi di idrogeno e di ossigeno. Quest'ultimo processo produttivo non è inquinante, ma richiede una grande quantità di energia.

La produzione biologica di H<sub>2</sub>, sfrutta l'attività metabolica di batteri anaerobi (es., *Clostridia*), archeobatteri (es. metanogeni), anaerobi facoltativi (es. *Escherichia*, *Enterobacter*), aerobi (es. *Bacillus*, *Klebsiella*), fotosintetici (es. *Rhodobacter*) e cianobatteri. H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> si sviluppano in notevole quantità naturalmente dalla decomposizione delle sostanze organiche, in condizioni anaerobiche, in paludi, risaie, terreni saturi di acqua, rumine di bestiame (APAT, 2005).

La produzione d'idrogeno incontra ancora nella pratica, numerosi problemi soprattutto riguardo all'alto costo della sua produzione e la selezione dei migliori processi di produzione e stoccaggio. Proprio per quanto riguarda l'autotrazione, quest'ultimo rappresenta uno dei problemi più importanti per la diffusione di questo combustibile alternativo. Inizialmente lo stoccaggio avveniva a pressioni elevate con l'idrogeno allo stato liquido, con elevati costi ed elevate richieste di spesa. La ricerca si è orientata inizialmente su materiali solidi porosi per immagazzinare il gas: l'utilizzo, in queste tecniche, di metalli preziosi come il platino ne ha reso poco conveniente l'impiego. I serbatoi per lo stoccaggio devono garantire un'elevata densità, sia gravimetrica, che volumetrica. L'idrogeno è caratterizzato da un'alta energia per unità di massa, mentre il contenuto energetico per un'unità di volume è piuttosto basso. Questa caratteristica crea difficoltà sia nel caso di veicoli, dove lo spazio a disposizione è limitato, sia nel settore energetico, nel quale invece sarebbe necessario disporre di ingenti quantità di idrogeno. Il problema dell'immagazzinamento di grandi quantità di idrogeno deve essere tenuto in considerazione nella prospettiva della creazione di un sistema di distribuzione su vasta scala. Questa problematica è quindi oggetto di numerosi programmi di ricerca e sviluppo in tutto il mondo.

In termini di emissioni, l'idrogeno bruciando si comporta come un gas ideale: non contiene infatti né carbonio né zolfo, presenta basse emissioni di NO<sub>x</sub> e non è tossico, quindi, se incombusto non pone un problema diretto per la salute. Studi realizzati negli U.S.A hanno dimostrato che l'uso dell'H<sub>2</sub> nel settore dei trasporti consentirebbe di ridurre del 70% le emissioni di CO, del 30% la CO<sub>2</sub> del 41% gli NO<sub>x</sub> e del 31% le emissioni di idrocarburi. L'idrogeno ha, sotto il profilo dell'infiammabilità, le caratteristiche più favorevoli, seguito dal metano, mentre la benzina ed il gasolio (o meglio i loro vapori) iniziano a bruciare già con concentrazioni inferiori all'1%, risultando quindi molto più pericolosi.

Un aspetto critico per la diffusione dell'idrogeno come carburante sarà l'adeguamento della rete distributiva. Fin quando non esisteranno stazioni di

servizio a idrogeno sarà poco probabile che decolli il mercato delle automobili "Hydrogen pure", se in presenza di prodotti tecnologicamente competitivi. La creazione, o più realisticamente l'adeguamento, della rete potrebbe diventare un vincolo non indifferente per la diffusione della mobilità tramite idrogeno.

### **2.3.3 La produzione e i costi dei biofuel gassosi: il metano e l'idrogeno**

Per quanto riguarda il metano, attualmente operano sul territorio nazionale oltre 522 impianti di rifornimento di metano, di cui 13 in autostrada. Molti altri sono in costruzione e in progetto, anche sulle autostrade. In sostanza si sta progettando e realizzando una rete distributiva del metano, non come prodotto marginale e transitorio, bensì come carburante pulito e soluzione pronta e consolidata per il futuro.

Molte tipologie di veicoli possono essere adatte ad essere alimentate a metano: autobus urbani e suburbani, minibus, taxi, furgoni e veicoli per il trasporto leggero, adibiti alla distribuzione ed alla raccolta delle merci, veicoli per il trasporto di persone o merci facenti parte delle flotte di aziende operanti nei servizi o nel territorio urbano, autocompattatori per la raccolta dei rifiuti urbani.

A parità di chilometri percorsi attualmente il costo del carburante è di circa il 65% inferiore a quello della benzina (0,33 €/m<sup>3</sup>). Per quanto riguarda le auto nate per essere alimentate a metano il risparmio è di circa 0,05 €/km rispetto alla benzina quindi di 500 € per ogni 10.000 km; inoltre il processo di combustione è più pulito; questo comporta molti vantaggi, come ad esempio il fatto che le candele e l'olio mantengono molto più a lungo le proprie caratteristiche perché non vengono contaminate da depositi carboniosi di combustione tipici dell'alimentazione a benzina.

Il mancato inquinamento dell'aria per la composizione del metano e per la riduzione della circolazione di mezzi pesanti sono vantaggi pratici di fondamentale importanza di cui tutti usufruiscono. Ma i possessori di auto a metano godono di ulteriori benefici pratici: nei giorni di chiusura al traffico dei centri storici per motivi di inquinamento le auto alimentate a metano possono circolare liberamente nei centri storici; incentivi fiscali e una tassazione inferiore sono altresì in fase di studio da parte dell'Amministrazione Pubblica.

La produzione mondiale annua di idrogeno è di 500 miliardi di Nm<sup>3</sup> ed è ottenuta dai seguenti processi in termini percentuali:

- 90% dal processo chimico di reforming degli idrocarburi leggeri (principalmente il metano) o dal cracking di idrocarburi più pesanti (petrolio);
- 7% dalla gassificazione del carbone;
- 3% dall'elettrolisi.

Vi sono diversi impedimenti che si oppongono all'affermazione del veicolo a idrogeno e che richiedono uno sforzo notevole per la loro rimozione da parte di tutti i soggetti coinvolti (ed in particolare da parte delle autorità pubbliche), per far sì che la tecnologia si affermi definitivamente su larga scala nel giro di qualche decennio. Le principali barriere sono tecnologiche, strutturali, economiche, normative, di accettazione sociale (Balat, 2008; Marbán e Valdés-Solís, 2007).

Tra i problemi tecnologici, il sistema d'accumulo dell'idrogeno a bordo è uno dei più critici, in quanto condiziona pesantemente l'autonomia del veicolo rispetto ai

concorrenti convenzionali a causa dell'eccessivo peso e ingombro dei serbatoi attuali. Vanno pertanto intensificati gli sforzi in ricerca, sviluppo e dimostrazione sulle opzioni di stoccaggio praticabili, con l'obiettivo di aumentare la densità energetica sia in volume sia in peso. Fra gli ostacoli strutturali si può includere la mancanza di una rete di stazioni di rifornimento: l'avvio della realizzazione delle infrastrutture di distribuzione è un'operazione complessa da attuarsi con i produttori di autoveicoli, sia per l'incertezza sulla redditività dell'investimento, in mancanza di una domanda ben quantificabile, sia per quanto riguarda la scelta delle tecnologie di produzione dell'idrogeno, la fonte da usare, la modalità d'approvvigionamento, la scelta dei siti.

I costi di un veicolo a idrogeno rappresentano comunque un altro handicap con cui confrontarsi. Dopo la fase prototipale in cui tali mezzi sono comunque fuori mercato, le valutazioni, dopo circa 15 anni dall'avvio della fase di commercializzazione e una volta che siano subentrate economie di scala, mostrano ancora prezzi per autovettura superiori rispetto alla stima del prezzo di un'autovettura convenzionale equivalente.

Si rendono poi necessari interventi tempestivi mirati all'adeguamento della normativa, strutturata ora sulla tecnologia dei mezzi convenzionali di trasporto, così come sarebbero utili norme incentivanti, che privilegino la circolazione degli autoveicoli a idrogeno nei centri urbani, in quanto a basso impatto ambientale, o che sopperiscano ad alcune difficoltà di ordine pratico dovute, per esempio, all'incertezza di poter disporre di un conveniente mercato dell'usato per il veicolo, alla difficoltà in alcuni casi di assicurarlo e/o di avere premi di assicurazione confrontabili a quelli dei veicoli convenzionali, ecc.

Infine, a livello psicologico, i cittadini tendono mediamente a privilegiare l'uso delle tecnologie consolidate perché più familiari e quindi percepite più sicure e più vantaggiose. La penetrazione di una nuova tecnologia quindi dovrà essere accompagnata da una campagna di informazione tendente a ridurre la barriera di accettabilità sociale, attraverso un'evidenziazione dei vantaggi connessi alla tecnologia e delle modalità per superare i possibili inconvenienti.

#### **2.4 LA PRODUZIONE DI BIOCARBURANTI: SITUAZIONE ATTUALE E PROSPETTIVE FUTURE LEGATE ALL'IMPIEGO DELLA FRAZIONE ORGANICA DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI**

La gestione dei rifiuti rappresenta attualmente uno dei problemi di maggiore importanza nella società contemporanea. Nell'ambito della gestione integrata dei rifiuti, assume grande rilievo in ogni processo di trattamento e/o riciclaggio, l'esigenza di ridurre al minimo il materiale che diviene rifiuto definitivo e i conseguenti impatti ambientali connessi. Questa esigenza è legata alla necessità di ridurre il conferimento di materiali in discarica al fine di garantire la tutela dell'ambiente e di contenere i costi a carico della collettività legati allo smaltimento dei rifiuti.

Si consideri, peraltro che, in aggiunta a questi fattori, ambientali ed economici, la possibilità di recuperare un materiale privo di valore monetario una volta conferito in discarica, rappresenta un'alternativa di grande interesse.

In particolare, sul territorio italiano per quanto concerne la frazione organica dei Rifiuti Solidi Urbani provenienti dalla raccolta differenziata e da impianti di selezione meccanica, si ha sia grande abbondanza che facile reperibilità a basso



costo. Proprio per questi motivi, tale materiale potrebbe assumere un ruolo rilevante come potenziale materia prima da impiegare per la produzione di vettori energetici. Considerando che la frazione organica ottenuta per selezione meccanica da rifiuti indifferenziati è pari a circa 2 milioni di tonnellate annue (quantità che potrebbe quadruplicare nel prossimo decennio), il cui destino finale è spesso lo smaltimento in discarica, si comprende la necessità di mettere a punto alternative, economicamente sostenibili ed ecocompatibili, finalizzate alla produzione di vettori energetici a partire da tali biomasse, anche allo scopo di valorizzarle da un punto di vista economico.

#### 2.4.1 La produzione e la gestione dei rifiuti urbani in Italia

La gestione dei rifiuti a livello nazionale appare fortemente differenziata in relazione alle diverse realtà regionali e provinciali. E' possibile osservare, infatti, sistemi di gestione integrata con basso fabbisogno di discarica e sistemi di gestione semplici in cui permane la raccolta indifferenziata dove la principale forma di gestione è lo smaltimento in discarica.

Dal 1996 ad oggi, secondo i dati del Rapporto Rifiuti ISPRA 2009, per la prima volta si registra un segnale di arresto circa l'aumento della produzione dei rifiuti rispetto all'anno precedente (Tabella 2.5): nel 2008 sono stati prodotti circa 32,5 milioni di tonnellate con una leggera contrazione (- 0,2%) rispetto al 2007.

Area geografica	2003 (t)	2004 (t)	2005 (t)	2006 (t)	2007 (t)	2008(t)
<b>Nord</b>	13.575.928	14.028.172	14.174.795	14.601.853	14.616.674	14.829.279
<b>Centro</b>	6.585.860	6.940.794	7.230.344	7.351.766	7.352.259	7.302.249
<b>Sud</b>	9.871.932	10.180.618	10.258.409	10.554.781	10.578.610	10.340.063
<b>Italia</b>	<b>30.033.721</b>	<b>31.149.584</b>	<b>31.663.548</b>	<b>32.508.400</b>	<b>32.547.543</b>	<b>32.471.591</b>

**Tabella 2.5 Produzione totale dei rifiuti urbani per macroarea geografica, anni 2005-2006 (ISPRA, 2009)**

La diminuzione si registra soprattutto nel Mezzogiorno (-2,2% tra il 2007 ed il 2008), meno significativa al Centro (-0,7% circa), mentre al Nord il dato appare in controtendenza, facendo rilevare una crescita di produzione pari all'1,5%. La diminuzione può essere legata a diversi fattori: si è rilevata negli anni una correlazione, più o meno evidente, tra produzione di rifiuti urbani e indicatori socio economici come il PIL e la spesa delle famiglie. Quest'ultima, nel 2008, si è effettivamente ridotta dell'1% a causa della crisi economica. Per quanto riguarda la produzione pro-capite (Figura 2.8) di rifiuti si osserva una diminuzione già riscontrata tra il 2006 e il 2007: per l'anno 2008 è risultata pari a 541 kg/abitante per anno (già 546 kg/abitante per anno nel 2007, ISPRA 2008).

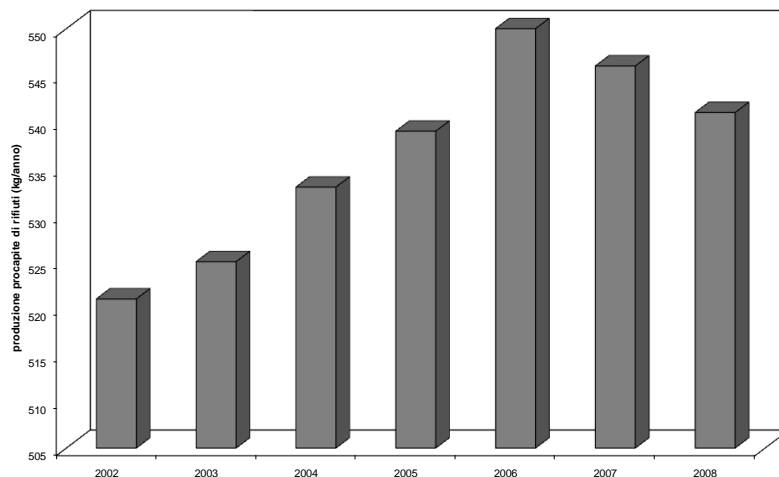


Figura 2.8 Produzione procapite dei rifiuti in Italia (kg/abitate anno) (ISPRA, 2009)

Il fenomeno in questo caso è legato anche ad un aumento della popolazione residente, che ha di conseguenza fatto diminuire il valore pro capite di produzione dei rifiuti. Tra 2006 ed 2008 i residenti in tutte le regioni italiane sono cresciuti di oltre 910 mila unità, di cui oltre la metà (550 mila) attribuibili al solo Nord.

Lo smaltimento in discarica (Figura 2.9) si conferma la forma più diffusa di smaltimento dei rifiuti urbani, nonostante sia l'opzione meno adeguata dal punto di vista ambientale. Nel 2008 vi sono state inviate 16 milioni di tonnellate di rifiuti, pari al 45% circa di quelli complessivamente gestiti. Si nota, comunque, una riduzione rispetto al 2007 (-930 mila tonnellate, pari al -5,5%). La diminuzione è imputabile soprattutto al Sud con -9% e al Nord con -7%. Per il Centro, al contrario, è stato osservato un incremento pari a 75 mila tonnellate relative alla quota inviata in discarica (+1,5%).

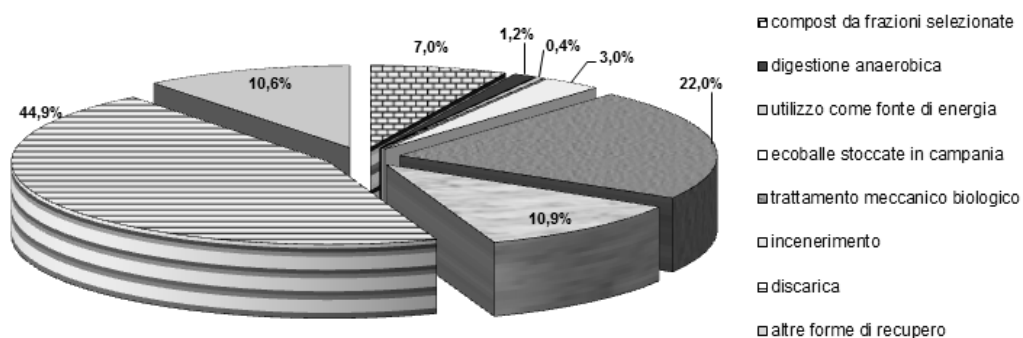


Figura 2.9 Gestione dei rifiuti urbani nell'anno 2008 (ISPRA, 2009)

Nel computo dello smaltimento non possono non essere considerate anche le cosiddette "ecoballe" stoccate in Campania. Difatti, quando le forme di stoccaggio d'emergenza vengono prolungate, diventano a tutti gli effetti forme di smaltimento in discarica. Questi siti hanno accolto annualmente, a partire dall'anno 2002, quote rilevanti di rifiuti, sfiorando alla fine del 2008 i 6 milioni di tonnellate. Successivamente, a seguito degli interventi effettuati dal Governo, lo stoccaggio ha cominciato a diminuire. La regione Lombardia, mantiene il primato virtuoso di regione che smaltisce in discarica la percentuale inferiore di rifiuti

urbani prodotti, pari all'8% del totale, facendo registrare ancora un miglioramento (-14%) rispetto al 2007. Ottimi risultati anche in Friuli Venezia Giulia, con una quota smaltita pari al 16% della produzione, in Veneto (22% di smaltimento) ed in Trentino Alto Adige (36%) dove le percentuali di raccolta differenziata raggiungono elevati livelli. Miglioramenti si osservano in Sardegna, dove lo smaltimento in discarica passa dal 58% del 2007 al 52% del 2008: risultato dovuto in gran parte ai progressi fatti registrare in termini di raccolta differenziata. In termini assoluti, il Lazio si conferma la regione che smaltisce in discarica la quantità maggiore di rifiuti, oltre 2 milioni e 800 mila tonnellate, corrispondenti all'86% dei rifiuti prodotti. Il solo comune di Roma ne manda quasi 1,5 milioni. Elevate percentuali di smaltimento in discarica si rilevano, anche, in Molise (90%), Sicilia (89%) e Puglia (80%).

Per quanto riguarda la gestione dei rifiuti (Figura 2.9) particolarmente rilevante è il dato relativo alla crescita del settore del compostaggio dei rifiuti da matrici selezionate, sia nella quantità sia nel numero di impianti presenti sul territorio. Vale la pena di sottolineare che il riciclaggio della frazione biodegradabile dei rifiuti urbani e la sua trasformazione in compost assume particolare significato anche ai fini del ripristino di un adeguato tenore di sostanza organica nei suoli per il mantenimento della fertilità. Inoltre, la trasformazione dei rifiuti biodegradabili ed il loro utilizzo agronomico rispondono alla necessità di ridurre la frazione organica da smaltire in discarica, come per altro sancito dal D.Lgs 36/2003. Complessivamente, nel 2008, risultano operativi 229 impianti di cui, 154 localizzati nelle regioni del Nord, 38 al Centro e 37 al Sud. Il compostaggio ha interessato un quantitativo di rifiuti urbani pari a circa 2,7 milioni di tonnellate ed è aumentato del 12% rispetto al 2007. L'aumento si registra in tutte le aree del Paese ed è particolarmente rilevante nelle regioni del Sud: +46,5% rispetto al 2007, soprattutto in Molise, Puglia e Sardegna.

In costante evoluzione appare anche il processo di digestione anaerobica: tra 2007 e 2008 raddoppia la quantità di rifiuti avviati al trattamento, che passano da 231 mila a 439 mila tonnellate. I rifiuti urbani e il CDR avviati invece a termovalorizzazione nel 2008 sono 4,1 milioni di tonnellate (il 12,7% di quelli prodotti) e risultano 49 gli impianti presenti sul territorio, 28 dei quali al Nord. I 45 impianti operativi con recupero energetico, hanno prodotto circa 3,1 milioni di MWhe di energia elettrica e 397 MWht di energia termica

A valle della raccolta differenziata, assume un ruolo sempre più determinante il trattamento meccanico biologico che contribuisce ad una gestione più corretta del rifiuto residuo, sia ai fini dello smaltimento finale, sia per la possibilità di impiegare la frazione organica stabilizzata (FOS) prodotta nella copertura delle discariche o in attività paesaggistiche e di ripristino ambientale.

#### **2.4.2 La raccolta differenziata a a livello nazionale**

A livello nazionale, la raccolta differenziata raggiunge, nel 2008, una percentuale pari al 30,6% della produzione totale dei rifiuti urbani. Rispetto al 2007, anno in cui tale percentuale si assestava al 27,5% circa, si osserva, dunque, un'ulteriore crescita, sebbene non vengano ancora conseguiti né l'obiettivo fissato dalla normativa per il 31 dicembre 2008 (45%), né quelli previsti per il 2007 ed il 2006 (rispettivamente 40% e 35%).

I target di raccolta differenziata fissati dal D.Lgs 152/2006 e dalla legge 27 dicembre 2006, n. 296 sono, infatti, i seguenti:

- almeno il 35% entro il 31 dicembre 2006;
- almeno il 40% entro il 31 dicembre 2007;
- almeno il 45% entro il 31 dicembre 2008;
- almeno il 50% entro il 31 dicembre 2009;
- almeno il 60% entro il 31 dicembre 2011;
- almeno il 65% entro il 31 dicembre 2012.

Come già più volte evidenziato nelle precedenti edizioni del Rapporto Rifiuti, la situazione appare, tuttavia, notevolmente diversificata nelle tre macroaree geografiche.

Infatti, mentre il Nord, con una percentuale pari al 45,5%, supera l'obiettivo del 45% fissato dalla normativa, il Centro, con il 22,9% ed il Sud, con il 14,7%, risultano ancora decisamente lontani da tale target (Figura 2.10).

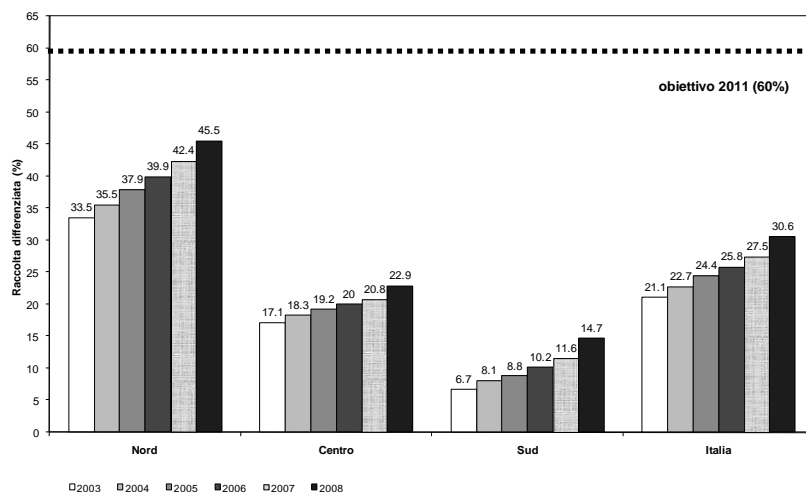


Figura 2.10 Raccolta differenziata dei rifiuti negli anni 2003-2008 (ISPRA, 2009)

L'analisi dei dati evidenzia tra il 2007 ed il 2008 (Figura 2.11), un incremento di oltre 430 mila tonnellate (+14,8% circa) della raccolta differenziata della frazione organica (umido + verde), a fronte di crescite più contenute fatte rilevare nel precedente periodo 2004-2007 (mediamente circa 230 mila tonnellate di crescita annua). A livello di macroaree geografiche si riscontra, tra il 2007 ed il 2008, un aumento di circa 270 mila tonnellate nel nord Italia ed incrementi di circa 80 mila tonnellate nel Centro e nel Sud. Tali crescite si traducono, in termini percentuali, in aumenti superiori al 20% per le regioni centrali e per quelle del Mezzogiorno ed in una crescita del 12,5% per le regioni del Nord. In valore assoluto la raccolta della frazione umida e del verde si attesta, nel 2008, a circa 2,4 milioni di tonnellate nel Nord, ed a circa 450 mila tonnellate sia nel Centro che nel Sud. Complessivamente, nel 2008, oltre 3,3 milioni di tonnellate di frazione organica sono raccolte in maniera differenziata.

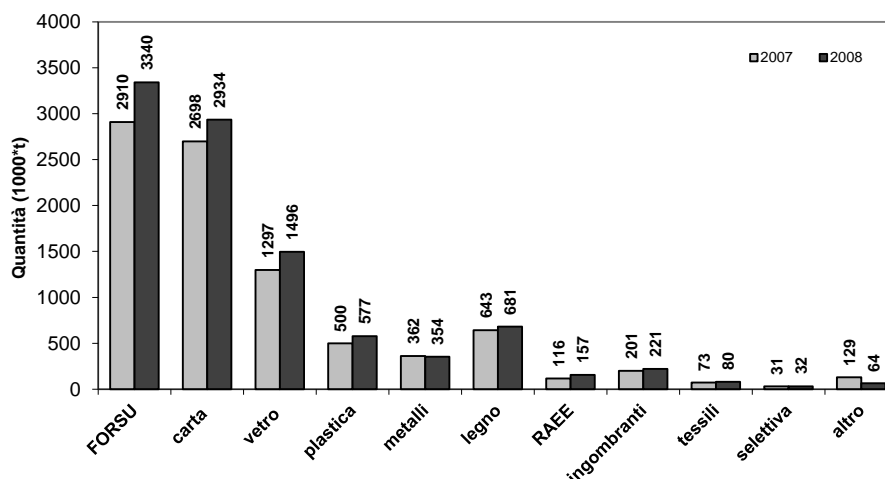


Figura 2.11 Raccolta differenziata per frazione merceologica negli anni 2007-2008 (ISPRA,2009)

I rifiuti biodegradabili, relativamente ai quali il D.Lgs. 36/2003 ha introdotto specifici obiettivi di riduzione dello smaltimento in discarica, sono dati dall'insieme di frazione umida, verde, carta, tessili e legno, e costituiscono, senz'altro, la componente più significativa dei rifiuti complessivamente prodotti nel circuito urbano. Essi incidono pertanto, in maniera rilevante sull'intero sistema di gestione. Il quantitativo di rifiuti biodegradabili raccolti in modo differenziato, nel 2008, supera i 7 milioni di tonnellate con una crescita percentuale, rispetto al 2007, pari all'11,3% circa (Tabella 2.6). Tale frazione costituisce una quota pari al 71% circa del totale dei rifiuti raccolti in maniera differenziata.

Anno	Frazione organica (umido + verde)	Carta e cartone	legno	Tessili	Totale rifiuti biodegradabili	Raccolta differenziata	Percentuale rifiuti biodegradabili sul totale RD
	1000*t						(%)
2004	2.216,0	2.153,8	477,8	56,5	4.904,1	7.066,8	69,4
2005	2.426,8	2.305,3	517,4	63,3	5.312,8	7.672,0	69,2
2006	2.701,1	2.528,3	580,7	70,3	5.880,5	8.373,7	70,2
2007	2.909,6	2.697,0	642,6	73,4	6.322,6	8.958,2	70,6
2008	3.340,4	2.934,1	681,0	80,3	7.035,8	9.937,2	70,8

Tabella 2.6 Raccolta differenziata dei rifiuti biodegradabili, anni 2004-2008 (ISPRA, 2009)

A livello regionale sono il Trentino Alto Adige ed il Veneto le regioni con le più alte percentuali di raccolta differenziata, pari rispettivamente al 56,8% e 52,9%. Tra le regioni del Nord, quelle che nell'ultimo anno fanno registrare i maggiori progressi sono l'Emilia Romagna (+5,7 punti) e il Friuli Venezia Giulia (+4,9 punti) che si attestano a percentuali di raccolta pari, rispettivamente, al 42,7% e 42,6%. Per quanto riguarda il Centro, la Toscana registra il miglior tasso di raccolta differenziata, pari al 33,6%, mentre le Marche hanno il primato della

miglior performance fra le regioni del centro Italia (+5,3 punti percentuali). Il peggior risultato spetta al Lazio (12,9% di raccolta differenziata). Al Sud la regione Sardegna fa registrare un consistente progresso, toccando nel 2008 la quota del 34,7% e conquistando il primato della regione che ha segnato il miglior progresso in Italia (6,9 punti in più rispetto al 2007).

Crescita rilevante anche in Campania (incremento della percentuale di raccolta di 5,5 punti tra 2007 e 2008), dove sono soprattutto le provincie di Avellino (36,9%) e Salerno (33,3%) a tenere alta la media regionale, a fronte delle problematiche connesse alle condizioni emergenziali ancora presenti nelle provincie di Napoli e Caserta (rispettivamente al 14,8% ed all'11,5%).

### **2.4.3 Stime preliminari di disponibilità dei rifiuti organici**

I rifiuti organici potrebbero assumere un ruolo rilevante come potenziali materie prime a basso costo e facilmente reperibili. In particolare, sul territorio italiano esiste una larga disponibilità di biomasse umide già raccolte in centri più o meno uniformemente distribuiti nell'intero territorio nazionale prevalentemente come Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani (FORSU), derivata dalla raccolta differenziata o dalla separazione meccanica.

Si possono individuare come possibili materie prime per il processo di produzione di biofuel i seguenti materiali lignocellulosici:

- FORSU ottenuta per selezione meccanica dei rifiuti indifferenziati. La FORSU ottenibile dagli impianti attualmente esistenti o in costruzione è pari a circa 2 milioni di tonnellate annue. Nella prospettiva del prossimo decennio tali quantità potrebbero quadruplicare;
- FORSU ottenuta per raccolta differenziata. La quantità complessiva di tale FORSU è stimabile in circa 480.000 t/anno di sostanza secca (100.000 da rifiuti mercatali ed assimilati e 380.000 dal giardinaggio pubblico);
- rifiuti e scarti dell'agroindustria per complessive 300.000 t/anno di sostanza secca.

Sulla base di tali dati potrebbe essere considerata disponibile complessivamente una quantità di materiale lignocellulosico pari a 1 milione di sostanza secca per anno, che sarebbe disponibile in centri di raccolta sufficientemente distribuiti sul territorio nazionale ed il costo di approvvigionamento potrebbe essere compreso tra 30 e 50 €/t (riferito al materiale tal quale).

Inoltre il destino finale di tali materiali è spesso rappresentato dallo smaltimento in discarica.

Da quanto detto si evince la necessità di mettere a punto alternative economiche ed ecocompatibili che abbiano lo scopo di valorizzare la biomassa attraverso la produzione di vettori energetici.

### **2.4.4 Stime preliminari di costo della gestione dei rifiuti**

Al fine di realizzare una prima stima dei prezzi di approvvigionamento dei rifiuti utilizzabili come materia prima utilizzabile per la produzione di biofuel è necessario preliminarmente analizzare i costi attualmente sostenuti per lo smaltimento dei RSU.

La normativa vigente prevede un preciso criterio per la determinazione della tariffa da applicare ai cittadini (il cosiddetto metodo normalizzato): la tariffa deve

coprire interamente i costi (inclusi quelli di smaltimento) che sostiene il gestore del servizio.

Naturalmente le differenti tipologie di trattamento dei rifiuti comportano costi differenti; inoltre la tariffa deve garantire anche una congrua remunerazione del capitale investito per la gestione del servizio. La tariffa è suddivisa in una quota fissa ed una variabile e differenziata per categoria di utente in funzione di criteri fissati dalle Agenzie di Ambito Territoriale Ottimale (ATO). La Tariffa di Igiene Ambientale (TIA), che sostituisce la Tariffa per lo Smaltimento dei Rifiuti Solidi Urbani (TARSU), ha l'obiettivo di garantire la copertura di tutti i costi derivanti da raccolta, trasporto e smaltimento dei rifiuti e il suo importo è regolamentato dalle Agenzie di ATO, che presidiano la corretta applicazione del metodo normalizzato per il calcolo dell'importo della tariffa da applicare ai cittadini.

La TIA si differenzia dalla TARSU principalmente per l'applicazione del principio "chi produce più rifiuti, paga di più": tra i parametri considerati per il calcolo della TIA per le utenze domestiche, oltre alla superficie dell'abitazione, si considerano anche i componenti del nucleo familiare; per le utenze non domestiche si considera il tipo di attività svolta. La TIA prevede inoltre il riconoscimento di sconti alle utenze più virtuose che partecipano in modo attivo alle raccolte differenziate. Gli sconti possono essere rilasciati, a seconda del territorio interessato e della tipologia di utenza, per il conferimento individuale presso le stazioni ecologiche, per la raccolta individuale ove prevista, per la raccolta collettiva a campane e per l'avvio a recupero dei rifiuti assimilati.

L'analisi economica condotta sui piani finanziari (Tabella 2.7), redatti ai sensi del DPR 158/99, rileva che il costo totale medio pro capite per i servizi di igiene urbana, nel 2008, è pari a 160,00 €/abitante-anno, facendo registrare un incremento rispetto agli anni precedenti. Il costo totale per kg di rifiuto prodotto, pari, nel 2008, a 26 centesimi di euro, evidenzia un lieve incremento rispetto all'anno 2007, in cui il costo totale si attestava a 24 centesimi di euro, con un aumento del 9%.

Principali costi	2005	2005	2005	2006	2007	2008
Costi di spezzamento e lavaggio	9,26	11,55	26,14	21,60	25,00	27,8
Costi di raccolta e trasporto	17,54	20,38	24,88	27,90	28,40	28,9
Costi della raccolta differenziata	15,95	17,22	12,91	13,20	17,40	21,4
<b>Italia</b>	<b>95,40</b>	<b>98,53</b>	<b>135,31</b>	<b>131,00</b>	<b>146,40</b>	<b>160,0</b>

Tabella 2.7 Costi totali annui procapite negli anni 2005-2008, in €/abitante · anno (ISPRA, 2009)

Anche per l'anno 2008, è stata effettuata dall'ISPRA un'analisi sulla relazione esistente tra i costi di gestione del rifiuto urbano e il trattamento a cui questo viene avviato: incenerimento, trattamento meccanico-biologico e discarica.

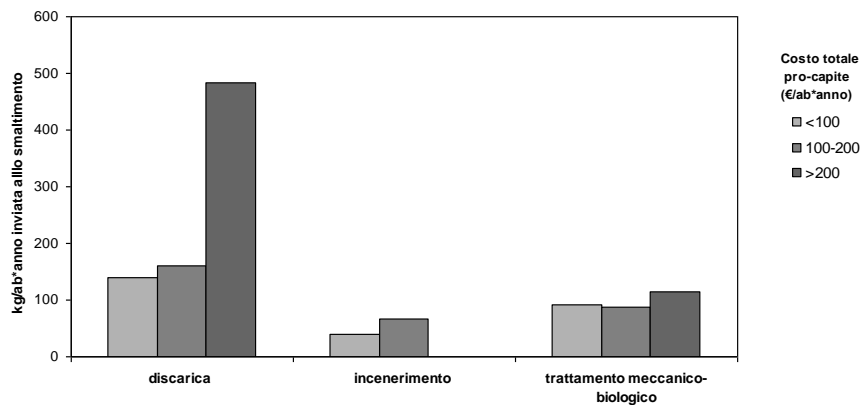
I costi messi in relazione con la tipologia di gestione, sono esclusivamente i costi totali. Al fine di rendere confrontabili i dati raccolti per i 332 comuni, rappresentativi delle diverse realtà italiane sono stati calcolati, per ciascun comune, i costi totali pro capite e il quantitativo di rifiuto gestito per abitante.

Come per lo studio riportato nel precedente Rapporto Rifiuti 2008, è stato osservato che all'aumentare del quantitativo di rifiuto pro capite gestito aumentano i costi per ciascuna tipologia di trattamento a cui viene avviato il

rifiuto, però i costi variano con una velocità differente. Smaltire i rifiuti in discarica fa aumentare il costo totale pro capite del servizio più velocemente. Ancora, dunque, si osserva che smaltire i rifiuti in discarica, a parità di rifiuto prodotto, ha un costo maggiore che non avviarlo ad un impianto di incenerimento con recupero energetico.

La tabella 4.18 mette in relazione, nel campione esaminato, tre classi di costi totali pro capite in funzione del quantitativo pro capite avviato alle tre diverse forme di smaltimento. Nella classe di costi minori di 100 €/ab\*anno e in quella compresa tra 100 e 200 €/ab\*anno le quantità procapite smaltite in discarica sono rispettivamente di 140 kg/ab\*anno e di 161,0 kg/ab\*anno. Importante è la quota di rifiuti inceneriti, rispettivamente 40,2 kg/ab\*anno e 65,7 kg/ab\*anno, mentre un cospicuo quantitativo del rifiuto pro capite viene avviato a trattamento meccanico biologico: rispettivamente 91,3 kg/ab\*anno e 87,2 kg/ab\*anno.

Nella classe di costi maggiori di 200 €/ab\*anno, aumenta notevolmente il quantitativo pro capite smaltito in discarica, circa 482 kg/ab\*anno; il quantitativo pro capite avviato a trattamento meccanico biologico è di circa 114 kg/ab\*anno, mentre la quota parte che viene avviata ad incenerimento non risulta essere significativa.



**Figura 2.12** Classi di costi totali procapite (€/ab · anno) in funzione di quantitativi procapite (kg/ab\*anno) nelle tre diverse forme di smaltimento dei rifiuti, anno 2008 (ISPRA, 2009)

Alcune recenti indagini consentono di fare il punto sul costo gravante sugli utenti per i servizi di gestione dei rifiuti urbani in Italia, le cui tariffe crescono molto e in modo molto variabile nel tempo.

La spesa media di una famiglia tipo (3 persone in una casa di 100 metri quadri) in tutti i Comuni capoluogo di Provincia d' Italia per la gestione dei rifiuti nel 2007 è pari a € 217,00 (incluse tutte le varie componenti fiscali), circa 60 centesimi di euro al giorno, 140-150 euro a tonnellata (€ 0,14-0,15 al kg).

Si tratta del valore medio di spesa annua più basso fra i diversi servizi pubblici locali: per quello idrico la spesa di una famiglia media è di circa € 250,00, per l'energia elettrica di circa € 500,00, per il gas di circa € 1.100,00. Sull'intero paniere dei servizi pubblici locali, la gestione dei rifiuti pesa per poco più del 10%. La media ponderata del costo delle tasse/tariffe per la gestione dei rifiuti urbani per regione indica una variabilità che oscilla fra € 117,00 (Molise) e € 280,00 (Sicilia), con la maggior parte delle regioni che si attesta intorno a valori di € 200,00-250,00 euro (Tabella 2.8).



Il costo di questo servizio non sembra elevato in termini assoluti, specie se si considera la crescente complessità tecnica e gestionale (raccolta differenziata, impiantistica di trattamento e smaltimento), i vincoli ambientali sempre più rigidi (standard di gestione di inceneritori e discariche) e una politica fiscale che pesa in modo rilevante per un totale di circa il 20% del totale.

REGIONE	Costo 2007 (€)	Costo 2006 (€)	Variazione (%)
Sicilia	280,00	260,00	7,70
Campania	262,00	262,00	0,00
Sardegna	255,00	240,00	6,30
Puglia	249,00	233,00	6,90
Toscana	240,00	234,00	2,60
Lazio	232,00	214,00	8,40
Piemonte	225,00	224,00	0,50
Umbria	223,00	N.d.	N.d
Friuli V.G.	215,00	183,00	17,50
Emilia R.	213,00	206,00	3,40
Liguria	211,00	204,00	3,40
Valle d'Aosta	205,00	205,00	0,00
Veneto	202,00	201,00	0,50
Abruzzo	196,00	184,00	6,50
Lombardia	184,00	182,00	1,10
Trentino A.A.	175,00	171,00	2,30
Basilicata	172,00	168,00	2,40
Marche	171,00	157,00	8,90
Calabria	170,00	167,00	1,80
Molise	117,00	117,00	0,00
Italia	217,00	209,00	3,80

**Tabella 2.8 Costo di una famiglia in euro relativo agli anni 2006-2007  
(media per regione) (Sbandati, 2009)**

Al tempo stesso è evidente che in alcune regioni, quelle del sud in particolare, che presentano il costo più elevato, nonostante standard di servizio generalmente inferiori a quelli delle regioni settentrionali (scarsa raccolta differenziata, consistente ricorso alla discarica) si sia di fronte anche a costi che risentono di distorsioni di sistema evidenti (commissariamento, sistemi di A.T.O. non efficaci, sistemi impiantistici costosi). L'aspetto che merita dunque attenzione nel settore dei rifiuti non è tanto l'entità assoluta del costo per una famiglia, ma i trend di crescita delle tariffe negli ultimi anni.

Le analisi disponibili indicano un aumento del costo dei servizi di gestione dei rifiuti urbani negli ultimi dieci anni molto consistente, con incrementi annuali anche del 10-15% e una crescita media del 5-6 %. Tra il 2006 e il 2007 si è osservato un incremento medio nazionale delle tariffe pari al 3,8%, con punte del 9-17% in alcune regioni. Si tratta del servizio che negli ultimi anni è cresciuto, percentualmente di più, partendo, va detto, da una base molto bassa.

L'incremento annuale, ben superiore al tasso di inflazione, è spiegabile con la graduale, non ancora conclusa, corsa alla copertura integrale dei costi mediante tasse e tariffe e al tempo stesso dal costante aumento della complessità del sistema di gestione (impianti, costo dei combustibili, raccolte differenziate, superamento delle gestioni in economia).

## **Capitolo 3 Il processo di digestione anaerobica**

La direzione strategica verso cui si muove il sistema di gestione dei rifiuti è il miglioramento alla fonte della qualità delle matrici riutilizzabili, la riduzione della quantità dei rifiuti prodotti e lo sviluppo di più appropriate tecnologie di trattamento, al fine di contenere l'impatto sulla salute umana e sull'ambiente.

Irrinunciabilmente, quindi, la strategia, ormai prassi dovuta per legge, passa per la raccolta differenziata, il riciclaggio e la valorizzazione delle risorse seconde. In questo contesto potrà assumere una funzione sempre più importante il trattamento della frazione organica dei rifiuti mediante digestione anaerobica, che consente di abbinare il recupero di materia al recupero di energia, grazie alla produzione di biocarburanti gassosi.

Anche se le rese in biogas della FORSU, paragonate alle altre matrici utilizzate, non sono particolarmente elevate, il vantaggio del suo utilizzo è rappresentato dalla facile reperibilità; inoltre non vi è competizione commerciale per l'intercettazione della FORSU, che ad oggi rappresenta solo un costo per la collettività ed è fonte di guadagno per l'impianto che la riceve.

Per quanto riguarda la frazione organica da selezione meccanica, la scarsa qualità della matrice rispetto alla FORSU ha creato non pochi problemi di gestione, legati prevalentemente a danni di natura meccanica ai reattori e agli impianti di pretrattamento, alla bassa efficienza di produzione di biogas (dovuta alla sottrazione di volumi utili da parte dei materiali non digeribili e all'inibizione che il materiale in ingresso esercita sulle colonie batteriche del digestore) ed agli elevati costi di gestione. Per questo motivo negli ultimi anni si sta assistendo, soprattutto in Italia, alla progressiva conversione degli impianti di digestione anaerobica inizialmente destinati al trattamento del rifiuto da selezione meccanica, ad impianti per la digestione di matrici di qualità.

L'applicazione della digestione anaerobica al trattamento dei rifiuti consente sia di conseguire un notevole recupero energetico, attraverso l'utilizzo del biogas prodotto, sia di produrre potenzialmente, attraverso il successivo trattamento aerobico del fango digerito, un residuo stabilizzato impiegabile come ammendante organico in agricoltura o per ripristini ambientali.

L'aspetto del recupero energetico è senza dubbio quello più interessante, in quanto il biogas prodotto, costituito per la maggior parte da metano (circa il 50-60%), possiede un elevato potere calorifico (4000-5000 kcal/Nm<sup>3</sup>) e pertanto può essere convenientemente convertito in quasi tutte le forme di energia utili: calore, elettricità e cogenerazione (produzione congiunta di elettricità e calore). Le applicazioni più frequenti prevedono la sua combustione in motori endotermici, che consente la produzione di energia elettrica e termica in quantità

sensibilmente superiore agli autoconsumi dell'impianto, utilizzando apparecchiature dotate di elevata semplicità impiantistica e gestionale. Di recente grande interesse riveste anche la produzione per via biologica di idrogeno, da utilizzare come vettore energetico.

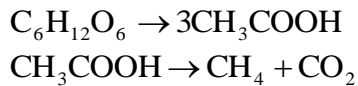
Un altro aspetto di importanza non trascurabile consiste nella possibilità di recuperare materiali riutilizzabili, in particolare metalli (ferrosi e non ferrosi) e frazione combustibile, dalle operazioni preliminari di selezione o da quelle successive di raffinazione.

### 3.1 GENERALITÀ SUL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La degradazione biologica della sostanza organica in condizioni di anaerobiosi (in assenza, cioè, di ossigeno molecolare o legato ad altri elementi quali i nitrati), determina la formazione di diversi prodotti, i più abbondanti dei quali sono i due gas metano ed anidride carbonica.

Essa coinvolge diversi gruppi microbici interagenti tra loro: i batteri idrolitici, i batteri acidificanti (acetogeni ed omoacetogeni) ed, infine, i batteri metanigeni, che occupano quindi solo la posizione finale della catena trofica anaerobica e che producono CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, con prevalenza del gas di interesse energetico, che può rappresentare i 2/3 del biogas prodotto. Il metano, poco solubile in acqua, passa nella fase gassosa, mentre la CO<sub>2</sub> si ripartisce tra fase gassosa e fase liquida.

Un tipico esempio di degradazione anaerobica di un substrato organico puro è rappresentato dalla digestione anaerobica del glucosio. In questo caso si ha un primo passaggio, in cui il glucosio viene convertito ad acido acetico, ed uno successivo, in cui l'acido acetico viene ulteriormente degradato a metano e biossido di carbonio:



Qualora si considerino substrati organici più complessi si possono ottenere ulteriori prodotti del processo degradativo anaerobico, come l'ammoniaca che deriva dalla demolizione delle proteine.

L'attività biologica anaerobica è stata evidenziata in un ampio intervallo di temperatura compreso tra -5 e +70 °C. Esistono, tuttavia, differenti specie di microrganismi classificabili in base all'intervallo termico ottimale di crescita: psicofili (per temperature inferiori a 20 °C), mesofili (per temperature comprese tra 20 °C e 40 °C) e termofili (per temperature superiori a 45 °C).

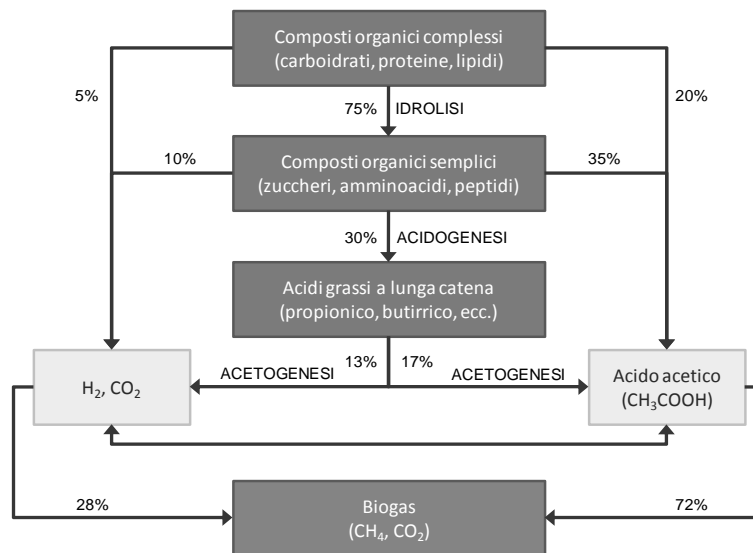
L'industrializzazione biotecnologica di questo processo naturale ha consentito di passare dall'iniziale concetto di stabilizzazione estensiva della sostanza organica in ambienti naturali a veri e propri processi industriali per la produzione di biogas. Ciò a partire da diversi substrati organici, quali acque derivanti dall'industria agro-alimentare, fanghi di supero degli impianti di trattamento acque reflue, deiezioni animali, biomasse di natura agricola, residui organici industriali e la frazione organica di rifiuti urbani.

### 3.1.1 Le fasi del processo

Il meccanismo con cui i batteri eterotrofi attuano la degradazione della sostanza organica generalmente non è di ossidazione diretta, quanto piuttosto di rimozione enzimatica dell'idrogeno contenuto all'interno del composto organico stesso. In funzione dell'accettore finale di idrogeno, i processi di degradazione biologica possono essere classificati in:

- aerobici, se l'accettore finale è ossigeno disciolto;
- anossici, se l'accettore finale è ossigeno legato a specie chimiche (ad esempio lo ione nitrato  $\text{NO}_3^-$ );
- anaerobici, se l'accettore finale è la stessa sostanza organica.

In particolare, la degradazione anaerobica di un substrato si articola in una serie di reazioni biochimiche operate da diversi ceppi batterici. La complessità del sistema anaerobico scaturisce dal fatto che alcune famiglie di microrganismi sono in grado di realizzare solo ed esclusivamente determinati passaggi della biodegradazione. Nei processi anaerobici la fase metabolica di produzione di energia (catabolismo) è nettamente prevalente rispetto a quella di sintesi cellulare (anabolismo). Poiché i prodotti del catabolismo di ciascuno stadio rappresentano il substrato dello stadio successivo, è sufficiente l'interruzione di uno dei passaggi per provocare il blocco dell'intero processo. La digestione anaerobica della materia organica è un processo complesso, che coinvolge numerosi ceppi batterici che vivono in associazione sintropica, e consta di diverse reazioni simultanee, catalizzate dai microrganismi, nelle quali i composti passano attraverso differenti stati di ossidazione fino ad essere convertiti in metano ed anidride carbonica (Mata-Alvarez, 2003-Figura 3.1):



**Figura 3.1** Rappresentazione schematica del processo di digestione anaerobica (adattato da Spece, 1996)

- idrolisi dei composti organici complessi costituenti il substrato (carboidrati, proteine, grassi);
- acidogenesi (fermentazione acidogenica) dei composti organici idrolizzati (zuccheri, amminoacidi, peptici) con formazione di acidi grassi volatili tra cui

l'acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), l'acido propionico ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ), l'acido butirrico ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ), ecc.;

- acetogenesi, con trasformazione in acido acetico di tutti gli acidi volatili prodotti nella fase precedente ad opera dei batteri acetogeni e dei microrganismi OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*);
- metanogenesi, con produzione di biogas (metano, anidride carbonica e altri gas in tracce).

I batteri idrolitici, responsabili della prima fase di degradazione, producono enzimi extracellulari che favoriscono la trasformazione delle macromolecole complesse in composti a struttura più semplice, quali amminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi in forma solubile (Figura 3.2).

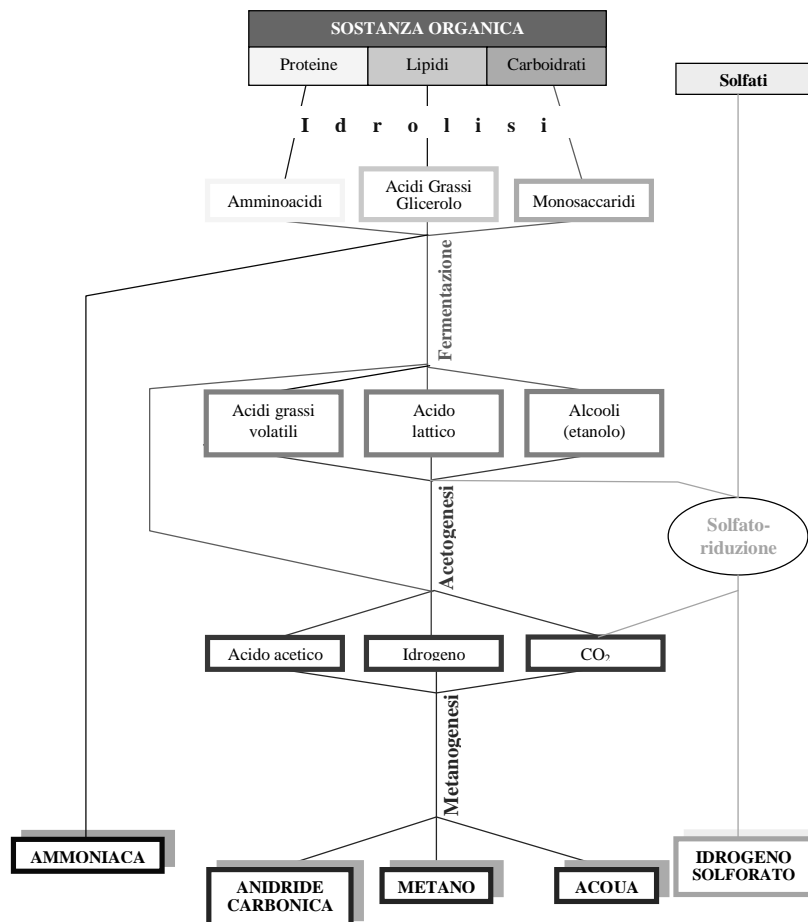


Figura 3.2 Diagramma complesso delle diverse fasi coinvolte nel processo di digestione anaerobica (Gujer e Zehnder, 1983 modificato).

In particolare, i microrganismi idrolizzanti possono colonizzare il materiale particolato e degradarlo (Vavilin *et al.*, 1996), oppure produrre enzimi extracellulari in grado di scindere le molecole organiche complesse (Sanders *et al.*, 1999) in oligomeri e monomeri che sono quindi resi disponibili per il trasporto all'interno delle cellule di microrganismi acidogeni fermentanti. Questi operano generalmente l'ossidazione dei substrati organici semplici a piruvato, che viene poi trasformato in acidi grassi volatili, alcoli e chetoni che rappresentano i substrati di partenza per la successiva fase acetogenica. Il processo idrolitico può

essere inibito dall'accumulo di aminoacidi e zuccheri (Sanders *et al.*, 1999) a causa dell'interferenza nella produzione ed attività degli enzimi idrolitici.

La fase idrolitica può incidere notevolmente sull'andamento del processo complessivo di digestione anaerobica, poiché di fatto regola a monte i tempi dell'intero processo; tale aspetto è tanto più rilevante quanto più articolata è la struttura del substrato da degradare. In generale il processo idrolitico non implica la crescita dei microrganismi (Sanders *et al.*, 1999).

L'acidogenesi avviene ad opera di microrganismi acido-produttori che decompongono gli zuccheri, gli amminoacidi ed i peptidi in alcoli, acidi volatili, ammoniaci, anidride carbonica ed idrogeno. La produzione di acidi provoca un abbassamento del pH, che deve essere costantemente monitorato per evitare l'inibizione dell'attività batterica dei microrganismi responsabili delle fasi successive di digestione.

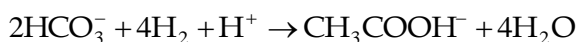
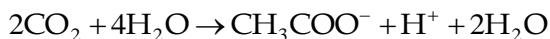
A partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi ed acidificazione (acidi volatili, essenzialmente propionato e butirrico, ma anche alcoli) i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>. Angelidaki *et al.*, nel 1998, hanno riportato due differenti meccanismi di produzione, a seconda che la degradazione avvenga a partire da acidi grassi a catena lunga (LCFA, *long chain fatty acids*) o a catena corta (SCFA, *short chain fatty acids*, o VFA, *volatile fatty acids*). In generale, si definiscono acidi grassi a catena lunga quelli con più di 5 atomi di carbonio.

L'acetogenesi si attua principalmente attraverso due schemi:

- metabolismo ossidativo dei prodotti organici dell'idrolisi;
- respirazione del bicarbonato.

Il primo meccanismo è svolto da batteri che necessitano a loro volta della presenza di altri microrganismi in grado di ossidare l'idrogeno molecolare; ciò deriva dal fatto che l'ossidazione dei prodotti organici dell'idrolisi è favorita in termini termodinamici solo in presenza di reazioni che utilizzino H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> per produrre metano. Per questo motivo, la pressione parziale di idrogeno all'interno del reattore può condizionare significativamente l'andamento della digestione: valori elevati di pressione determinano la produzione di acido propionico e di acido butirrico a scapito dell'acido acetico, riducendo conseguentemente la produzione di metano.

La formazione di acido acetico attraverso respirazione dei bicarbonati è operata da batteri autotrofi che consumano CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> secondo le due seguenti reazioni:



Il consumo di idrogeno determina il calo della pressione parziale del gas, favorendo la produzione di acido acetico secondo il metabolismo ossidativo dei prodotti dell'idrolisi.

La produzione di CH<sub>4</sub> rappresenta la conclusione della catena trofica anaerobica. Il metano infatti è l'unico composto non reattivo nell'intero processo di digestione anaerobica e può, pertanto, essere considerato il prodotto finale dell'intero processo. La produzione del metano può avvenire essenzialmente attraverso due differenti vie di reazioni: una via prevede la metanogenesi ad opera dei batteri idrogenotrofi, che operano l'ossidazione anaerobica

dell'idrogeno, mentre la seconda via, la cosiddetta via acetoclastica, prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano e biossido di carbonio (Figura 3.2), operata da microrganismi acetotrofi (Tabella 3.1). La maggior parte della produzione di metano avviene attraverso questo secondo meccanismo.

<b>Microrganismo</b>	<b>Substrato utilizzato</b>
<i>Methanosarcina barkeri</i>	Acetato, metanolo, ammine metilate, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
<i>Methanosarcina ceppo TM-1</i>	Acetato, metanolo, ammine metilate
<i>Methanococcus mazei</i>	Acetato, metanolo, ammine metilate
<i>Methanotrix soehngenii</i>	Acetato

**Tabella 3.1** Microrganismi acetotrofi isolati in coltura pura (Vallini et al., 1987).

In Tabella 3.2 è riportata la successione delle fasi della digestione anaerobica, con specifica dei principali ceppi batterici coinvolti.

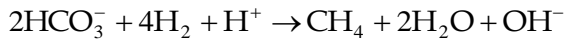
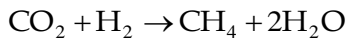
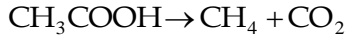
<b>Microrganismo</b>	<b>Fase</b>
<i>Batteroidi, Clostridium, Ruminococcus, Anaerovibrio, Butyovibrio, Bacillus</i>	Idrolisi
<i>Selomomas, Clostridium, Ruminococcus, Desulfovibrio, Syntrophomonas, Syntrophobacter</i>	Acidogenesi
<i>Eunacterium, Acetogenium, Clostridium</i>	Acetogenesi
<i>Methanosarcina, Methanotrix, Mathanobacterium, Matanococcus</i>	Metanogenesi

**Tabella 3.2** Microrganismi coinvolti nelle diverse fasi della digestione anaerobica (APAT, 2005)

Con la loro attività i due ceppi di batteri metanigeni svolgono due importanti funzioni nell'ambito della catena trofica anaerobica: da un lato degradano l'acido acetico e quello formico a CH<sub>4</sub> eliminando gli acidi dal mezzo ed impedendo quindi l'inibizione dei fenomeni di degradazione di substrati organici per eccesso di acidità, e dall'altra mantengono la concentrazione di H<sub>2</sub> a livelli tali da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed H<sub>2</sub>. Infatti, se la via idrogenotrofa è rallentata si osserva un accumulo di H<sub>2</sub> nel mezzo che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può subire fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico.

Il più importante dei fattori che controllano la possibilità di utilizzo dell'acetato da parte dei batteri metanigeni è rappresentato dalla forma chimica con cui tale substrato è presente nel mezzo. In particolare si ha che, se presente in forma indissociata (CH<sub>3</sub>COOH), l'acido acetico può attraversare la membrana batterica e risultare quindi direttamente utilizzabile (questo fenomeno è favorito in un intervallo di pH piuttosto ristretto, generalmente compreso tra 6 ed 8). A più elevati valori di pH, l'acido acetico è presente per lo più nella forma dissociata (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>): ne deriva che la concentrazione della forma indissociata nel mezzo non è sufficiente a garantire un gradiente di concentrazione tale da consentire il trasporto trans-membrana del metabolita garantendo la possibilità di utilizzo dello stesso da parte dei microrganismi. Nel caso di ambienti caratterizzati da pH relativamente bassi (inferiori a 5) si ha un'elevata concentrazione di acido indissociato che attraversa la membrana cellulare e la concentrazione dell'acido acetico può risultare superiore alle capacità di metabolizzazione cellulare, con conseguente inibizione da eccesso di substrato.

Le reazioni attraverso cui si produce metano sono:



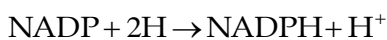
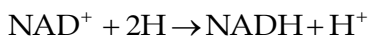
In condizioni standard (0°C e 1 atm), la produzione teorica di metano per unità di massa di COD degradato è pari a 0,35 lCH<sub>4</sub>/g<sub>COD</sub> (Tchobanoglous *et al.*, 2003); in condizioni diverse dalle condizioni standard, la produzione di metano può essere calcolata considerando la legge universale dei gas per determinare il volume di una mole di metano alla temperatura in questione.

Nello studio del processo di digestione anaerobica è indispensabile tenere conto anche della presenza di altri ceppi batterici quali i solfato e nitrato riduttori. I primi riducono i solfati eventualmente presenti ad H<sub>2</sub>S ossidando gli acidi grassi a CO<sub>2</sub> o l'idrogeno a ione H<sup>+</sup>; i secondi riducono i nitrati ad N<sub>2</sub> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Tiedje, 1988). Entrambi questi gruppi operano in competizione con i processi di metanogenesi e comportano quindi una certa riduzione del potenziale di produzione del biogas. Tale riduzione è generalmente trascurabile, a meno di substrati particolarmente ricchi di questi composti. L'idrogeno solforato in forma indissociata, per contro, esplica un'azione inibente nei confronti dei metanigeni a concentrazioni molarali dell'ordine di 0,002-0,003 (Speece, 1996)

### 3.1.2 Biochimica del processo

La degradazione di substrati organici ha il duplice fine di ricavare l'energia necessaria per il metabolismo batterico (catabolismo) sotto forma di energia chimica di ossidazione e, in misura minore, di sintetizzare nuove cellule (anabolismo).

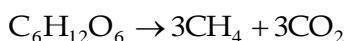
Nel metabolismo anaerobico la degradazione della sostanza organica è catalizzata da enzimi ed avviene grazie all'intervento di coenzimi come NAD<sup>+</sup> (nicotinamide adenina di nucleotide in forma ossidata) ed NADP<sup>+</sup> (nicotinamide adenina dinucleotide fosfato in forma ossidata) (Stafford *et al.*, 1980):



L'accettore finale dell'H<sub>2</sub> non è però il coenzima, che viene riossidato e quindi rigenerato, ma, attraverso altre reazioni di ossidoriduzione, l'ossigeno, il carbonio, l'azoto o lo zolfo legati originariamente alla sostanza organica. Il passaggio attraverso queste reazioni fornisce l'energia immagazzinata attraverso una conversione in energia chimica, sotto forma di adenosina tri-fosfato (ATP).

Le diverse vie di degradazione di proteine, acidi grassi e zuccheri sono di seguito illustrate attraverso diversi esempi.

Per uno zucchero come il glucosio si assume la trasformazione dapprima in acido acetico, ad opera di microrganismi acetogeni, e quindi in CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. La reazione globale è:

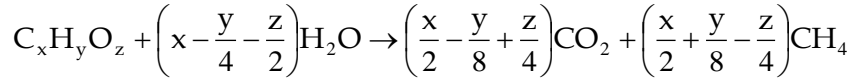




Nel caso di proteine, come ad esempio la cisteina, si ha:

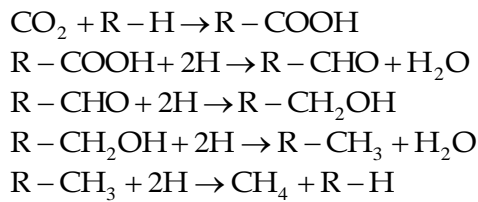


Mentre l'equazione complessiva di degradazione di un acido grasso è data da:

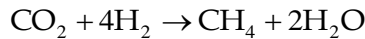


Per quanto concerne invece la formazione del metano si hanno due possibili meccanismi alternativi.

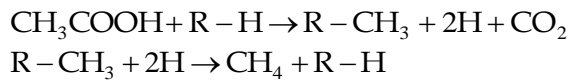
Nel caso in cui il  $\text{CH}_4$  si formi in seguito alla riduzione del carbonio della  $\text{CO}_2$ , le reazioni di trasformazione sono:



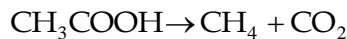
La reazione complessiva è, pertanto:



Nel caso invece di formazione di metano a spese del gruppo metilico presente in substrati organici a basso peso molecolare (acido acetico), si assiste ad una reazione di trans-metilazione:



Globalmente:



La crescita dei microrganismi sull'acetato è lenta dal momento che l'energia disponibile è bassa se confrontata con quella ottenibile da altri substrati di partenza.

I microorganismi archaea metanigeni, che riducono composti ad un atomo di carbonio ( $\text{CO}_2$ , formato e  $\text{CO}$ ), acido acetico e alcuni composti metilati (metanolo, metilmercaptano e ammine metilate) a metano, da un punto di vista filogenetico vengono suddivisi in cinque ordini: *Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanosarcinales*, *Methanopyrales* e *Methanomicrobiales* (Boone *et al.*, 1993; Lange e Ahring, 2001). Per quanto riguarda la morfologia, i metanigeni presentano un'ampia varietà di forme e dimensioni: bastoncini, cocci (regolari e non), spirilli, sarcine e altre morfologie meno comuni come quella appiattita di *Methanoplanus limicola* (Oremland, 1988); inoltre possono essere mobili e non mobili, evidenziare colorazione Gram positiva o negativa e un'ampia variabilità

nella composizione della parete cellulare, pur essendo questa sempre caratterizzata dalla mancanza di peptidoglicano (Kandler e König, 1993).

Il tipo più diffuso di metanogenesi usa CO<sub>2</sub> come accettore di elettroni e H<sub>2</sub> come donatore, erroneamente ritenuti in passato substrati comuni a tutti i metanigeni (Bryant, 1979; Oremland, 1988). Molte sono infatti le specie di metanigeni che, come *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *Methanobacterium bryantii* e *Methanobrevibacter arboriphilus*, sono in grado di crescere solo su H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> attuando un metabolismo autotrofico (Oremland, 1988). Fra gli altri accettori di elettroni metanogenici, il formato viene usato da circa metà delle specie metanogeniche note e la sua riduzione fornisce quasi la stessa quantità di energia rilasciata dalla riduzione dell'anidride carbonica (-127 kJ/mol la prima, -139 kJ/mol la seconda) (Zehnder *et al.*, 1982; Kiene *et al.*, 1986).

Anche la crescita su acido acetico è molto diffusa: si stima che tale composto rappresenti il precursore di circa il 70% del metano prodotto dalla digestione anaerobica di fanghi e in sedimenti di laghi (Jeris e McCarty, 1965; Cappenberg, 1974).

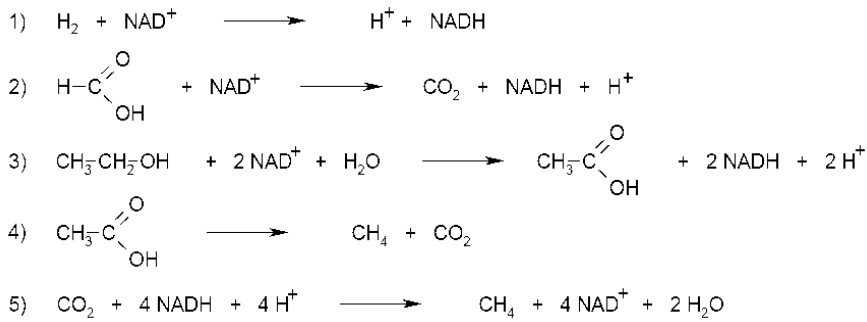
Alcune specie metanigene, tra cui *Methanobrevibacter smithii*, *Methanococcus marisnigri* e *Methanohalobium magnum*, sono inoltre dette metilotrofe in quanto crescono solo su alcuni composti metilati come metanolo, ammine metilate o dimetilsolfuro (Archer *et al.*, 1990).

Dal punto di vista del donatore di elettroni utilizzato, diversi gruppi di metanigeni acetotrofi e metilotrofi sono incapaci di utilizzare l'idrogeno molecolare (Oremland, 1988); in questi casi alcune molecole di substrato vengono utilizzate come donatori di elettroni e sono ossidate a CO<sub>2</sub>, mentre altre vengono ridotte a metano (Brock *et al.*, 1995).

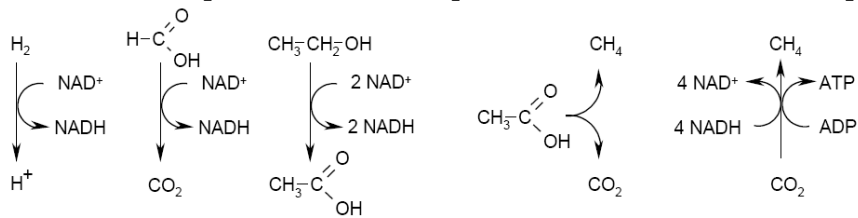
Nonostante i diversi percorsi metabolici, tutti i microorganismi metanigeni necessitano di alcuni fattori di crescita, come il coenzima M (indispensabile per l'ultimo step della sintesi del metano, che alcuni metanogeni non sono in grado di sintetizzare), acidi grassi (acido acetico, 2-metilacido butirrico) e vitamine (Bryant *et al.*, 1971) e di elementi in tracce (cobalto, ferro, molibdeno, nichel, magnesio e potassio). Dal punto di vista delle condizioni ambientali sono necessari un potenziale redox inferiore a -400 mV e un pH compreso tra 6 e 8 (Oremland, 1988).

Accettori di elettroni alternativi possono inoltre inibire l'attività metanigenica; ad esempio in presenza di ioni nitrato e solfato il flusso di elettroni a partire dai substrati metanogenici può essere convogliato da batteri denitrificanti e solfato-riduttori, termodinamicamente più efficienti dei metanogeni, verso la riduzione dei suddetti ioni (Oremland, 1988).

La biochimica della metanogenesi non è tuttavia ancora del tutto chiarita, nonostante studi compiuti negli ultimi anni utilizzando molecole marcate con carbonio radioattivo <sup>14</sup>C abbiano dimostrato che le reazioni principali sono le seguenti:



Lo schema riassuntivo per le reazioni compiute dai metanobatteri è dunque:

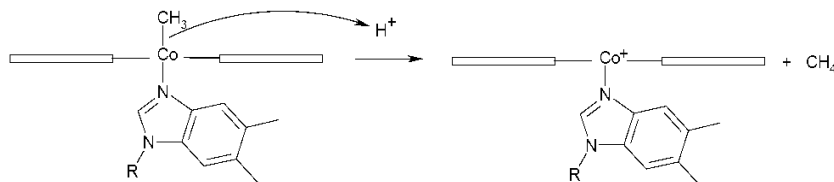


Sembra che le prime due reazioni siano mediate da un coenzima di ossidoriduzione denominato F420 di basso peso molecolare e struttura non determinata.

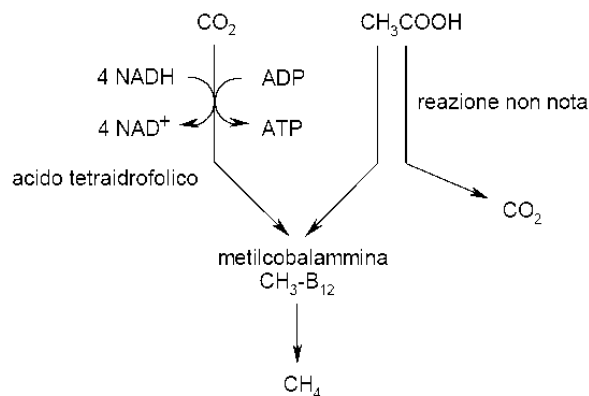
La terza reazione è l'ossidazione dell'etanolo ad acido acetico ed è uguale a quella operata dai batteri acetogenici.

La quarta e la quinta reazione sono quelle che producono direttamente metano.

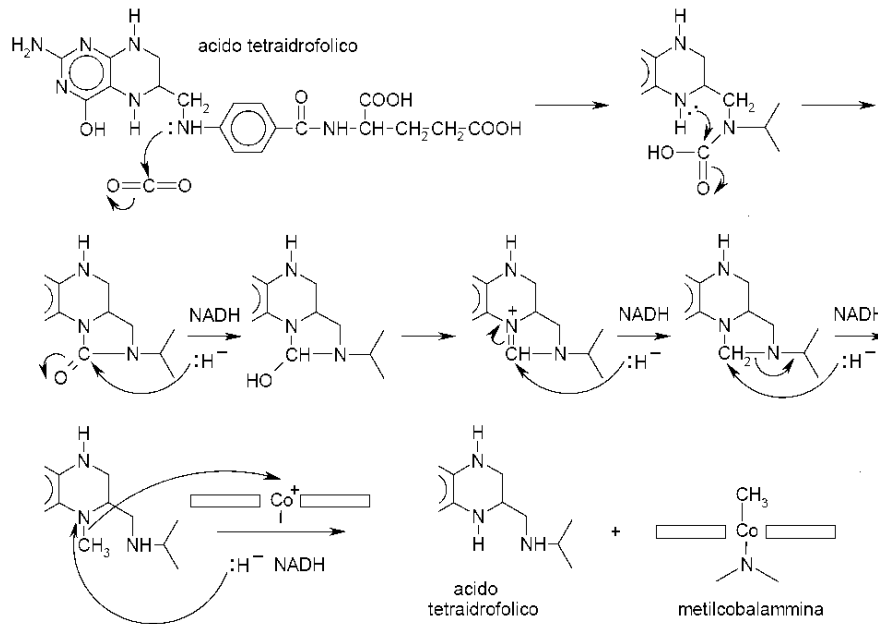
La reazione di trasferimento del metile all'H<sup>+</sup> con formazione di metano può essere schematizzata per semplicità come segue (anche se avviene attraverso la metilazione di un coenzima intermedio detto coenzima M):



La via di produzione di metano a partire da CO<sub>2</sub> e acido acetico può essere così schematizzata:



La sequenza di reazioni di riduzione della CO<sub>2</sub> sull'acido tetraidrofolico è la seguente:



Questa è la sola reazione dalla quale i metanobatteri ricavano l'energia che usano per il loro anabolismo, ma per ogni molecola di CO<sub>2</sub> ridotta a metano si ha la produzione di una sola molecola di ATP.

Una quantità così bassa di energia consente ai metanobatteri solo una crescita molto lenta, quindi il tempo necessario perchè la loro popolazione raddoppi è di alcuni giorni, mentre per i batteri aerobi è di alcune ore. La CO<sub>2</sub> è l'accettore finale di elettroni nella respirazione anaerobica dei metano-batteri; la sua riduzione a metano permette di smaltire tutto il NADH, cioè tutti gli equivalenti riducenti che si sono accumulati nel digestore anaerobico per l'ossidazione delle molecole organiche.

Queste ossidazioni sono operate non solo dai metanobatteri, ma anche dai batteri idrolitici e da quelli acetogenici che hanno trasferito i loro equivalenti riducenti fino ai metanobatteri sotto forma di etanolo, H<sub>2</sub> e acido formico.

### 3.1.3 Processi fermentativi per la produzione di idrogeno

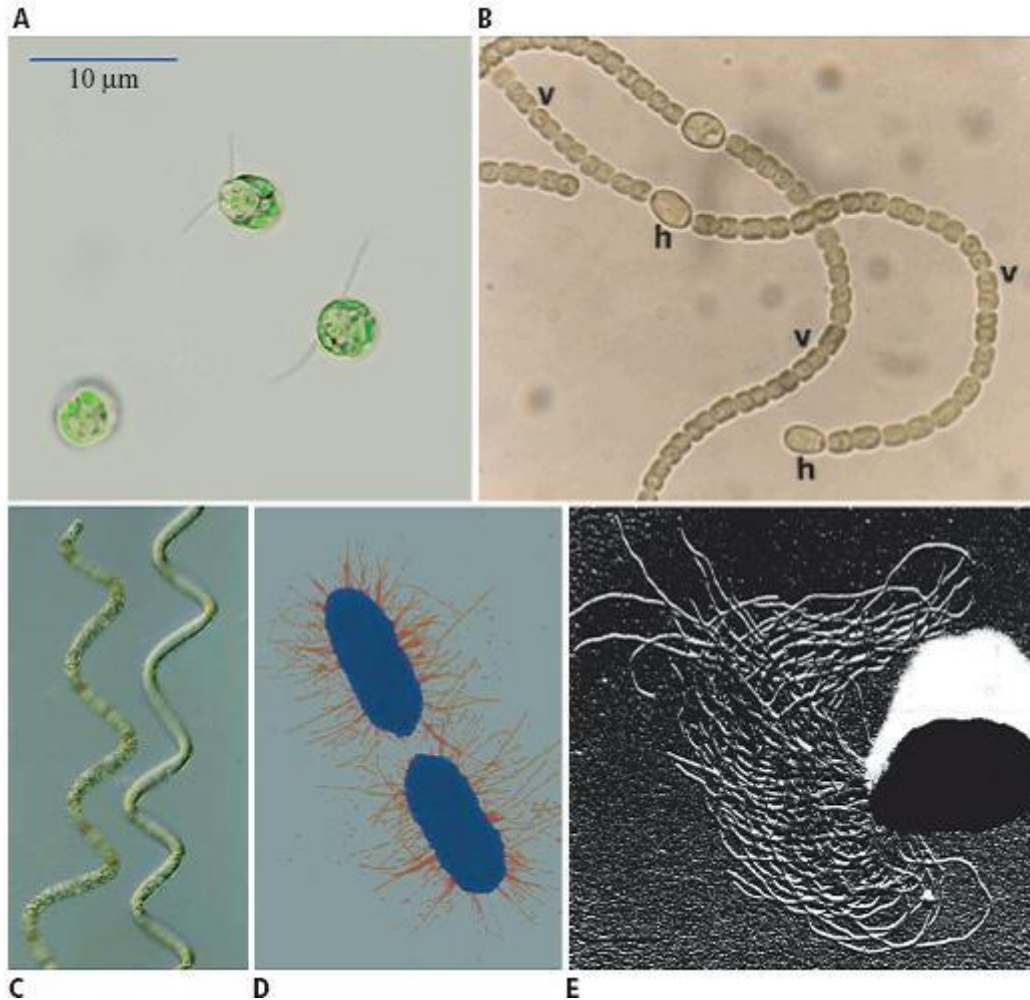
La produzione biologica di idrogeno (bioidrogeno) consiste nella conversione microbiologica di acqua, luce solare e/o substrati organici in idrogeno combustibile, mediante l'azione degli enzimi idrogenasi (*Hasi*) o nitrogenasi (*Nasi*).

La produzione biologica di H<sub>2</sub> può essere fotobiologica, grazie al metabolismo di alghe verdi, batteri fotosintetici o cianobatteri, oppure può avvenire tramite fermentazione in assenza di luce, ad opera di batteri eterotrofi.

Alghe verdi e cianobatteri, precedentemente noti come alghe verdi-azzurre, sono microscopici organismi che galleggiano nell'acqua e che effettuano lo stesso tipo di fotosintesi delle piante, in cui l'acqua viene scissa dalla luce del sole in O<sub>2</sub> e in un forte agente riducente, di solito la ferredoxina, normalmente usato per ridurre

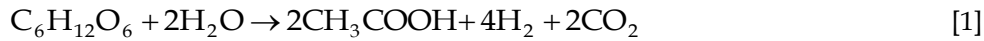
il CO<sub>2</sub> in carboidrati (zuccheri). Tuttavia, in determinate condizioni, alcune microalghe producono H<sub>2</sub> in seguito alla completa dissociazione dell'acqua, un processo detto "biofotolisi".

I batteri fotosintetici, utilizzando l'energia luminosa, riescono a convertire in modo quantitativo gli acidi organici e altri substrati organici in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, nel corso di una fotofermentazione mediata dalla nitrogenasi. Al contrario, i batteri che effettuano fermentazione in assenza di luce (Figura 3.3- D-E) trasformano zuccheri, amidi e altri carboidrati e substrati organici facilmente fermentabili in H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, unitamente ad acidi organici, alcoli e altri sottoprodotti.



**Figura 3.3** Fotografie al microscopio di colture di microrganismi produttori di idrogeno: A-Alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* (dimensioni cellulari indicate); B-ciano batterio eterocistico *Nostoc punctiforme* ATCC 73102, con cellule vegetative (v) ed eterocisti (h) (lunghezza delle eterocisti 10 mm circa); C- cianobatterio non eterocistico *Spirulina (Arthrospira) platensis* (spessore del filamento 10 mm circa); D- batterio facoltativo *Escherichia coli* (dimensioni cellulari 2 mm circa); E- batterio fermentativo termofilo *Pyrococcus furiosus* (dimensioni 2 mm circa)(Enciclopedia degli Idrocarburi-Volume III/Nuovi Sviluppi: Energia, Trasporti, Sostenibilità).

Attualmente il rendimento in H<sub>2</sub> a partire da carboidrati nelle fermentazioni anaerobiche in assenza di luce è al massimo un terzo (reazione [1]) del limite teorico termodinamico (e stechiometrico) di 12 moli di H<sub>2</sub> per mole di glucosio (reazione [2]):



Questo rendimento potrebbe teoricamente essere raddoppiato separando la crescita dal metabolismo e ulteriormente incrementato mediante un processo, per ora solo ipotetico, assistito dalla respirazione.

#### Fermentazioni in assenza di luce: fattori di controllo nella produzione di H<sub>2</sub>.

Interesse crescente è stato recentemente espresso nella produzione biologica di idrogeno da biomasse o rifiuti organici attraverso fermentazione (Ting e Lee, 2007; Nielsen *et al.*, 2001). La produzione di idrogeno per via fermentativa ha diversi vantaggi (Debrabata *et al.*, 2001; Meng *et al.*, 2006):

- i batteri fermentativi hanno tassi di produzione di idrogeno molto elevati;
- possono produrre idrogeno continuamente a prescindere dalla presenza di luce solare a partire da substrati organici;
- hanno tassi di crescita buoni per rifornire di nuovi microrganismi il sistema di produzione.

Sembra quindi che la produzione di idrogeno per via fermentativa sia molto più vantaggiosa della produzione per via fotochimica (Vijayaraghavan *et al.*, 2004). Tuttavia, mentre la sintesi per fotolisi produce idrogeno puro, il processo di fermentazione produce una miscela di biogas contenente principalmente H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> ma anche minori quantità di metano (CH<sub>4</sub>), monossido di carbonio (CO) ed idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S) (Alibardi e Cossu, 2006).

Il processo di produzione biologica di H<sub>2</sub> che avviene senza la dipendenza dalla luce e in condizioni anaerobiche prende il nome di “*dark fermentation*”. Questo segue la maggior parte delle fasi degradative della digestione anaerobica.

Nella fase acidogenica del processo di digestione anaerobica, anche chiamata fase di fermentazione, e nella fase acetogenica vi è infatti la produzione di idrogeno in fase gassosa.

In un processo di digestione anaerobica classico però, l'idrogeno può essere consumato da ceppi batterici metanigeni (idrogenofili) che lo convertono a metano consumando anidride carbonica. Nel processo di *dark fermentation* per la produzione biologica di Idrogeno invece, proprio la fase fermentativa e la fase acetogenica sono i processi che devono essere massimizzati e mantenuti in condizioni stabili per poter ricavare il massimo quantitativo di idrogeno potenzialmente producibile.

I processi di digestione anaerobica e di *dark fermentation* condividono infatti molte caratteristiche, nell'eccezione però che per massimizzare la produzione di idrogeno si deve verificare un'inibizione della fase metanigena (Hawkes *et al.*, 2002).

Per l'inibizione si sfruttano alcune caratteristiche proprie dei batteri fermentativi e dei batteri metanigeni. Ad esempio, la capacità di produrre spore da parte di batteri fermentativi può essere sfruttata per l'inibizione dell'attività metanigena, che generalmente si ottiene sottoponendo la biomassa a shock termico nei tempi e alle temperature più efficaci a seconda del consorzio batterico. A differenza dei batteri idrogeno-produttori, che come anticipato sono capaci di formare spore, i batteri metanigeni non sopportano lo stress termico indotto e pertanto vengono inattivati o muoiono. (Noike *et al.*, 2002).

Un altro metodo di inibizione dell'attività metanigena consiste nel mantenere il pH a valori compresi tra 4,5 e 6,0 (Kim *et al.*, 2004). Questo range di pH non rappresenta una condizione ottimale per i batteri metanigeni che si trovano quindi inibiti nella loro azione di consumo dell'idrogeno prodotto. L'ulteriore possibilità per la loro inibizione consiste nell'operare con bassi tempi di ritenzione idraulica (HRT) nei reattori di fermentazione. Dal momento che la velocità di riproduzione dei metanigeni è molto più lenta rispetto a quella dei batteri fermentativi, si verifica una cortocircuitazione dei primi, che rimanendo all'interno del reattore per un tempo troppo breve non hanno modo di riprodursi e realizzare condizioni stabili di consumo dell'idrogeno prodotto.

I microrganismi che presentano maggiori produzioni di idrogeno appartengono alle specie di *Enterobacter*, *Bacillus* e, in particolare, *Clostridium*. Il genere non è appartenente ad alcuna famiglia, ma includibile in un eterogeneo raggruppamento di "bacilli gram-positivi sporigeni", che precedentemente veniva incluso nella famiglia delle *Bacillaceae*, ora abolita. Tali bacilli sono sporigeni, anaerobi obbligati (ma con larga variabilità di tolleranza all'ossigeno), generalmente mobili per flagelli. Caratteristica di questo genere è la formazione di endospore ovoidali o sferiche che possono deformare o meno il corpo bacillare e che, a seconda della loro posizione, permettono di suddividere i microrganismi del genere *Clostridium* in due gruppi: gruppo I (spora in posizione centrale o paracentrale; i bacilli con spora in questa posizione vengono denominati genericamente clostridi) e gruppo II (spora in posizione terminale o subterminale; i bacilli con spora in questa posizione vengono genericamente denominati plettridi, in quanto la loro forma ricorda quella di un plettro). È da notare, tuttavia, che la distinzione non è netta in quanto diversi ceppi di una stessa specie possono presentare la spora in posizione notevolmente variabile (Johnson, 2009).

Stechiometricamente la conversione di una mole di glucosio in acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) produrrebbe 4 moli di idrogeno mentre la conversione in acido butirrico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) solo a 2. Da letteratura i migliori risultati ottenuti si aggirano intorno a 2 - 2,4 mol  $\text{H}_2$ /mol glucosio (Levin *et al.*, 2004; Morimoto *et al.*, 2004). Anche Thauer *et al.* (1977) fecero notare che la conversione del glucosio a  $\text{H}_2$  da parte di batteri anaerobi teoricamente poteva produrre al massimo quattro moli di  $\text{H}_2$  (delle 12 moli possibili), limite che qui viene chiamato "limite di Thauer". Gli autori notarono anche che nei processi reali la resa attesa era, in pratica, pari a solo circa 2-3 moli di  $\text{H}_2$  per mole di glucosio. Quindi, solo il 20-25% circa dell'energia presente nel glucosio era recuperabile sotto forma di  $\text{H}_2$ , mentre il resto era convertito in acetato, altri acidi organici, alcoli e sottoprodotti simili.

Il limite di Thauer è dovuto alla termodinamica intrinseca del processo: una resa di quattro moli di  $\text{H}_2$  e due moli di acetato da una molecola di glucosio fornisce il più alto cambio di energia libera di Gibbs (una misura del lavoro disponibile), circa -215 kJ/mole (a 25 °C e 1 bar di  $\text{H}_2$ ). Questa energia può essere catturata dai batteri durante la formazione di quattro moli di ATP per mole di glucosio. L'ATP viene poi usato nel metabolismo anabolico (biosintesi). Comunque, se il substrato (glucosio) non è limitante, i batteri preferiscono incrementare l'efficienza, per cui durante le fermentazioni anaerobiche solitamente si formano metaboliti diversi da acetato e  $\text{H}_2$  quali butirrato, propionato, lattato, etanolo, ecc., spesso in quantità maggiori rispetto a quelle di acetato. Ciò permette una crescita più

rapida, ma riduce anche la biosintesi di ATP e le rese di H<sub>2</sub>. Il limite di Thauer di quattro moli di H<sub>2</sub> e due moli di acetato per mole di glucosio solitamente si osserva solo con i batteri termofili oltre 75 °C, dove la produzione di H<sub>2</sub> è favorita da un grande fattore entropico.

La differenza tra la produzione prevista stechiometricamente e quella effettiva sta quindi nella proporzione con cui vengono prodotti acido butirrico, acido acetico e altri acidi volatili come il propionico, valerico, caproico, eptanoico, lattico (Fang *et al.*, 2002).

I processi fermentativi per la produzione di idrogeno attuati da diverse specie di *Clostridium* (*Clostridium acetonbutylicum*, *Clostridium thermocellum*) hanno diversi aspetti comuni tra loro. Secondo la letteratura (Vazquez *et al.*, 2009) due fasi principali possono essere distinte nel processo di fermentazione: la fase acidogena e la fase di produzione di solventi (solventogena) (Figura 3.4).

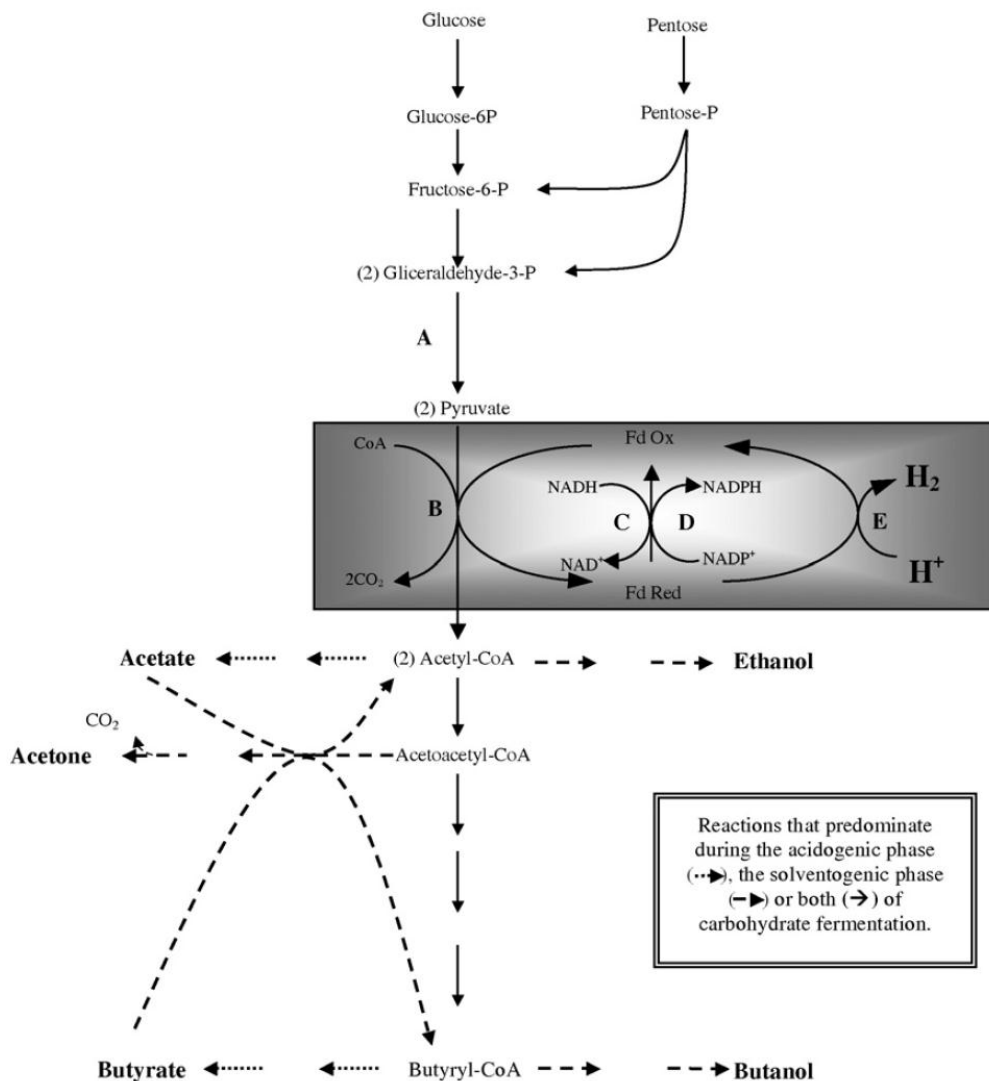


Figura 3.4 Principali percorsi metabolici utilizzati dalla specie *Clostridia* per la conversione di carboidrati in H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, VFAs e solventi (Valdez-Vazquez *et al.*, 2009)



In particolare il piruvato prodotto dalla fermentazione di zuccheri è metabolizzato in presenza della proteina ferredoxina ossidoriduttase e coenzima A (CoA) per formare acetyl-CoA, ferredoxina ridotta e CO<sub>2</sub>. Tramite un sistema di fosforilazione l'acetyl-CoA può essere fosforilato per generare acetato, butirrato e ATP. Quando gli acidi organici sono prodotti, la ferredoxina ridotta è in grado di trasferire elettroni all'enzima idrogenase, che consente l'utilizzo di protoni come accettori finali di elettroni. In questo modo la ferredoxina è nuovamente ossidata e H<sub>2</sub> molecolare viene liberato dalla cellula batterica. Appare chiaro che la riduzione dei protoni (l'evoluzione della produzione di H<sub>2</sub>) è essenziale per la distruzione del piruvato per via fermentativa e nello smaltimento dell'eccesso di elettroni prodotti.

Un aumento della pressione parziale dell'H<sub>2</sub> nell'ambiente cellulare può inibire la produzione stessa del gas a causa della conservazione della legge del bilancio di massa; in queste condizioni la cellula è costretta a trasferire gli elettroni verso il NADH, la ferredoxina ossidoriduttase a ridurre l'acetyl-CoA e il Butyryl-CoA, in etanolo e butanolo, rispettivamente (Doremus *et al.*, 1985).

La produzione di solventi implica un cambiamento nella metabolizzazione della sostanza carboniosa da parte dei microrganismi: si ha, infatti, uno shift metabolico dalla produzione acida alla produzione di solventi (Figura 3.4). Poiché la produzione di solventi comporta ambiente riducente, la ferredoxina non è più in grado di trasferire elettroni all'idrogenase per la produzione di H<sub>2</sub>. Per questa ragione, è necessario evitare che si abbia uno shift metabolico dalla fermentazione acidogenica a quella solventigenica.

I processi biologici di produzione dell'idrogeno sono fondamentalmente dipendenti dalla presenza dell'enzima idrogenase che catalizza la semplice reazione reversibile  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ . L'enzima svolge la funzione di ossidare H<sub>2</sub> a protoni ed elettroni oppure ridurre protoni e rilasciare idrogeno molecolare, processo fondamentale della fermentazione del piruvato a cui è legata la produzione dell'idrogeno molecolare.

La caratteristica comune di tutte le idrogenasi studiate finora è di essere proteine Fe-S, in cui gli atomi di Fe sono organizzati in gruppi [Fe-S] (Adams, 1990). Esse differiscono, tuttavia, per quanto riguarda:

- il peso molecolare;
- la localizzazione cellulare;
- la composizione delle sub unità;
- la specificità dei trasportatori di elettroni;
- il contenuto di altri metalli e cofattori;
- la sensibilità all'inattivazione da O<sub>2</sub>;
- il tasso di produzione di H<sub>2</sub> e l'affinità per l'H<sub>2</sub>;
- il ruolo fisiologico.

Come già detto molti microrganismi possiedono questo enzima; considerando sia i metalli presenti nei loro siti attivi, sia le relazioni evolutive e genetiche, le idrogenasi vengono classificate in due gruppi principali: le nichel-ferro [Ni-Fe] idrogenasi e ferro [Fe-Fe] idrogenasi, a seconda del metallo presente nel centro catalitico (Frey, 2002, Vignais *et al.*, 2001). Questi enzimi presentano delle differenze sostanziali in termini dell'attività specifica da essi svolta nei processi metabolici, per via della conformazione strutturale dei siti attivi (Fauque *et al.*, 1988).

Molti fattori ambientali possono influenzare l'attività dell'enzima idrogenase nell'evoluzione della produzione di H<sub>2</sub>; inoltre, in molti sistemi microbiologici, la presenza potenziale di questi enzimi sorpassa di molto l'ammontare dell'idrogeno prodotto, facendo presagire che altri fattori metabolici limitino il processo. Studi condotti negli anni ottanta hanno dimostrato che fattori come il pH e la temperatura hanno un'influenza diretta sull'attività dell'enzima. In particolare Andersch *et al.* nel 1983 hanno dimostrato che l'attività dell'idrogenase a pH 5,8 è circa 2,2 volte maggiore di quella misurata per la stessa coltura batterica mantenuta a pH 4,5; in generale essa risulta essere particolarmente bassa per valori di pH < 5,2 (George *et al.*, 1983).

La concentrazione del ferro e del nichel all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi influenza l'attività dell'enzima idrogenase, come dimostrato da sperimentazioni condotte da numerosi autori (Lee *et al.*, 2001; Lay *et al.*, 2005; Wang e Wan, 2008 (a)(b); Yang e Shen, 2006).

È stato, infatti, dimostrato da recenti studi di letteratura che il ferro e il nichel sono elementi essenziali per la produzione del gas da parte dei microrganismi anaerobi, dato che sono costituenti indispensabili dell'enzima idrogenase, il quale catalizza la reazione di ossidazione dell'H<sub>2</sub> e di riduzione dei protoni durante il processo fermentativo di degradazione. Ricerche sperimentali hanno dimostrato che le [Ni-Fe] idrogenasi sono presenti in differenti specie batteriche e presentano una più elevata affinità con i relativi substrati rispetto alle [Fe-Fe] idrogenasi (Casalot e Rousset, 2001). Tuttavia, sebbene il nichel a concentrazioni elevate possa esplicitare degli effetti tossici maggiori sulle idrogenasi rispetto al ferro, la presenza in tracce del metallo è richiesta per l'attivazione stessa dell'enzima coinvolto nella produzione di H<sub>2</sub> (Li e Fang, 2007). Inoltre, il numero di turnover (le moli di H<sub>2</sub> prodotte per mole di enzima al secondo) è inferiore a 10 per le nitrogenasi, circa 100 per le [Ni-Fe]-idrogenasi e diverse migliaia per le Fe-idrogenasi. Le nitrogenasi presentano poi il grande svantaggio di aver bisogno di 4 moli di ATP per mole di H<sub>2</sub> liberato, una richiesta di energia simile a quella dell'H<sub>2</sub> prodotto; ciò rende i sistemi basati sulle nitrogenasi molto meno efficienti nella produzione di bioidrogeno. Dal momento che da un punto di vista proteico (attività specifica) le Fe-idrogenasi possono essere 100 volte più attive degli enzimi Ni-Fe, esse costituiscono una prima scelta come catalizzatori nella produzione biologica dell'H<sub>2</sub>.

I risultati di differenti ricerche (Liu e Shen, 2004; Lee *et al.*, 2001; Wang and Wan, 2008 (a)(b); Zhang *et al.*, 2005) hanno confermato che il dosaggio ottimale di nichel e ferro all'interno del sistema anaerobico, così come quello inibente la produzione di H<sub>2</sub>, sono strettamente dipendenti dal substrato, dall'inoculo e dalle condizioni operative utilizzate nel processo di digestione. Ciò implica che al fine di valutare l'effetto dei metalli sulla produzione fermentativa di H<sub>2</sub>, è necessario condurre una ricerca dedicata allo specifico substrato che si intende testare.

La maggior parte degli studi effettuati sono relativi agli effetti che il ferro ha sulla produzione di idrogeno; tuttavia, lo studio dell'influenza di altri metalli può essere di notevole interesse.

Di notevole importanza, riguardo all'attivazione di numerosi enzimi, coinvolti nella produzione di H<sub>2</sub> nella glicolisi, risulta la presenza di magnesio bivalente (Mg<sup>2+</sup>) (Liu *et al.*, 2008); a causa del breve tempo di vita del catione, infatti, il metabolismo dei batteri H<sub>2</sub>-produttori può essere limitato (di conseguenza anche

la possibilità di produrre H<sub>2</sub>). Segue che l'aggiunta di Mg<sup>2+</sup> in opportune concentrazioni potrebbe favorire la crescita degli idrogeno-produttori. Questo ione, insieme ad altri come il sodio (Na<sup>+</sup>) e il calcio (Ca<sup>2+</sup>) può contrapporsi agli effetti di inibizione sul processo di digestione generati da un aumento della concentrazione di ammoniaca nell'ambiente di crescita dei microrganismi, un fenomeno in cui gli effetti di inibizione legati al singolo ione decrescono per la presenza combinata degli altri ioni (Braun *et al.*, 1981).

La Tabella 3.3 mostra i risultati delle sperimentazioni effettuate su quest'argomento, confermando che il ferro è il metallo maggiormente investigato in esperimenti condotti in reattore batch; inoltre, i substrati principalmente analizzati risultano glucosio e saccarosio (Wang *et al.*, 2009).

Tipo di inoculo	Substrato	Reattore	Ione metallico	Concentrazione (mg/l)			U.M.
				Range	Valore ottimale	Massima resa di H <sub>2</sub>	
Cereali frantumati	Amido	Batch	Fe <sup>2+</sup>	1,2-100	10	140	ml/g <sub>cereale</sub>
Fango anaerobico	Amido	Batch	Fe <sup>2+</sup>	0-1473,7	55,3	296,2	ml/g <sub>cereale</sub>
Compost vegetale	Rifiuti domestici	Batch	Fe <sup>2+</sup>	0-250	132	77	ml/g TVS
Fango anaerobico	Olio di palma di frantoio	Batch	Fe <sup>2+</sup>	2-400	257	6,33	l/l <sub>substrato</sub>
Fango digerito	Glucosio	Batch	Fe <sup>2+</sup>	0-1500	350	311,2	ml/g <sub>glucosio</sub>
Fango anaerobico	Saccarosio	Batch	Fe <sup>2+</sup>	0-1763,8	352,8	131,9	ml/g <sub>saccarosio</sub>
Cereali frantumati	Saccarosio	Batch	Fe <sup>2+</sup>	0-1842,1	589,5	2,73	mol/mol <sub>saccarosio</sub>
Fango anaerobico	Glucosio	Batch	Cu <sup>2+</sup>	0-400	400	1,74	mol/mol <sub>glucosio</sub>
Fango anaerobico	Glucosio	Batch	Mg <sup>2+</sup>	0-500	250	1,73	mol/mol <sub>glucosio</sub>
H <sub>2</sub> -Produttori (Ceppo B49)	Glucosio	Batch	Zn <sup>2+</sup>	1,2-23,6	23,6	2360,5	ml/l <sub>coltura</sub>
Fango digerito	Glucosio	Batch	Ni <sup>2+</sup>	0-50	0,1	296,1	ml/g <sub>glucosio</sub>
Fango digerito	Saccarosio	Continuous	Ca <sup>2+</sup>	0-300	150	3,6	mol/mol <sub>saccarosio</sub>
Fango da reflui urbani	Saccarosio	Continuous	Ca <sup>2+</sup>	0-27,2	27,2	2,19	mol/mol <sub>saccarosio</sub>

**Tabella 3.3 Effetto di differenti ioni metallici sulla produzione fermentativa di idrogeno (Wang *et al.*, 2009)**

Alcuni studi hanno analizzato la tossicità relativa di alcuni metalli differenti dal ferro: ad esempio, Li e Fang nel 2007 hanno dimostrato la tossicità esplicita da sei metalli secondo la seguente scala: Cu>Zn-Ni>Cr>Cd>Pb, mentre Lin e Shei nel 2008 hanno riscontrato che la tossicità di rame, zinco e cromo nei confronti dei batteri H<sub>2</sub>-produttori è la seguente: Zn>Cu>Cr. Secondo lo studio sperimentale realizzato da questi autori sembra che l'attività della microflora batterica idrogeno-produttrice potrebbe ridursi di circa il 50%, venendo in contatto con una concentrazione di zinco pari a 4,5 mg/l, 6,5 mg/l di rame e 60 mg/l di

cromo. Tuttavia gli autori hanno messo in evidenza che concentrazioni inferiori a 2 mg/l di rame e a 15 mg/l di cromo, potrebbero incrementare la produzione di H<sub>2</sub> del 20% e del 10%, rispettivamente (Figura 3.5).

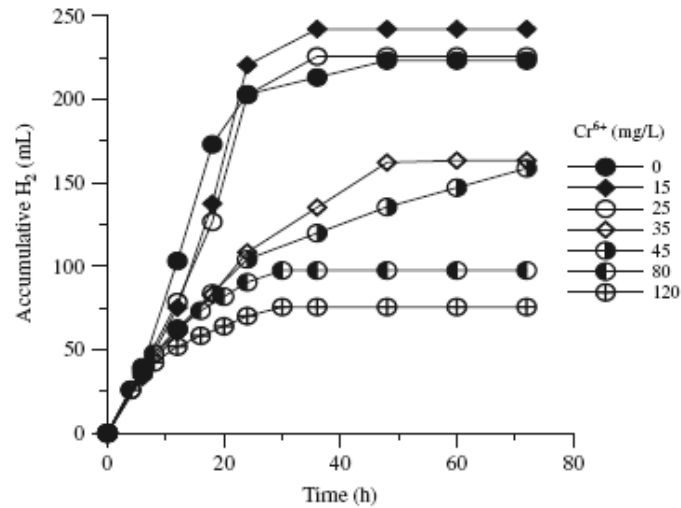
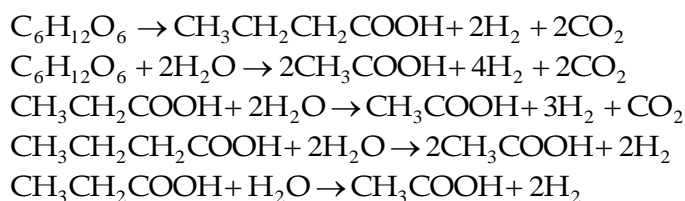


Figura 3.5 Andamento della produzione cumulata di H<sub>2</sub> dopo aver aggiunto Cr<sup>6+</sup> (Li e Fang, 2007)

La presenza dei metalli in soluzione ha un'influenza notevole sull'andamento qualitativo dei VFA; nello studio sperimentale condotto da Lin e Shei, l'acido butirrico è l'acido maggiormente presente nel range di concentrazioni di rame testate (2-16 mg/l). Tuttavia, la concentrazione dello stesso diminuisce al crescere della concentrazione del rame presente in soluzione e si osserva un progressivo aumento della produzione di acetico in soluzione. Questo esempio mostra che ad un incremento della concentrazione del metallo corrisponde un cambiamento nei prodotti liquidi della fermentazione ovvero che il tipo di percorso metabolico intrapreso dai microrganismi varia al variare delle concentrazioni metalliche. In genere il rapporto H<sub>Bu</sub>/H<sub>Ac</sub><sup>\*</sup> è riportato nella letteratura scientifica come un semplice indicatore, per risalire alla produzione potenziale di H<sub>2</sub>: il rapporto oscilla tra 3-4, per produzioni apprezzabili del gas (Chen *et al.*, 2002). Nello studio il rapporto oscilla tra 0,5-5,5 e risulta fortemente dipendente dalla concentrazione dei metalli analizzati, la variazione dello stesso indica uno shift metabolico dei microrganismi.

Le reazioni coinvolte nella produzione di idrogeno da una mole di glucosio sono le seguenti (Armstrong *et al.*, 1960; Orskav *et al.*, 1968) :



\* H<sub>Bu</sub> /H<sub>Ac</sub>: rapporto tra acido acetico e acido butirrico

La massima produzione di H<sub>2</sub> espressa come molH<sub>2</sub>/mol<sub>glucosio</sub> può essere prodotta quando l'acido acetico (CH<sub>3</sub>COOH) è il prodotto finale della digestione. Si possono produrre solo 2 molH<sub>2</sub>/mol<sub>glucosio</sub> quando il substrato di partenza è l'acido butirrico; circa l'80-90% del substrato rimane solubilizzato in forma di acidi grassi e solventi (acetico, propionico, butirrico, etanolo, ecc). Molti autori hanno dimostrato tramite differenti studi sperimentali che sebbene l'efficienza di produzione teorica sia più elevata, solo il 15% dell'energia ottenibile dal substrato organico è convertita in forma di idrogeno (Logan *et al.* 2002; Fang *et al.*, 2002).

Studi sperimentali hanno dimostrato che le più basse produzioni di idrogeno si verificano quando nella fase acidogena si ha una prevalenza di acido propionico e lattico altri prodotti finali ridotti, come alcuni tipi di alcoli, mentre più alti tassi di produzione sono associati alla formazione di acido butirrico e acetico (Alibardi e Cossu, 2008, Mohan *et al.*, 2008).

Tutti i meccanismi metabolici descritti non sono però ancora del tutto chiari e sono tuttora oggetto di ricerca.

E' chiaro come la produzione biologica di idrogeno rappresenti un trattamento da integrare con la digestione anaerobica classica per la produzione di metano e non un trattamento in contrapposizione.

E' importante pertanto riuscire a determinare quali siano le condizioni operative e gestionali volte a realizzare sistemi di digestione che permettano di avere due fasi di trattamento, in quanto gli acidi grassi volatili prodotti durante il processo di fermentazione per la produzione di idrogeno, come pure altri composti organici prodotti come gli alcoli, rappresentano un substrato utilizzabile direttamente in un processo di digestione per la produzione di metano.

Per tale ragione si stanno sviluppando produzioni biologiche di idrogeno seguite da digestione anaerobica per la produzione di metano, anche al fine di incrementare la resa energetica dell'intero processo (Cooney *et al.*, 2007, Antonopoulou *et al.*, 2008).

In molti studi sperimentali riguardanti la produzione di idrogeno, il modello matematico di Gompertz viene spesso utilizzato per descrivere la produzione cumulata del gas in un test in batch. L'equazione matematica di seguito riportata e nota come Equazione di Gompertz modificata (Lay *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2003):

$$H(t) = P_s \exp \left[ - \exp \left[ \frac{R_m \cdot e}{P_s} (\lambda - t) + 1 \right] \right]$$

dove:

H(t): il volume cumulato di H<sub>2</sub> prodotto al tempo t (Nml)

P<sub>s</sub>: il volume massimo cumulato di H<sub>2</sub> (Nml)

R<sub>m</sub>: la velocità massima di produzione di H<sub>2</sub> (Nml/h)

λ: tempo di acclimatazione della biomassa (h)

### **3.1.4 Parametri di caratterizzazione del substrato organico**

I parametri chimici indispensabili per valutare una biomassa e formulare una razione equilibrata e produttiva all'interno del digestore sono: il contenuto di solidi totali, il contenuto di solidi volatili e carbonio, il contenuto di azoto e il rapporto C/N (carbonio/azoto), il contenuto di fosforo e potassio, la produttività

potenziale di biogas ) Adani *et al.*, 2008). Il substrato è quindi generalmente definito, nell'ambito dei processi di digestione, in termini di:

- solidi totali (TS): rappresenta il contenuto in sostanza secca di un campione che indica quanto è concentrato il materiale introdotto nel digestore. Il parametro è determinato per essiccazione in stufa a 105 °C per 24 ore. Questi rappresentano, in prima approssimazione, la somma della frazione organica e di quella inerte del substrato;
- solidi totali volatili (TVS): indica la quantità di sostanza organica contenuta nella biomassa e potenzialmente trasformabile in biogas. Generalmente le colture energetiche hanno contenuti di volatili superiori al 90% della sostanza secca totale, mentre materiali predigeriti, quali ad esempio i liquami zootecnici maturati e i fanghi di depurazione, hanno un contenuto variabile tra il 60 e il 70%. Il carbonio rappresenta una parte di tutta la sostanza organica presente (approssimativamente il 50%). Il contenuto di solidi volatili del substrato rappresenta la frazione di sostanza secca che risulta volatilizzata per combustione a 550 °C fino a peso costante. In prima approssimazione è calcolata come differenza dei valori di TS e TFS (solidi totali fissi), che rappresentano la frazione inerte, costituita per lo più da composti inorganici, misurata per pesata dopo il trattamento a 550 °C;
- domanda chimica di ossigeno (COD): rappresenta la quantità di ossigeno consumato per l'ossidazione della sostanza organica, determinata attraverso l'utilizzo di un forte agente chimico ossidante ( $K_2Cr_2O_7$ ) in ambiente acido;
- domanda biochimica di ossigeno ( $BOD_5$ ): indica la quantità di ossigeno consumata in 5 giorni, in condizioni controllate, per l'ossidazione biologica della sostanza organica presente nel campione;
- contenuto di azoto: è fondamentale per il corretto svolgimento dei processi biologici. In particolare il rapporto ottimale tra carbonio e azoto per la digestione anaerobica è indicato  $< 30$  (Wilkie *et al.*, 1986, Kayhanian e Rich, 1995). Un contenuto di azoto insufficiente rispetto al carbonio ( $C/N > 30$ ) rallenta il tasso di crescita microbica e tutte le reazioni di trasformazione del substrato in biogas;
- richiesta di fosforo e potassio: risulta più limitata rispetto a quella di azoto, il range ottimale C/P (carbonio/fosforo) è indicato tra 120 e 150. Il rapporto C/K (carbonio/potassio) in vece è indicato tra 45 e 100 (Kayhanian e Rich, 1995).

### **3.1.5 Parametri di stabilità del processo**

Obiettivo fondamentale di qualsiasi strategia di controllo di processo è il mantenimento di condizioni operative ottimali e stabili.

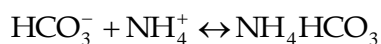
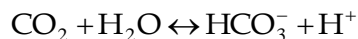
Nel caso specifico della digestione anaerobica questo concetto diviene particolarmente significativo dal momento che la fase controllante l'intero processo, cioè la metanogenesi, risulta particolarmente sensibile alle variazioni ambientali del mezzo di reazione.

Di particolare importanza risultano parametri quali:

- pH. Fornisce un'indicazione della stabilità del mezzo di reazione, in quanto una sua variazione è associata sia alla capacità tampone da parte del mezzo di reazione che a variazioni dell'equilibrio tra le specie che partecipano alla catena trofica dei microrganismi coinvolti nel processo. Per valori di pH

compresi tra 6,5 e 7,5 il processo di digestione è generalmente considerato stabile (Venkata *et al.*, 2008; Khanal *et al.*, 2004). Il valore del pH in un digestore è determinato essenzialmente dalla presenza di CO<sub>2</sub> nel mezzo liquido e quindi dalla sua pressione parziale nel biogas e dai valori di concentrazioni degli acidi grassi volatili e dell'ammoniaca. Recenti studi (Mynt *et al.*, 2007) indicano nel biossido di carbonio CO<sub>2</sub> il principale consumatore del potere tampone del sistema, per effetto della formazione di acido carbonico a seguito della solubilizzazione della CO<sub>2</sub>. Pertanto è necessario associare al pH altri parametri di controllo fondamentali, quali l'alcalinità del mezzo, la concentrazione di acidi grassi volatili e la composizione del biogas ed in particolare fare riferimento ai loro profili temporali. Problemi possono sorgere anche nel caso di innalzamenti eccessivi del pH nel reattore: in queste condizioni infatti l'equilibrio tra l'ammoniaca e la sua specie protonata, l'ammonio, si sposta a favore della prima penalizzando l'effetto tampone che i sali di ammonio possono esplicare in fenomeni di accumulo degli acidi grassi.

- alcalinità (effetto tampone). L'alcalinità rappresenta la capacità di un sistema di neutralizzare protoni ed è generalmente espressa in termini di concentrazione di carbonato di calcio. Valori di alcalinità dell'ordine di 3000-5000 mg CaCO<sub>3</sub> per litro sono tipici per i digestori anaerobici operanti in condizioni stabili (Stafford *et al.*, 1980). Questo parametro è di fondamentale importanza nei processi anaerobici: tenendo infatti presente che i tassi di crescita della biomassa metanigena sono estremamente ridotti, può capitare che in corrispondenza di un incremento del carico organico le aumentate capacità idrolitiche ed acidificanti del sistema determinino uno sbilanciamento della popolazione batterica a favore della componente acidogena e quindi a sfavore della componente metanigena. Si avrà, pertanto, una fase transitoria in cui si osserverà un incremento di concentrazione degli acidi grassi volatili. In questi casi risulta fondamentale la capacità tamponante del sistema, che deve essere in grado di neutralizzare l'abbassamento di pH determinato dall'accumulo degli acidi organici. L'alcalinità di un digestore anaerobico è determinata essenzialmente dalla presenza di un sistema tampone dovuto alla coesistenza di ammoniaca, originata dalla degradazione di proteine, e di bicarbonato, derivante dalla dissoluzione del biossido di carbonio nel mezzo. L'interazione del biossido di carbonio con la fase liquida e la conseguente formazione del sistema tampone determinato dalla contemporanea presenza di acido carbonico ed ammonio prende il nome di sistema calco-acetico. Si ha, in generale, la formazione di NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>:



La presenza di questo sale disciolto in soluzione porta ad una elevata alcalinità del mezzo con conseguente controllo del processo anche nel caso di un accumulo di acidi grassi volatili.

- acidi grassi volatili. Gli acidi grassi volatili vengono rappresentati dalla formula generale R-COOH, dove R è un gruppo alchilico del tipo CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

In generale i batteri idrolitici ed acidificanti producono, nel corso del processo di digestione anaerobica, acidi grassi volatili in cui R contiene tra 0 e 3 atomi di carbonio (acidi grassi a catena corta). Il livello di concentrazione degli acidi volatili, generalmente espresso in termini di acido acetico o di COD, in funzione del tipo di substrato trattato varia da circa 200 fino a 2000 mgAc/l. Di norma non è la concentrazione assoluta ad essere assunta come parametro di stabilità, ma piuttosto la variazione di concentrazione: variazioni repentine con incremento della concentrazione indicano che il processo sta evolvendo verso processi acidogenici piuttosto che metanogenici, spesso a causa di un aumentato carico di substrato da trattare, che determina l'accelerazione dei fenomeni idrolitici ed acidogenici con conseguente sbilanciamento della catena trofica e variazione del sistema verso condizioni di basso pH a seguito dell'esaurimento della capacità tamponante del mezzo (Zheng *et al.*, 2005). Il valore di concentrazione degli acidi grassi volatili non va disgiunto dal dato della produzione del biogas e dalla sua composizione, oltre che dai dati relativi a pH ed alcalinità (Venkata *et al.*, 2008; Khanal *et al.*, 2008).

- rapporto acidi grassi volatili/alcalinità. La concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità sono i due parametri che mostrano una più rapida variazione quando il sistema tende ad allontanarsi da condizioni di stabilità. Dal momento che, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare mentre l'alcalinità tende a diminuire, un utile parametro da considerare è il rapporto tra queste due grandezze. Gli acidi grassi, al numeratore, sono espressi in termini di acido acetico, mentre l'alcalinità viene espressa in termini di concentrazione del carbonato di calcio. Valori del rapporto maggiori di 0,3 possono indicare il possibile insorgere di problemi di stabilità. Il rapporto VFA/alcalinità ha dunque significato diagnostico in quanto descrive la dinamica tra materiale già digerito (alcalinità rappresentata da ceneri e ammoniaca) e materiale fresco in via di degradazione (VFA). Valori di rapporto VFA/alcalinità totale superiori indicano spesso una sovralimentazione del digestore.
- rapporto tra la massa di substrato biodegradabile introdotta nel digestore nell'unità di tempo e la massa di microrganismi presenti nel digestore stesso (F/M). Come per i processi aerobici, anche nella digestione anaerobica questo fattore può condizionare le efficienze di rimozione agendo direttamente sulle cinetiche di crescita batterica.
- disponibilità di nutrienti e metalli. I principali macro-nutrienti necessari alla digestione anaerobica sono azoto, fosforo, potassio e zolfo; la presenza di questi è solitamente valutata in relazione al rispettivo rapporto con la concentrazione di carbonio. In particolare, per la digestione anaerobica di FORSU, i valori ottimali per i rapporti C:N, C:P e C:K sono rispettivamente compresi tra 20-30, 120-150 e 45-100 (Kayhanian *et al.*, 1995). Gli stessi autori hanno quantificato il fabbisogno di micro-nutrienti quali cobalto, rame, ferro, molibdeno, nichel, zinco e selenio.
- produzione e composizione del biogas. Il monitoraggio della quantità e della composizione (almeno in termini di metano e biossido di carbonio) del biogas è di fondamentale importanza per il controllo della stabilità del processo di digestione anaerobica (Stafford *et al.*, 1980). Se il reattore sta operando in condizioni di stabilità, la produzione e la composizione del



biogas risultano costanti. Una diminuzione nella produzione complessiva di biogas ed un aumento nella percentuale di CO<sub>2</sub> possono indicare fenomeni di inibizione a danno della componente metanigena dovuti, ad esempio, all'eccessiva presenza di acidi grassi volatili ed inibizione del processo. Ne consegue che l'analisi della produzione e della composizione percentuale del biogas dovrebbe sempre essere associata al controllo di parametri quali la concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità del mezzo. In presenza di eccessivi carichi di substrato la percentuale di CO<sub>2</sub> tende a crescere, a scapito della presenza di metano, in stretta relazione con le variazioni di concentrazione degli acidi grassi volatili nel mezzo. In particolare si potranno osservare tre diverse situazioni (APAT, 2005):

- una bassa concentrazione di VFA, unitamente ad una elevata produzione di biogas, in cui la CO<sub>2</sub> si attesti su valori bassi compresi tra il 25-33%, indica che il processo è stabile e si ha una buona capacità di trasferimento dai batteri acidificanti a quelli metanigeni;
  - concentrazioni crescenti nel tempo dei VFA, unite ad una produzione di biogas in cui la presenza relativa della CO<sub>2</sub> cresca nel tempo (valori superiori ai 2/3 del biogas prodotto) indicano che le popolazioni acidificanti stanno prendendo il sopravvento sui batteri metanigeni, con conseguente progressivo accumulo di VFA nel mezzo di reazione;
  - concentrazioni crescenti di VFA unite a produzioni di biogas progressivamente decrescenti possono indicare problemi di inibizione o tossicità.
- temperatura. La temperatura condiziona le cinetiche biologiche con impatti significativi sulle due fasi maggiormente limitanti il processo (idrolisi e metanogenesi). Dato che i processi di degradazione anaerobica sono condotti da specie microbiche eterogenee, l'effetto delle variazioni di temperatura è particolarmente importante. Ciò è imputabile al fatto che, al variare della temperatura, non si ha un semplice rallentamento o accelerazione dei processi metabolici, ma la vera e propria sostituzione di popolazioni batteriche, che risultano presenti solo in alcuni ristretti intervalli di temperatura. Variazioni di soli 2-3 °C possono influire sulle prestazioni generali del processo, specialmente in prossimità dei limiti dell'intervallo operativo. Variazioni di temperatura superiori a 1°C/d possono causare il calo dell'attività della biomassa metanigena; la *Water Environmental Federation* infatti raccomanda variazioni non superiori a 0,5°C/d. Di fatto, la temperatura di processo definita in sede progettuale stabilisce il tempo minimo di residenza cellulare (età del fango) che bisogna garantire al sistema per ottenere la rimozione di solidi sospesi volatili desiderata. Ne deriva la necessità di controllare con particolare accuratezza i sistemi di controllo per il funzionamento dei dispositivi di riscaldamento. E' stato riscontrato che i processi di digestione anaerobica in regime mesofilo mostrano le migliori produzioni di biogas in intervalli di temperatura compresi tra i 30 ed i 35 °C, mentre nel caso di processi termofili l'intervallo si allarga e varia tra i 40 ed i 60 °C. In generale si può osservare che, all'interno dell'intervallo ottimale, la produzione di biogas e la rimozione di substrato aumentano al crescere della temperatura (Stafford *et al.*, 1980).

Per favorire le condizioni metanigene stabili si bilancia il rapporto tra materiale già digerito, il digestato, e materiale fresco ancora da decomporre. Il digestato

funge da inoculo fornendo batteri metanigeni acclimatati e contribuisce a tamponare l'acidità dovuta alle prime reazioni di degradazione della sostanza organica. I valori di carico organico dei digestori non devono superare, a seconda del materiale introdotto, valori di 2-6 kg SV/m<sup>3</sup> giorno per processi in digestori completamente miscelati. I principali parametri chimici di processo vengono determinati sul materiale prelevato nell'ambiente di reazione (digestore) per verificare il perdurare di condizioni metanigene stabili (Adani *et al.*, 2008). Occorre comunque sottolineare che l'analisi dei suddetti parametri deve essere complessiva: la variazione di un singolo parametro, se non accompagnata da un monitoraggio complessivo di tutti gli altri fattori, risulta difficilmente interpretabile.

### **3.1.6 Tossicità dell'ambiente di crescita**

L'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica deve essere condotta attraverso lo studio di tutti i fattori che contribuiscono positivamente o negativamente ad influenzare la resa del processo globale. La presenza di alcuni fattori può inibire o limitare sia la crescita del consorzio batterico che la resa di trasformazione del substrato nel prodotto finale. In particolare, i metanigeni sono comunemente considerati i microrganismi più sensibili di tutto il consorzio batterico deputato alla conversione anaerobica delle sostanze organiche a metano in quanto caratterizzati da una bassa velocità di crescita. In alcuni casi, però, si è osservato come i batteri anaerobici siano in grado di tollerare alcune varietà di composti tossici e persino biodegradarne alcuni. Inoltre, si possono manifestare anche casi di acclimatazione e di reversibilità della stessa tossicità.

Si possono registrare due differenti tipi di tossicità:

- tossicità da substrato: il substrato stesso può costituire un fattore di inibizione in quanto la sua concentrazione può regolare e/o rallentare la velocità di reazione degli stadi successivi. Anche alcuni intermedi metabolici che si formano durante il processo di metanizzazione possono limitare lo sviluppo degli stadi successivi, portando, quindi, ad un effetto globale negativo. Ad esempio, il propionato è un intermedio quantitativamente importante nei digestori anaerobici, in genere secondo solo all'acido acetico; sebbene la concentrazione di propionato sia di solito abbastanza bassa, l'inibizione del meccanismo di degradazione del propionato, può portare ad un repentino aumento della sua concentrazione che può risultare tossica (Boone e Xun, 1987), con un limite di tossicità intorno a 3 g/l (Gourdon e Vermande, 1987). La degradazione del propionato è influenzata anche dalla presenza di idrogeno che, a sua volta, può inibire la degradazione microbica dell'etanolo e, reversibilmente, la crescita di molti batteri anaerobici (Kaspar e Wuhrmann, 1978). Più in generale, alte concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) possono avere effetti tossici, principalmente a causa della risultante diminuzione del pH.
- tossicità derivante da elementi inibenti: molte sostanze inibenti, presenti in concentrazioni elevate, possono essere la causa di problemi di corretto funzionamento di digestori anaerobici (Chen *et al.*, 2008). Come già precedentemente evidenziato, una larga varietà di sostanze può esplicare questo ruolo all'interno dei reattori. Una sostanza può essere giudicata inibente quando causi uno shift all'interno della popolazione microbica

preesistente, oppure inibisce la crescita batterica. In un processo di digestione completo, il fenomeno dell'inibizione è generalmente indicato tramite la diminuzione del tasso di produzione del metano, normalmente raggiunto in condizioni stazionarie, o tramite l'accumulo dei VFA all'interno del digestato (Kroeker *et al.*, 1979). Tra i composti che possono in qualche modo inibire il normale decorso del processo di metanizzazione si possono annoverare:

- acido solfidrico. La formazione di acido solfidrico nei reattori anaerobici è il risultato della riduzione dei composti ossidati dello zolfo e della dissimilazione degli aminoacidi a base di zolfo (es. cisteina). I batteri metanigeni possono tollerare concentrazioni di acido solfidrico fino a 1000 mg/kgTS, anche se l'effettiva capacità di produrre metano è seriamente compromessa solo a 200 mg/kgTS. I microrganismi solfato-riduttori competono con i metanigeni per il substrato e conseguentemente un'elevata concentrazione di zolfo ridotto rappresenta un allarme di sbilanciamento del sistema. In generale le condizioni ottimali per i batteri metanigeni si hanno per concentrazioni di solfuri tra 8 e 22 mg/kgTS (Hilton e Oleszkiewicz, 1988);
- azoto ammoniacale. L'ammoniaca è prodotta durante la degradazione delle proteine. Un'alta concentrazione di ammoniaca può inibire i batteri sia acidogeni sia metanigeni. Secondo quanto suggerito da van Velsen (1979) concentrazioni tra 200 e 1500 mg/l di ammoniaca non dovrebbero avere effetti avversi sulla formazione di metano mentre, superando i 1500 mg/l, il comportamento del sistema può essere differente a seconda dell'adattamento o meno della biomassa; in generale è stato osservato che concentrazioni di azoto ammoniacale tra 1500 e 3000 mg/l sono inibenti a pH inferiore a 7,4 mentre concentrazioni superiori a 3000 mg/l sono tossiche a qualsiasi valore di pH. La presenza di ammoniaca è comunque importante per tamponare il sistema dentro al digestore e compensare l'accumulo di acidi grassi volatili mantenendo un pH stabile (Adani *et al.*, 2008). Kungelman e McCarty, nel 1964, hanno dimostrato che la presenza di ioni metallici in soluzione può parzialmente contrastare gli effetti inibenti generati dalla presenza di ammoniaca libera in soluzione: una concentrazione pari a 0,15 M di  $\text{NH}_3$  può inibire del 20% la produzione di metano a partire da acido acetico; l'aggiunta di 0.002-0.05 M di  $\text{Na}^+$  può invece incrementare la produzione di metano del 5% rispetto al bianco di controllo. L'aggiunta combinata durante il processo di digestione di sodio, potassio e magnesio può aumentare la resa di produzione del 10%, paragonata a quella del solo sodio.
- salinità. L'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di digestione anaerobica. In letteratura è stata constatata una diminuzione della velocità di crescita dei batteri metanigeni fino al 50% nel caso di concentrazioni di NaCl da 250 a 500 mM, identificando con quest'ultimo il limite di tollerabilità (Cecchi e Pavan, 1993, Cecchi *et al.*, 1993). L'eccessiva salinità può portare ad un progressivo squilibrio del processo con accumulo di acidi grassi volatili e blocco parziale ed, eventualmente, totale della metanogenesi;

- cloroformio ed altri clorurati. Nel caso di metanigeni esposti a 2,5 mg/l di cloroformio si è osservata la completa ripresa della produzione di metano dopo circa due settimane; è interessante notare, inoltre, che la ripetizione dell'esposizione non ha mostrato nessun effetto di inibizione dando prova dell'adattabilità del consorzio batterico allo stimolo negativo (Speece, 1983);
- disinfettanti quali formaldeide e fenoli. In alcuni casi la variazione in concentrazione di una sostanza tossica può renderla biodegradabile: è il caso della formaldeide e del fenolo (utilizzati come disinfettanti) che al di sotto di 400 e 2000 mg/l rispettivamente vengono velocemente convertiti a metano per via anaerobica (Speece, 1983);
- specie metalliche. In generale la ragione della tossicità degli ioni metallici è dovuta al fatto che essi inattivano un grande numero di enzimi interagendo con i loro gruppi sulfidrilici; inoltre la correlazione tra la presenza di zolfo e la presenza di metalli pesanti è direttamente in relazione con il prodotto di solubilità dei rispettivi solfuri: ciò indica che la quantità di zolfo in soluzione influenza in maniera più o meno sensibile l'effetto tossico degli ioni in soluzione (Cecchi *et al.*, 1993). Studi eseguiti su digestori anaerobici per rifiuti urbani (Speece, 1983) indicano che vi è una sensibile riduzione di acidi grassi volatili (da 4000 a 400 mg/l), e quindi di metano, allorché la concentrazione di ferro viene aumentata all'interno del digestore stesso. Simili effetti di riduzione della resa in metano possono essere attribuiti anche ad altri metalli quali zinco (limite tossicità 160 mg/l), rame (limite tossicità 170 mg/l), cromo e cadmio (limite tossicità 180 mg/l).

Anche residui di pesticidi e prodotti farmaceutici, detergenti e disinfettanti, solventi, composti chimici per la conservazione di cibi, ecc., possono influenzare negativamente l'intero processo.

### **3.1.7 L'effetto degli ioni metallici sul processo di digestione anaerobica**

#### Ioni metallici leggeri (Al, Ca, Mg, K, Na)

La tossicità esplicita da sostanze saline in campo biologico è stata studiata per molti decenni: alte concentrazioni di sali possono causare la disidratazione cellulare tramite pressione osmotica. Gli ioni metallici leggeri (sodio, potassio, calcio e magnesio), oltre che essere naturalmente presenti in ingresso ai digestori anaerobici possono essere rilasciati anche attraverso i processi biodegradativi che riguardano la matrice organica o aggiunti tramite i correttori di pH. Essi sono in realtà indispensabili in concentrazioni opportune per la crescita microbica, tuttavia eccessive quantità possono invece rallentarla o causare problemi di tossicità e/o inibizione alle popolazioni batteriche. In generale per le singole specie metalliche possono essere fatte le seguenti considerazioni:

#### *Alluminio*

Le informazioni disponibili in letteratura circa gli effetti dell'alluminio sulla digestione anaerobica sono poche. È noto tuttavia che l'alluminio può entrare in competizione con il ferro e il manganese per l'ingresso attraverso le membrane

cellulari dei batteri e quindi avere un effetto sulla crescita microbica (Cabirol *et al.*, 2003).

#### *Calcio*

Da letteratura (Murray e Zinder, 1985) è noto che il calcio è un elemento essenziale per la crescita di alcuni ceppi batterici metanigeni. Tuttavia, eccessive quantità di questo catione possono portare alla precipitazione di carbonati e fosfati, i quali possono produrre i seguenti effetti:

- depositi nei reattori e tubazioni;
- accumulo di biomassa e riduzione dell'attività metanogenica;
- diminuzione della capacità tampone e di nutrienti essenziali alla degradazione anaerobica.

Concentrazioni di  $\text{Ca}^{2+}$  superiori a 7000 mg/l possono esercitare un effetto inibente sulla digestione anaerobica, tuttavia in concentrazioni opportune il calcio aggiunto ai reattori può avere un effetto positivo per ripristinare condizioni di pH equilibrate, qualora il processo biologico evolva verso fenomeni di eccessiva acidificazione.

#### *Magnesio*

Studi di letteratura condotti da Schmidt e Ahring nel 1993, hanno però dimostrato che in presenza di una concentrazione di  $\text{Mg}^{2+}$  pari a 400 mg/l, la crescita batterica potrebbe risultare inibita, anche se la concentrazione ottimale del magnesio per la crescita del ceppo batterico *Methanosarcina thermophila* risulta essere pari a 720 mg/l (Ahring *et al.*, 1981). Ulteriori studi dovrebbero quindi essere effettuati per meglio comprendere gli effetti che questo catione può avere sulle singole cellule batteriche, anche in termini di lisi cellulare e di riduzione/stimolo dell'attività acetoclastica.

#### *Potassio*

Raramente in letteratura sono riportati casi in cui ci siano evidenze circa la tossicità del potassio. Per concentrazioni dello ione metallico inferiori a 400 mg/l è stato osservato un miglioramento del processo di digestione sia in condizioni mesofile che termofile; concentrazioni più elevate possono risultare inibenti nelle condizioni termofile di temperatura. Le informazioni circa gli effetti del potassio su diversi gruppi di microrganismi possono essere differenti: test in batch in cui è stato utilizzato acetato come fonte di carbonio hanno dimostrato che la produzione di biogas è risultata identica sia per il bianco di controllo che per campioni ad elevate concentrazioni di  $\text{K}^+$ , dimostrando che l'inibizione potrebbe avvenire durante la fase acidogenica (Fernandez e Foster, 1994). In alcuni studi sono messi in evidenza gli effetti combinati di sodio, magnesio e ammonio, come attenuanti gli eventuali effetti tossici indotti dal potassio: è noto infatti che la compresenza di cationi può esplicare un effetto antagonista superiore rispetto alla presenza del singolo catione.

#### *Sodio*

Facendo un confronto riguardante i differenti ceppi batterici, da risultanze sperimentali sembra che i ceppi batterici che utilizzano l'acido propionico come substrato di crescita risultano essere più sensibili, rispetto a quelli che utilizzano l'acido acetico (Soto *et al.*, 1993). Questi risultati sono in accordo con quanto

osservato da Liu e Boone nel 1991, i quali hanno mostrato che la tossicità dell'NaCl sui diversi microrganismi decresce secondo il seguente ordine: batteri degradanti substrati lignocellulosici > batteri acetoclasti > batteri degradanti propinato > batteri che utilizzano H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Ad elevate concentrazioni, il sodio può influire negativamente sul metabolismo batterico: il livello di inibizione è strettamente legato alla concentrazione dello ione; per concentrazioni nel range di 3500-5500 mg/l, gli effetti risultano moderati, mentre sopra gli 8000 mg/l il catione può avere effetti inibenti sui batteri metanigeni e principalmente in condizioni mesofile di temperatura.

#### Ioni metallici pesanti (Cr, Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb)

I metalli pesanti possono essere presenti in concentrazioni significative sia all'interno dei rifiuti sottoposti a digestione, che nelle acque reflue utilizzate come inoculo. I metalli pesanti (cromo, rame, zinco, cadmio, nichel, ferro) rappresentano degli elementi non biodegradabili potenzialmente accumulabili fino a raggiungere concentrazioni tossiche per i microrganismi. Secondo uno studio approfondito circa gli effetti degli stessi sul funzionamento di un digestore anaerobico, è stato rilevato che la presenza dei metalli pesanti può essere una delle maggiori cause di arresto di processi metabolici che avvengono in condizioni normali all'interno del reattore. L'effetto tossico può essere legato all'inibizione dell'attività enzimatica dovuta alla sostituzione degli ioni metallici all'interno degli specifici gruppi molecolari costituenti le strutture enzimatiche. In ogni caso alcuni ioni metallici risultano parte integrante della struttura di enzimi che partecipano alle reazioni di digestione anaerobica; tuttavia l'effetto stimolante/inibente sui microrganismi anaerobici è condizionato da diversi fattori quali (Lin e Chen, 1991):

- concentrazione totale dei metalli;
- forma chimica dei metalli;
- pH;
- potenziale redox.

A causa della complessità del sistema anaerobico, i metalli possono essere coinvolti in molti processi fisico-chimici che comprendono:

- formazione di precipitati in forma di solfati (eccetto Cr), carbonati, idrossidi;
- adsorbimento sulla superficie solida della biomassa o della matrice particolata inerte;
- formazione di complessi in soluzione con metaboliti intermedi prodotti durante la digestione.

Tra tutte le forme possibili, solo i metalli presenti in forma solubile possono esplicare un effetto tossico sui microrganismi (Oleszkiewicz e Sharma, 1990); molti studi hanno infatti confermato che la tossicità risulta maggiormente correlata alla concentrazione ionica libera del metallo. Inoltre, le varie forme fisico-chimiche di un particolare metallo preso in esame sono raramente distinguibili, sia a causa delle molteplici interazioni che intervengono tra i metalli pesanti, la biomassa e il substrato di crescita, sia per la mancanza di adeguate tecniche per la separazione di differenti specie metalliche. Ciò spiega la diversità tra le concentrazioni individuate come tossiche secondo studi di letteratura differenti.

Oltre alle differenze relative alla forma fisico-chimica dei metalli altri fattori possono giustificare gli ampi range di concentrazioni che si rilevano in letteratura

circa i possibili effetti tossici espliciti dagli stessi sui microrganismi. Le condizioni operative sembrano influire notevolmente su questo aspetto, i parametri maggiormente influenti risultano:

- tipologia di substrato;
- specie batteriche presenti;
- condizioni ambientali all'interno del reattore.

In relazione a questo ultimo aspetto, sembra che un opportuno livello di solidi possa contrastare processi di inibizione legati a metalli pesanti. Esprimere il dosaggio di metallo in unità di peso del metallo stesso su unità di peso di solidi volatili presenti nel reattore risulta secondo studi di letteratura condotti da Hickey *et al.* nel 1989, maggiormente significativo per esprimere la tossicità dell'elemento preso in considerazione. Tuttavia, la maggior parte degli studi di letteratura riportano le concentrazioni espresse in mg/l, rendendo i confronti in relazione all'inibizione maggiormente difficili. Nell'ordine Cu>Zn>Ni (in termini di concentrazione dei metalli presi in esame) è stata osservata una diminuzione della tossicità causante il 50% dell'inibizione del processo di metanogenesi (Lin e Chen, 1999). Questo non sorprende visto che lo Zn e il Ni costituiscono la struttura di molti enzimi anaerobici (Nies, 1999). Lin, in studi condotti tra il 1992 e il 1993 circa la sensibilità rispetto ai metalli pesanti dei processi di acidogenesi e metanogenesi, ha ottenuto le seguenti scale di concentrazione: Cu>Zn>Cr>Cd>Ni>Pb e Cd>Cu>Cr>Zn>Pb>Ni, rispettivamente.

### **3.2 STATO DELL'ARTE DELLA RICERCA SULLA PRODUZIONE DI IDROGENO E METANO DA RIFIUTI**

La possibilità di utilizzare la frazione organica per la produzione di vettori energetici mediante digestione anaerobica ha indotto a condurre ricerche e sperimentazioni in quest'ambito, con l'obiettivo di comprendere i meccanismi che regolano l'ottimizzazione del processo stesso. Infatti, la produzione di biofuel per l'utilizzo in autotrazione a partire da rifiuti appare molto attrattiva, anche per la riduzione degli impatti ambientali connessi con il traffico veicolare, nonché dei costi legati allo smaltimento dei rifiuti in discarica. I rifiuti lignocellulosici inoltre risultano disponibili in gran quantità sul territorio e a basso costo (Camilli *et al.*, 2006).

#### **3.2.1 Incremento della biodegradabilità del rifiuto per la digestione**

Il processo di idrolisi che avviene nella prima fase della digestione anaerobica trasforma substrati organici complessi in composti semplici (amminoacidi, VFA e monosaccaridi) più accessibili ai microrganismi. Poiché i processi idrolitici su substrati organici incidono notevolmente sul progredire della degradazione anaerobica, questi possono essere implementati tramite processi chimici (con reagenti alcalini o acidi), termici o con la combinazione di entrambi. In molte sperimentazioni infatti processi di idrolisi chimica e termochimica sono stati applicati su substrati organici allo scopo di incrementare la disponibilità dei carboidrati per aumentare la biodegradabilità della sostanza organica e conseguentemente la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (Pavlostathis e Gosset, 1985; Barlundhaug e Odegaard, 1996; Rocher *et al.*, 1999; Camilli *et al.*, 2006; Boni *et al.*,

2008; Stuckey e McCarty, 1978; Tanaka *et al.*, 1997). Tuttavia nei pretrattamenti termo-chimici applicati possono manifestarsi alcuni inconvenienti (Patel *et al.*, 1993). Infatti, la combinazione di temperature troppo elevate (in genere superiori ai 170°C) nonché l'impiego di concentrazioni elevate di reagenti alcalini, come ad esempio l'NaOH possono provocare la formazione di sottoprodotti inibenti la fermentazione da parte dei microrganismi, richiedendo processi atti a eliminare gli effetti tossici generati (Roberto *et al.*, 2004). È stato dimostrato infatti che il catione sodio possiede proprietà inibenti nei confronti della flora metanogenica (Kugelman e McCarty, 1965; Feijoo *et al.*, 1995). La soglia di tossicità dello ione Na<sup>+</sup>, pari a circa 0,3 M, raramente si raggiunge con pretrattamenti a modesti livelli di alcalinità. La scarsa biodegradabilità di substrati pretrattati a pH basici sembra essere quindi dovuta alla formazione di composti refrattari sotto condizioni di alto pH, come ad esempio le sostanze aromatiche che derivano dalla degradazione della lignina che costituisce i substrati lignocellulosici.

Altri metodi per migliorare la biodegradabilità di substrati organici includono la disintegrazione meccanica e la polverizzazione di solidi particolati, pretrattamenti microbici ed enzimatici per alcuni substrati specifici come cellulosa e lignina e la co-digestione di fanghi e FORSU.

Per co-digestione anaerobica si intende il processo attraverso cui flussi di sostanza organica di diversa provenienza vengono convogliati all'interno del medesimo digestore. Le prime applicazioni della co-digestione risalgono agli anni '20 del secolo scorso, anche se è a partire dagli anni '80 che il processo ha avuto nuovo impulso, con l'avviamento in Danimarca di impianti per il trattamento di reflui zootecnici e dell'industria alimentare. I principali vantaggi associati alla co-digestione sono legati alla maggiore stabilità del processo, alla creazione di condizioni ambientali più favorevoli per i microrganismi, alla diluizione di eventuali composti tossici. Un corretto bilanciamento del rapporto carbonio:azoto è essenziale per l'ottimizzazione della co-digestione.

I casi di co-digestione più frequentemente riportati in letteratura riguardano frazione organica dei rifiuti solidi urbani, fanghi di depurazione, letame e reflui industriali (Rada *et al.*, 2006). L'applicabilità del processo di co-digestione è stata studiata per diverse miscele di substrati: fanghi di supero e FORSU (Del Borghi *et al.*, 1999; Sosnowski *et al.*, 2003), fanghi primari e frutta e vegetali separati dalla FORSU (Gómez *et al.*, 2006), fanghi di supero e letame suino (Murto *et al.*, 2004), fanghi di supero e scarti di torrefazione (Neves *et al.*, 2006), acque di vegetazione e letame di pollame (Gelegenis *et al.*, 2007). In particolare, è stato dimostrato che la co-digestione della frazione organica di rifiuti solidi con il fango di depurazione consente di equilibrare in maniera efficace le caratteristiche dei due substrati di partenza, determinando un incremento di efficienza significativo per il processo complessivo. Infatti, le principali peculiarità della FORSU (alto rapporto C:N, basso contenuto di micro- e macro-nutrienti, alta concentrazione di sostanza biodegradabile e di sostanza secca) si combinano perfettamente con le caratteristiche dei fanghi di supero. Cecchi e Pavan (1996) hanno osservato un aumento della produzione di biogas superiore al 100% in un impianto pilota, passando dalla digestione di solo fango alla co-digestione con FORSU. In particolare, l'incremento di carico volumetrico (da 1,7 a 3,9 kgVS/m<sup>3</sup>d) applicato ha consentito di quintuplicare il tasso di produzione specifico di biogas da 0,55 a 2,5 m<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>d.



La co-digestione della frazione organica derivante dai rifiuti urbani e dei fanghi di depurazione consentirebbe dunque di ottimizzare il rendimento dell'impiantistica comunemente presente nei diversi bacini di utenza. Del resto, la miscelazione dei due diversi prodotti potrebbe permettere anche di compensare le fluttuazioni di massa stagionali dei rifiuti, di evitare sovraccarichi o al contrario carichi inferiori alla capacità stessa del digestore e di mantenere quindi più stabile e costante il processo.

All'interno di un sistema impiantistico che preveda la compresenza di impianto di depurazione delle acque munito di digestori anaerobici e impianto di compostaggio della FORSU, potrebbe essere realizzata l'integrazione dei due impianti, inviando la frazione organica dei rifiuti a digestione anaerobica con i fanghi di depurazione presso i digestori dell'impianto di depurazione stesso e i fanghi digeriti all'impianto di compostaggio per la stabilizzazione finale. Si otterrebbe il doppio vantaggio di ottenere energia dalla frazione organica presso l'impianto di depurazione ed un ammendante organico di qualità presso l'impianto di compostaggio.

La co-digestione della frazione organica di rifiuti urbani (FORSU) stessa unitamente ai fanghi di depurazione consentirebbe di ottenere immediati vantaggi all'interno di impianti già esistenti quali ad esempio:

- miglioramento delle rese di produzione di biogas dagli impianti di depurazione esistenti;
- miglioramento delle caratteristiche di stabilità biologica dei fanghi di depurazione;
- riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> grazie alla produzione di energia rinnovabile;
- riduzione dei problemi di gestione della FORSU

### **3.2.2 Fattori influenzanti il processo di produzione di idrogeno**

Le conoscenze relative ai processi di fermentazione in assenza di luce sono ancora in via di sviluppo pertanto è necessario affrontare problemi relativi sia all'aspetto metabolico che ingegneristico. In questo ambito, inoltre, dal punto di vista metabolico, per i batteri non vi sono vantaggi evolutivi validi nel produrre H<sub>2</sub> con rendimenti elevati e quindi l'apparato metabolico manca o, se presente, è soggetto a forti meccanismi di regolazione tesi a impedire un inutile spreco. Dal punto di vista pratico, il problema è che l'H<sub>2</sub> deve essere prodotto a elevate pressioni parziali nella fase liquida (in soluzione), a causa degli inevitabili limiti nel trasferimento che si incontrano nella pratica come, per esempio, nei fermentatori su vasta scala (Frigon e Guiot, 1992). Quindi, la catena di trasporto degli elettroni, che dovrebbe fornire l'agente riducente all'idrogenasi, deve operare ben al di sotto del potenziale redox dell'H<sub>2</sub> di -420 mV, tipico per la maggior parte delle ferredoxine. L'unico percorso metabolico ben noto che produce un riducente così forte in grandi quantità è quello che fornisce l'enzima nitrogenasi. Tuttavia, per molti batteri i meccanismi specifici di questo percorso non sono ancora ben definiti in alcuni dettagli.

Come discusso precedentemente, i processi strettamente anaerobici sono limitati dalla termodinamica, anche nel caso in cui si superi il limite di Thauer, a non più di otto moli di H<sub>2</sub> per mole di glucosio, e molto probabilmente un po' al di sotto di questo valore. Comunque, l'obiettivo di una fermentazione a H<sub>2</sub> realistica

dovrebbe essere vicino a una resa di dieci moli di  $H_2$  per mole di glucosio per essere in grado di competere con le fermentazioni a etanolo o a metano.

Come è stato detto in precedenza, l' $H_2$  è prodotto più facilmente a temperature più elevate, a causa della maggiore forza motrice termodinamica. Tuttavia, anche se i batteri termofili ( $>65\text{ }^\circ\text{C}$ ) producono un po' più  $H_2$  - fino a 3-4 moli di  $H_2$  per mole di glucosio - di quelli mesofili ( $25\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$ ) - circa 2-3 moli di  $H_2$  per mole di glucosio -, sono ancora entro il limite di Thauer; non sono noti dati su rendimenti maggiori. Le attività termofile inoltre risentono delle richieste energetiche necessarie per riscaldare i fermentatori e della scarsa crescita di molti ceppi termofili. Complessivamente, quindi, le fermentazioni ad alta temperatura non sembrano prospettare potenzialità maggiori rispetto ai processi mesofili.

Un'altra possibilità per le fermentazioni a  $H_2$  è la conversione di grandi quantità di biomassa lignocellulosica, che sono disponibili e attualmente sottoutilizzate. Nessuna di tali tecnologie ha ancora avuto successo commerciale, a causa della competizione dei combustibili fossili a basso costo.

La fermentazione di sostanze lignocellulosiche per produrre  $H_2$  avrebbe lo stesso limite delle fermentazioni da materiale lignocellulosico a etanolo, cioè il costo elevato per la conversione della biomassa grezza a zuccheri fermentabili, sia con enzimi sia con acidi. Le basse velocità, inevitabili nel caso dell'idrolisi enzimatica, avrebbero come risultato la predominanza delle fermentazioni metanogeniche, a spese di quelle etanoliche o a  $H_2$ . In breve, non c'è urgenza di studiare le fermentazioni a  $H_2$  che utilizzano materiali lignocellulosici perché, se mai venissero sviluppate fermentazioni a etanolo di questi materiali, qualsiasi processo fermentativo messo a punto per convertire zuccheri fermentabili in  $H_2$  sarebbe applicabile anche alla biomassa lignocellulosica.

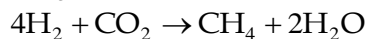
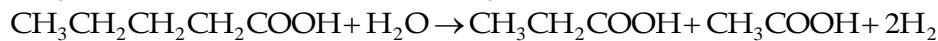
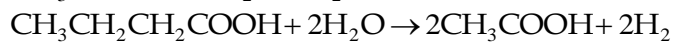
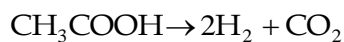
Infine, va presa in considerazione l'integrazione della produzione di  $H_2$  con lo smaltimento dei rifiuti. La principale applicazione delle tecnologie di digestione anaerobica (fermentazioni a  $CH_4$ ) è il trattamento di una grande varietà di rifiuti: acque di scarico, cibo e scarti di trasformazioni alimentari, animali, industriali, ecc. Per molti anni si sono studiati processi di digestione anaerobica in due stadi (Harper e Pholand, 1986), con gli obiettivi di aumentare la velocità di tali processi (dato ancora non dimostrato), evitare cortocircuiti e garantire un'operatività più stabile realizzando il primo stadio molto più breve del secondo, con minori tempi di ritenzione idraulica, con questi sistemi a due stadi è possibile ottenere la produzione di  $H_2$  nel primo stadio e di  $CH_4$  nel secondo stadio (caratterizzato da una maggiore durata e da un maggiore tempo di residenza idraulica). L' $H_2$  verrebbe generato soprattutto da amidi e zuccheri solubili presenti nei rifiuti, rendendo questo processo più adatto a essere applicato ai rifiuti alimentari e a quelli provenienti dall'industria di trasformazione alimentare. Nonostante queste fermentazioni in due stadi siano state studiate per molti anni, le loro applicazioni al fine di produrre  $H_2$  non sono state indagate solo recentemente (Benemann *et al.*, 2004; Camilli e Pedroni, 2005). L'interesse nella produzione di tali miscele  $H_2$ - $CH_4$  consiste nel fatto che esse bruciano in modo più pulito nei motori a combustione interna, fornendo un carburante di maggior valore rispetto al semplice  $CH_4$  prodotto dalla digestione anaerobica (Benemann, 1998). Comunque, a lungo termine, l'obiettivo centrale della ricerca e dello sviluppo sul bioidrogeno deve essere quello di ottenere fermentazioni con rendimenti più alti, cioè circa 10 moli di  $H_2$  per mole di glucosio. L'obiettivo immediato della ricerca

in questo campo dovrebbe essere la produzione di un modello di laboratorio per questa reazione, necessario per il passaggio alla scala industriale.

#### Trattamenti per la selezione di ceppi batterici idrogeno-produttori

E' ormai noto che le fasi metaboliche della digestione anaerobica sono svolte da differenti ceppi microbici che vengono selezionati a seconda della composizione chimica del substrato nonché di variabili di processo quali la temperatura, il pH o la concentrazione di acidi volatili (Giordano, 2008; Pantano, 2008).

Per aumentare la produzione di H<sub>2</sub> tramite i processi biologici è necessario inibire i batteri fermentativi idrogenofili in grado di produrre metano tramite il consumo dell'H<sub>2</sub> e dei VFA generati durante la fase di acidogenesi/acetogenesi (Hallenbeck *et al.*, 2002). Le reazioni fermentative che implicano il consumo dell'idrogeno sono le seguenti (Das e Veziroglu., 1981):



La specie microbica dei *Clostridia*, è nota per il fatto che risulta in grado, grazie alla capacità di formare spore, di sopravvivere in condizioni di temperatura molto elevate, cosa che è preclusa alla maggioranza dei batteri metanigeni (Lay *et al.*, 1999; Kawagoshi *et al.*, 2005; Hu e Chen, 2007; Alibardi e Cossu, 2008). In molti studi sperimentali, dunque, il pretrattamento termico dell'inoculo viene condotto al fine di consentire la selezione dei microrganismi idrogeno-produttori e l'eliminazione di quelli potenzialmente in grado di produrre CH<sub>4</sub> a partire dall'H<sub>2</sub> (metanigeni idrogeno filii).

Altri metodi che vengono utilizzati per la selezione dei ceppi batterici (Kim *et al.*, 2004), includono brevi tempi di ritenzione idraulica dei reattori o bassi pH (4,5 < pH < 6), infatti i batteri metanogenici sono sensibili al pH e soggetti a tempi di riproduzione molto più lenti rispetto quelli dei batteri fermentativi, di conseguenza vengono allontanati dal sistema.

Nonostante molti studi di letteratura abbiano dimostrato che i batteri maggiormente coinvolti nella produzione di H<sub>2</sub> sono i batteri della specie *Clostridium* (Nath *et al.*, 2004; tuttavia alcune ricerche sperimentali (Tommasi *et al.*, 2008) hanno dimostrato che l'utilizzo di colture miste rappresenta un approccio maggiormente promettente e meno costoso per raggiungere una maggiore produzione di idrogeno (Ren *et al.*, 2006).

I batteri facoltativi sono meno sensibili alla presenza di ossigeno rispetto ai microrganismi strettamente anaerobi (i.e. *Clostridia*), poiché sono in grado di reagire meglio agli ingressi accidentali di O<sub>2</sub> all'interno dei reattori (Nath *et al.*, 2004, Li *et al.*, 2006)

Un altro pretrattamento sull'inoculo avente lo scopo di eliminare la biomassa metanigena idrogenofila consiste nel sottoporre il fango di inoculo ad un processo di aerazione previo utilizzo all'interno del sistema di digestione. Lavagnolo *et al.*, 2008 hanno dimostrato l'efficacia di questo pretrattamento in prove di digestione anaerobica in batch, in cui si è utilizzato come substrato di crescita glucosio e un fango granulare anaerobico. Il processo di aerazione

sembra aver avuto anche un'influenza sul processo di crescita dei microrganismi idrogeno produttori.

Il secondo step sperimentale della sperimentazione ha riguardato la produzione di metano a partire dagli acidi grassi prodotti nella precedente fase di produzione di idrogeno, con un sistema di reattori in serie (Zurawski *et al.*, 2005, Rechtenbach *et al.*, 2008,)

I risultati hanno dimostrato che un'aerazione di 2 giorni non è sufficiente ad inibire la biomassa metanigena, infatti la resa di H<sub>2</sub> misurata è dell'ordine di 70 NmlH<sub>2</sub>/g<sub>glucosio</sub> (a causa della presenza di metano nel biogas che riduce la resa in idrogeno). Prolungando la durata del pretrattamento aerobico sul fango è stato osservato un aumento nella resa di H<sub>2</sub> (122-152 NmlH<sub>2</sub>/g<sub>glucosio</sub>), con totale assenza di metano nel biogas per la durata complessiva della prova (25 giorni).

Tuttavia, l'aumento eccessivo dell'aerazione sembra condurre comunque ad una riduzione della produzione di idrogeno; infatti, in questo caso i batteri intraprendono altri pattern metabolici non connessi con la produzione del gas di interesse. In generale dunque, gli autori hanno dimostrato che 3-4 giorni sono sufficienti a selezionare una biomassa idrogeno-produttrice dall'inoculo, tuttavia ulteriore tempo per l'aerazione è necessario per inibire i batteri metanigeni idrogenotrofi nel fango.

Per testare la stabilità nella produzione di H<sub>2</sub> sono stati realizzati dei batch ulteriori costituiti da glucosio e dal fango pretrattato aerobicamente (per 4 giorni); su di essi sono stati effettuati degli incrementi di carico di glucosio (Tabella 3.4), quando la resa di idrogeno veniva a stabilizzarsi. Le ulteriori aggiunte di substrato degradabile non consentono di raggiungere le rese iniziali. Questo fatto è legato essenzialmente alla diminuzione di pH che è riscontrata soprattutto dopo l'aggiunta del secondo carico di glucosio, a conferma del fatto che nella dark fermentation il valore ottimale di pH è attorno a 5,5; ulteriore causa di riduzione nella resa di idrogeno è legata all'accumulo dei VFA prodotti.

pH iniziale	I carico di glucosio		II carico di glucosio		III carico di glucosio	
	R <sub>H2</sub>	pH finale	R <sub>H2</sub>	pH finale	R <sub>H2</sub>	pH finale
7,74	163	4,7	49	4,2	25	4,2

**Tabella 3.4 Rese d'idrogeno (Nml H<sub>2</sub>/gglucosio) e valori di pH ottenuti durante l'esperimento, con ulteriori aggiunte di carico organico nel sistema (Lavagnolo *et al.*, 2008)**

Nella successiva fase di analisi il substrato utilizzato per la produzione di idrogeno (relativo al primo carico di glucosio) è stato impiegato per la produzione di CH<sub>4</sub>. La produzione di metano è iniziata immediatamente raggiungendo una resa pari a 346 NmlCH<sub>4</sub>/g<sub>glucosio</sub> e i VFA prodotti nella prima fase della digestione sono consumati nella fase metanigena.

#### Effetti del ferro (Fe<sup>2+</sup>)

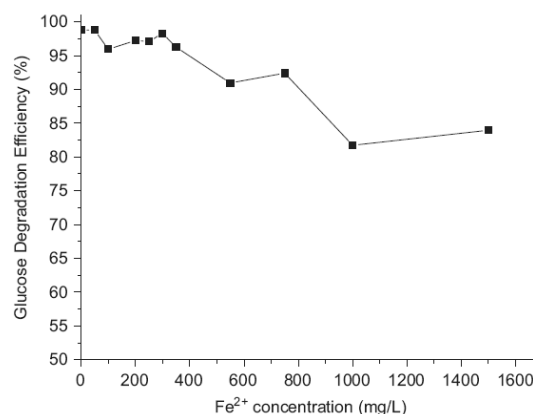
Molti studi concernenti la produzione di idrogeno tramite processi fermentativi, sono incentrati sulle caratteristiche dei substrati organici sottoposti a digestione e sui parametri operativi ad essa relativi (pH, temperatura, presenza di micronutrienti, ecc). Tuttavia, non sono molte le ricerche che hanno lo scopo di investigare su come nutrienti inorganici, specialmente ioni metallici, possano

influire sul processo di produzione dell'idrogeno. Il ferro in particolare è un elemento essenziale per la produzione di H<sub>2</sub> per via fermentativa da parte di batteri anaerobi; sono stati, infatti, condotti alcuni studi sugli effetti della concentrazione di ferro sulla produzione biologica d'idrogeno, all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi.

Lee *et al.*, nel 2001 hanno studiato tramite test in batch l'effetto della concentrazione del Fe<sup>2+</sup> (nell'intervallo 0-1764 mg/l) sulla produzione fermentativa di idrogeno a partire da saccarosio, in condizioni mesofile di temperatura e pH iniziale pari a 6. Le migliori rese di produzione (132 ml/g<sub>saccarosio</sub>) si sono avute per concentrazioni di Fe<sup>2+</sup> pari a 353 mg/l. Un altro studio condotto da Yang nel 2006 in reattore batch, in condizioni analoghe di temperatura, ma pH iniziale pari a 7 e substrato di partenza costituito da cereali, ha dimostrato che nel range di concentrazione compreso tra 0 e 1474 mg/l di Fe<sup>2+</sup> la massima resa di idrogeno (296 ml/g di cereale) è stata ottenuta con una concentrazione del metallo pari a 296 mg/l. Nelle stesse condizioni, Ding nel 2004, studiando l'effetto del metallo sulla degradazione del glucosio ha ottenuto che la massima resa in idrogeno (144 ml/g<sub>glucosio</sub>) si è riscontrata per una concentrazione di Fe<sup>2+</sup> pari a 200 mg/l.

Le grandi differenze tra le rese d'idrogeno ottenute, nonché i valori ottimali della concentrazione di ferro, potrebbero essere imputati ai diversi substrati impiegati e alle differenze tra le condizioni operative di processo (pH iniziale, concentrazione dei substrati, ecc.).

La sperimentazione condotta da Wang e Wan nel 2008, ha avuto lo scopo di investigare gli effetti della concentrazione di ferro bivalente (nel range 0-1500 mg/l), utilizzando come substrato il glucosio in test in batch. In opportune concentrazioni il ferro bivalente è in grado di incrementare le rese di produzione dell'H<sub>2</sub> e la produzione cumulata dello stesso. In questo studio, in cui il pH inizialmente è stato corretto al valore di 7, si è ottenuta una massima produzione cumulata normalizzata di idrogeno pari a 311 ml/g<sub>glucosio</sub> superiore del 58% rispetto al bianco di controllo; la concentrazione ottimale del ferro è risultata compresa tra i 300-350 mg/l (Figura 3.6).



**Figura 3.6 Effetto della concentrazione del Fe<sup>2+</sup> sull'efficienza di degradazione del glucosio (Wang e Wan, 2008)**

Nel range ottimale di concentrazione è stata osservata anche una migliore degradazione del glucosio che ha raggiunto valori compresi tra il 96-98% (Figura

3.7). Per quanto riguarda il valore del pH finale, è stata osservata una graduale diminuzione al di sotto del valore 5, con conseguente diminuzione della produzione di  $H_2$ , all'aumentare della concentrazione di  $Fe^{2+}$ : in particolare, in corrispondenza della concentrazione ottimale del metallo il valore del pH risulta compreso tra 5,5-6, mentre valori più alti o più bassi tendono a deprimere la produzione del gas (Figura 3.8).

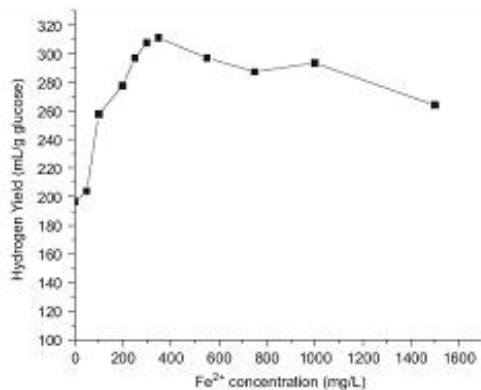


Figura 3.7 Effetto della concentrazione del  $Fe^{2+}$  sulla resa di produzione dell'idrogeno (Wang e Wan, 2008)

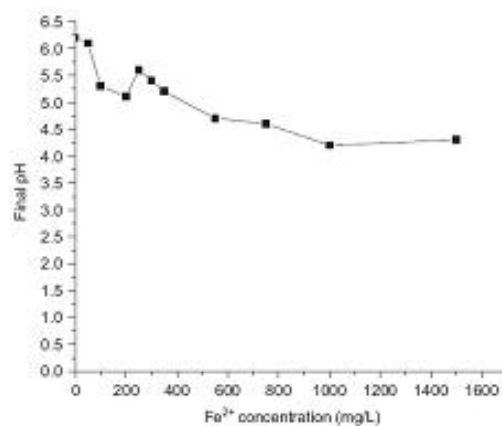


Figura 3.8 Effetto della concentrazione del  $Fe^{2+}$  sul pH finale (Wang e Wan, 2008)

Riguardo la produzione degli acidi grassi i principali metaboliti sono stati l'acetico, il butirrico e l'etanolo; in particolare questi ultimi due sono stati quelli maggiormente prodotti in corrispondenza delle concentrazioni ottimali di ferro. La fermentazione ha escluso quasi totalmente l'acido propionico.

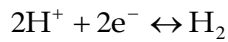
In studi condotti da altri autori (Ding *et al.*, 2004) è stata rilevata una maggiore presenza del propionico nel digestato e una corrispondente diminuzione della produzione di idrogeno. Un'elevata concentrazione di questo acido in soluzione potrebbe ostacolare il processo di produzione dell' $H_2$ , in quanto la resa di conversione dell'acido propionico in  $H_2$  e acido acetico è molto lenta; questo può comportare un accumulo dell'acido nella soluzione con conseguente inibizione dell'attività biologica degli idrogeno-produttori. Un altro fattore che può ostacolare la produzione del gas, potrebbe essere legato alla presenza di *Propionibacterium*, il quale non è in grado di metabolizzare il glucosio e produrre  $H_2$ , a causa della mancanza dell'enzima idrogenase.

I risultati di differenti ricerche hanno confermato che il dosaggio ottimale di ferro all'interno del sistema anaerobico, così come quello inibente la produzione di  $H_2$ , sono strettamente dipendenti dal substrato, dall'inoculo e dalle condizioni operative utilizzate nel processo di digestione. Ciò implica che al fine di valutare l'effetto dei metalli sulla produzione fermentativa di  $H_2$ , è necessario condurre una ricerca dedicata allo specifico substrato che si intende testare.

Nonostante le diverse ricerche svolte sull'argomento siano state realizzate su zuccheri semplici, risulta di notevole importanza valutare l'effetto di questi metalli sull'evoluzione del processo biologico di fermentazione di un substrato complesso, come la frazione organica dei rifiuti, al fine di comprendere i fenomeni che potrebbero verificarsi in reattori anaerobici su scala reale.

### L'effetto del pH e dei VFA

Il controllo del pH è di primaria importanza per la produzione di H<sub>2</sub>, a causa dell'effetto dello stesso sull'enzima Idrogenase che catalizza la reazione reversibile di formazione dell'H<sub>2</sub> a partire da elettroni e protoni (Tamagnini *et al.*, 2002):



Adams e Mortensen (1984) hanno studiato gli effetti del pH sull'enzima Idrogenase, che catalizza la formazione di H<sub>2</sub>. L'attività di tale enzima nelle forme I e II decresce rapidamente per pH<5. In conclusione, anche in relazione agli studi sperimentali precedentemente descritti, si comprende l'importanza della ferredoxina, come trasportatore di elettroni nel ruolo svolto dall'idrogenase. Il ferro, componente della ferredoxina, può incrementare l'attività dell'enzima solo in appropriate concentrazioni, incrementando così la produzione fermentativa di idrogeno. I differenti studi condotti sull'argomento hanno dimostrato che è necessario valutare in base alle condizioni operative di digestione e al substrato impiegato, variabili caso per caso, quale sia la concentrazione ottimale di Fe<sup>2+</sup> in grado di incrementare la produzione di H<sub>2</sub>.

Quando i batteri crescono sfruttando un substrato organico, essi ossidano le molecole organiche in esso presente. L'ossidazione genera un eccesso di elettroni che devono essere "smaltiti" per ripristinare la neutralità dell'ambiente chimico (Nath *et al.*, 2004); diversi composti, come i protoni, possono agire come accettori di elettroni; in particolare, proprio questi ultimi possono essere ridotti quindi ad idrogeno molecolare tramite la reazione precedentemente riportata, ripristinando il bilancio di elettroni. Questo fenomeno può verificarsi soltanto se esiste una differenza di potenziale elettrico, in altre parole è necessario un ambiente riducente per la produzione di H<sub>2</sub>. L'aumento del potenziale redox durante la fermentazione è dovuto all'eccesso di protoni H<sup>+</sup> proporzionalmente al consumo del substrato organico (Logan, 2007). A conferma di ciò Tommasi *et al.* nel 2008, hanno dimostrato che quando il pH è molto basso l'ambiente è meno riducente e la produzione di biogas si arresta. Al contrario quando il pH non cambia durante la fermentazione, in altre parole il mezzo viene tamponato, l'eccesso di protoni viene rimosso e il potenziale redox rimane costantemente riducente: in queste circostanze può essere ottenuta un'elevata produzione di idrogeno. La correzione del pH a valori nel range 5,5-6,7 ottimale per la produzione di H<sub>2</sub>, appare dunque di fondamentale importanza.

Numerose ricerche sperimentali sono state effettuate allo scopo di comprendere gli effetti del pH e di prodotti intermedi della digestione sulla produzione di idrogeno.

Condizionamenti applicati a monte del processo di digestione possono riguardare la regolazione del pH iniziale delle matrici sottoposte a digestione in un campo di valori sufficientemente ampio, al fine di valutare l'influenza del pH sulle rese di conversione in H<sub>2</sub> (Giordano, Pantano, 2008; Khanal *et al.*, 2004). È noto infatti da precedenti studi di letteratura che il pH del sistema di digestione è in grado di influenzare in maniera significativa le rese di produzione di H<sub>2</sub>, determinando la natura dei percorsi metabolici compiuti dalla biomassa anaerobica (Show *et al.*, 2007; Lo *et al.*, 2008). I risultati degli studi sperimentali

fino ad oggi condotti hanno tuttavia mostrato come la dipendenza della produzione di  $H_2$  dal pH del sistema sia a sua volta funzione del tipo di substrato da degradare e delle caratteristiche della biomassa e sia dunque strettamente dipendente dalle condizioni specifiche del processo di digestione.

Studi sperimentali condotti a scala di laboratorio in reattori batch hanno dimostrato la notevole influenza del pH iniziale nella digestione anaerobica di deiezioni suine inoculate con fango aerobico (Giordano, 2008). Nella Figura 3.9 sono riportate le curve che rappresentano la produzione cumulata di  $H_2$  (NmL/gCOD<sub>0</sub>), differenziate rispetto a quattro valori iniziali di pH (4,5, 5,5 e 7,8) per le prove. Si può notare che il valore ottimale del pH iniziale per la produzione di  $H_2$  è pari a 5,5, mentre si osserva una diminuzione di circa il 20% all'aumentare del pH fino ad 8. Se si fa riferimento al contenuto di  $H_2$  nel biogas, si osserva che questo risulta pressoché indipendente sia dal tempo che dal pH iniziale delle miscele, in termini percentuali (la percentuale massima raggiunta è dell'ordine del 40%).

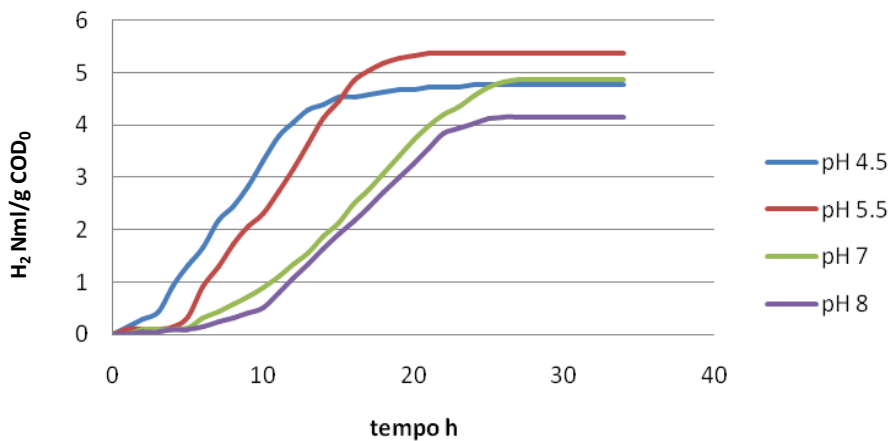


Figura 3.9 Produzione di  $H_2$  in funzione del pH iniziale delle miscele (Giordano, 2008)

Come evidenziato da molti studi, i VFA svolgono, ai fini dell'evoluzione del processo di digestione anaerobica, un ruolo fondamentale. Se infatti la loro produzione può essere utilizzata come indice dell'evoluzione delle reazioni di acidogenesi con contestuale produzione di  $H_2$ , i VFA costituiscono il substrato utilizzato dai microrganismi metanigeni per la produzione di  $CH_4$  e  $CO_2$ . È stato osservato in alcuni studi che la formazione di VFA viene inibita (Ren *et al.*, 1997) ad un determinato valore della concentrazione dell'acido acetico che dipende dal tipo di substrato e dalle condizioni operative del processo. Al raggiungimento del picco di concentrazione dell'acido acetico si osserva infatti una diminuzione della concentrazione dei VFA a maggior numero di atomi di carbonio, dovuta al fatto che, inibita la fase di acetogenesi, hanno inizio le reazioni di metanogenesi che ne provocano la degradazione a  $CH_4$  e  $CO_2$ .

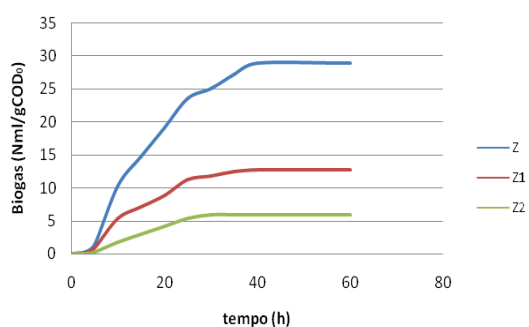
Le prove condotte sulle deiezioni suinicole precedentemente citate hanno mostrato concentrazioni piuttosto elevate di acido acetico, con un andamento crescente nel tempo e tendente ad un valore asintotico compreso tra circa 4000 e circa 5000 mg  $CH_3COOH/l$ . Ciò ha portato a formulare l'ipotesi che, nelle condizioni di digestione indagate nel corso del presente studio, possano essersi verificati fenomeni di inibizione della fase di acidogenesi per effetto dell'accumulo di VFA, in particolare, dell'acido acetico. Per dimostrare



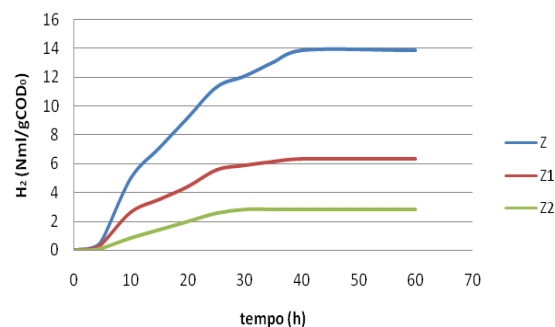
l'attendibilità di tale ipotesi è stato effettuato un post-trattamento sul digestato procedendo all'estrazione dei VFA dallo stesso mediante distillazione in corrente di vapore. Le prove sono state condotte su miscele di glucosio monoidrato inoculato (con COD<sub>0</sub> analogo alle prove condotte con le deiezioni suinicole) a pH 5.5.

I risultati di tale prova hanno permesso di effettuare un confronto con quelli ottenuti dalle prove su refluo suinicolo fornendo alcune indicazioni sui possibili percorsi metabolici responsabili della degradazione del substrato complesso. Sul digestato ottenuto al termine della prova (Z) con il glucosio è stata successivamente effettuata una distillazione in corrente di vapore per consentire la parziale rimozione dell'acido acetico, l'accumulo del quale inibisce il processo di produzione dell'H<sub>2</sub>.

Il processo di distillazione e successiva digestione è stato ripetuto per ulteriori due cicli (prove Z2 e Z3) valutando in ciascun caso il guadagno in termini di produzione di biogas (Figura 3.10). La prova Z3 non ha fornito risultati significativi dal punto di vista della produzione di H<sub>2</sub>, motivo per cui il ciclo combinato di distillazione e digestione è stato interrotto a tale prova (Figura 3.11).



**Figura 3.10** Produzione cumulata di biogas per le prove Z, Z1 e Z2 (Giordano, 2008)



**Figura 3.11** Produzione cumulata di H<sub>2</sub> per le prove Z, Z1 e Z2 (Giordano, 2008)

Il trattamento di distillazione applicato produce un guadagno notevole in termini di produzione di biogas, che aumenta di circa il 50% e di circa il 25% a seguito rispettivamente del primo e del secondo stadio di distillazione.

I risultati relativi alla produzione cumulata di H<sub>2</sub> per le tre prove Z, Z1 e Z2 sono stati rappresentati in maniera complessiva per fornire la produzione di H<sub>2</sub> cumulata totale (Figura 3.12), considerando il processo complessivo come un processo a stadi successivi di digestione anaerobica e distillazione del digestato.

I due flessi presenti sulla curva sono dovuti al periodo di acclimatazione della biomassa, associato al fatto che a valle di ciascuno dei due stadi di distillazione si è proceduto a fornire un nuovo inoculo all'interno dei reattori di digestione. Il contenuto di H<sub>2</sub> nel biogas non risulta influenzato dal trattamento di distillazione, attestandosi per tutte le prove a valori di circa il 45-50% in volume.

Confrontando la curva teorica relativa alla produzione di H<sub>2</sub> cumulata complessiva con quella relativa alla prova effettuata senza post-condizionamento (prova Z) entrambe ottenute tramite interpolazione dei dati sperimentali con il modello matematico di Gompertz, è possibile notare che la doppia distillazione consente un incremento delle produzioni di H<sub>2</sub> dell'ordine del 75% (Figura 3.13).

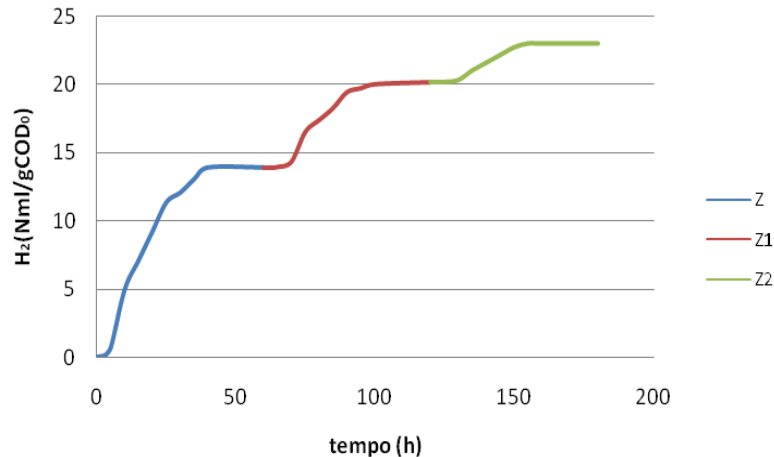


Figura 3.12 Produzione cumulata totale di H<sub>2</sub> nel processo combinato di digestione/distillazione (Giordano, 2008)

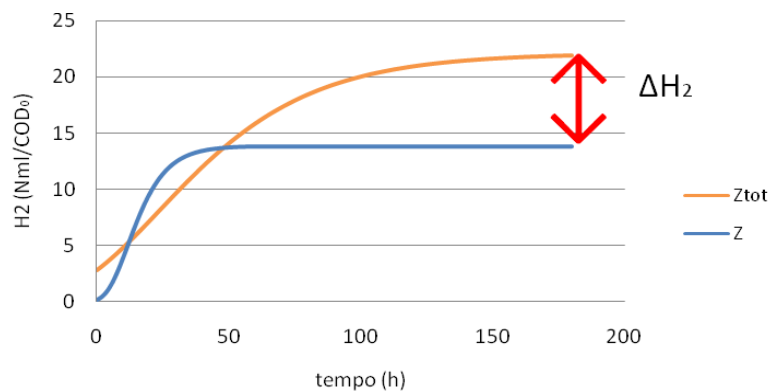


Figura 3.13 Aumento della produzione di H<sub>2</sub> ottenuto mediante post-condizionamento del substrato (Giordano, 2008)

E' evidente che nel processo di digestione/distillazione a tre stadi la maggiore produzione di H<sub>2</sub> ottenuta avviene a spese di un incremento del tempo di digestione da 50 ore a 150 ore.

Un altro elemento da non sottovalutare nella prova è la maggiore produzione di acido acetico, con un aumento di circa il 50%; se si considera che il 70% del metano prodotto nella fase metanigena della digestione anaerobica proviene dalla degradazione dell'acido acetico (APAT, 2005), si può conseguentemente ipotizzare un aumento di produzione del metano di circa il 35%.

#### Effetti della codigestione di substrati di origine diversa

La codigestione di substrati organici di diversa origine al fine di aumentare la produzione di biogas è pratica standard ormai da diversi anni, come già accennato nei precedenti paragrafi, in relazione al processo completo di digestione anaerobica.

In particolare, la co-digestione della frazione organica dei rifiuti urbani e fanghi di depurazione rappresenta una frontiera interessante nello sviluppo dei futuri sistemi integrati per la gestione del ciclo dei rifiuti urbani per i vantaggi precedentemente descritti.

Uno studio sperimentale condotto da Pantano nel 2008 ha avuto lo scopo di promuovere l'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica di un substrato complesso come la FORSU, individuando i parametri operativi fondamentali per massimizzare la produzione di bioidrogeno, considerando miscele diverse in codigestione.

I substrati utilizzati in questa sperimentazione in percentuali diverse sono stati:

- FORSU sintetica (ricostituita in laboratorio sulla base di dati di letteratura);
- acque di vegetazione, residuo della mulitura delle olive;
- fango aerobico da un impianto di trattamento delle acque reflue di Roma.

Le acque di vegetazione ed il fango aerobico sono stati scelti sia per ottenere una prima regolazione del pH della miscela iniziale, sia per garantire il necessario apporto di specie batteriche che hanno una comprovata capacità di produzione di idrogeno.

Infatti, per quanto riguarda le acque di vegetazione, vengono studiate per ottenere idrogeno sfruttando batteri fotosintetici (Eroglu *et al.*, 2004), mentre, per quanto riguarda l'inoculo, esperienze più remote (Ueno *et al.*, 1995) hanno dimostrato che in condizioni anaerobiche il fango aerobico produce un biogas più ricco di idrogeno rispetto a quello prodotto da un fango anaerobico. Ciò è dovuto alla scarsa presenza nel fango aerobico di batteri metanigeni, anaerobi obbligati e dominanti rispetto agli idrogeno-produttori. L'inoculo è stato comunque anche sottoposto a trattamento termico allo scopo di eliminare la biomassa metanigena in esso presente. Nel corso della sperimentazione l'autore ha messo in evidenza che l'utilizzo di un fango fresco consente di ottenere maggiori rese sia in termini di biogas che di idrogeno. Si ritiene che questo effetto sia dovuto all'instaurarsi di condizioni anaerobiche all'interno del fango più vecchio, che inibiscono in parte lo sviluppo della biomassa idrogeno-produttrice (Van Ginkel *et al.*, 2005).

Sono state eseguite delle prove di codigestione in condizioni mesofile di temperatura con le seguenti miscele:

- 70% FORSU + 10% acqua di vegetazione +20% inoculo (prove B);
- 35% FORSU + 10% acqua di vegetazione +55% inoculo (prove S);
- 35% FORSU+65% inoculo (prove D).

In ogni prova sono stati investigati il contenuto in SV, la produzione di biogas ed il pH, parametri necessari per comprendere le cinetiche di degradazione del processo.

La prima miscela non ha reso necessaria alcuna correzione di acidità, in quanto sono sempre stati misurati valori di pH pari a  $5,5 \pm 0,1$  e la maggiore produzione di idrogeno si è osservata tra le 6 e le 12 ore dall'inizio della digestione; in Tabella 3.5 sono riportate le produzioni massima cumulate di H<sub>2</sub> e di biogas normalizzate rispetto ai solidi volatili inizialmente presenti nel batch. Le prove B1, B2 e B3, si riferiscono alla stessa prova condotta in triplo.

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
<b>biogas (Nml/gSV<sub>0</sub>)</b>	46,40	45,85	46, 11
<b>H<sub>2</sub>(Nml/gSV<sub>0</sub>)</b>	15,99	16,35	16,29

**Tabella 3.5 Produzioni massime di biogas ed idrogeno in funzione dei SV iniziali (Pantano, 2008)**

Spingendosi a tempi di digestione maggiori delle 12 ore si è riscontrato un aumento del biogas prodotto in termini di volumi, ma con percentuali di idrogeno sempre più piccole.

Il biogas prodotto oltre le 12 ore è composto quasi esclusivamente da CO<sub>2</sub>, probabilmente a causa di uno shift metabolico, in corrispondenza di una diminuzione del pH al di sotto di 4,5, che determina il passaggio dalla fermentazione butirrica alla fermentazione alcolica o, in caso di carenza di ferro, alla fermentazione di tipo misto.

Il passaggio alla fermentazione alcolica è stato dimostrato anche dalla presenza di notevoli quantità di etanolo nel digestato, evidenziato tramite l'analisi dei VFA sullo stesso. Si ipotizza anche la concomitante presenza di una fermentazione lattica, poiché in alcuni casi l'aggiunta di una soluzione nutriente contenente ferro e magnesio ha consentito il ripristinarsi della produzione. In particolare, gli acidi che sono prodotti in maggior quantità sono l'acido acetico e l'acido butirrico a conferma del fatto che il tipo di fermentazione più favorevole allo sviluppo di idrogeno è la fermentazione acetico/butirrica.

La seconda miscela dato il più alto contenuto di inoculo, ha richiesto episodiche correzioni del pH iniziale, che così è stato puntualmente riportato da 6 (valore che la miscela tendeva a raggiungere naturalmente) a 5,5, mediante aggiunta di HCl. Le produzioni massime cumulate di idrogeno raggiunte sono maggiori rispetto a quelle ottenute dalla prima miscela (Tabella 3.6). Le prove S3, S4 e S5, si riferiscono alla stessa prova condotta in triplo. Anche in questo caso si è osservato un arresto della produzione di idrogeno quando il pH scende al di sotto di 4,5.

	S3	S4	S5
biogas (Nml/gSV <sub>0</sub> )	47,20	44,54	53,08
H <sub>2</sub> (Nml/gSV <sub>0</sub> )	35,56	33,68	35,44

**Tabella 3.6 Produzioni massime di biogas ed idrogeno in funzione dei SV iniziali (Pantano, 2008)**

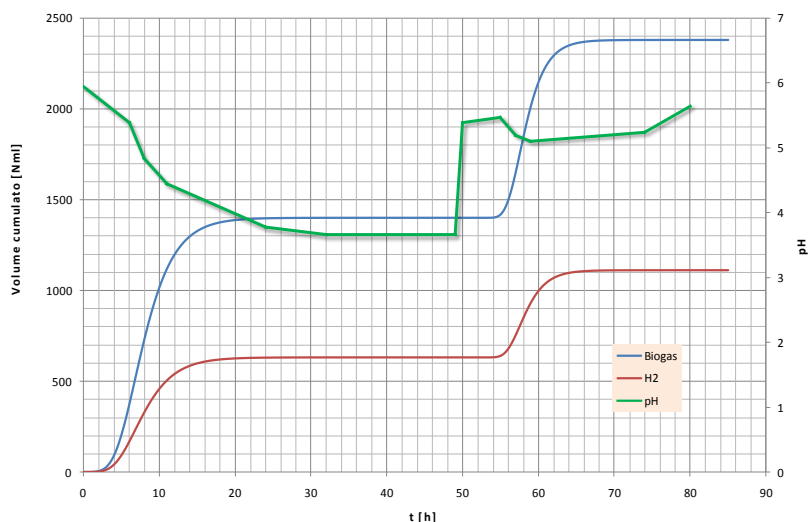
Con l'ultima miscela (prova D) si è cercato di ripristinare la produzione di idrogeno, eliminando l'eccesso di VFA accumulati, tramite distillazione del refluo una volta terminata la fermentazione, essendo questo trattamento risultato efficace secondo altri studi condotti (Giordano, 2008). Dopo la prima fase di produzione, la fermentazione ha ripreso con buone rese raggiungendo le produzioni mostrate in Figura 3.14.

La distillazione è stata effettuata dopo 50 ore dall'inizio della prova, quando la produzione sia di biogas che di idrogeno risultava terminata. Il primo effetto evidente è stato di riportare il pH nel range ottimale per la produzione di idrogeno (Figura 3.14).

I valori di pH sono rimasti poi sempre al di sopra di 5, a differenza di tutte le altre prove, in cui il pH è sceso rapidamente fino ad arrivare addirittura sotto le 4 unità.

Altra considerazione da fare riguarda la stabilità della percentuale di idrogeno all'interno del biogas prodotto, che in media è stata del 49%, nell'arco di più di 30 ore, con picchi di quasi il 60% in volume. Ciò significa che non c'è stato, dopo la distillazione, lo shift metabolico osservato nelle altre prove, che ha portato, per tempi di ritenzione superiori alle 18 ore, alla produzione quasi esclusiva di CO<sub>2</sub>.

Complessivamente il confronto tra le diverse prove effettuate ha mostrato che la percentuale media di idrogeno, nella zona attiva di produzione, si attesta sul 32% nelle prove B, mentre arriva al 42% nelle prove S e nella prova D. Inoltre, gli andamenti del pH, denotano una più rapida acidificazione dell'ambiente nelle prove B.



**Figura 3.14** Produzione cumulata di biogas ed idrogeno ed andamento del pH (Pantano, 2008)

Appare chiaro, quindi, come il processo di digestione anaerobica con eccessivi carichi organici, porti ad uno scompensamento del processo con il conseguente spostamento della via metabolica verso fermentazioni che producono CO<sub>2</sub> ed altri metaboliti, diversi dall'acido acetico e butirrico, come l'etanolo, tipico prodotto della fermentazione alcolica. Ad ulteriore conferma di questa ipotesi si può osservare che le produzioni specifiche più alte sono state ottenute nelle prove con una percentuale di solidi totali minore.

Risulta inoltre importante rimuovere l'H<sub>2</sub> in eccesso dal sistema e controllare che il pH sia ai valori ottimali per mantenere la produzione del gas; se la concentrazione di H<sub>2</sub> aumenta troppo si accumulano nel sistema molecole ad alto peso molecolare come l'acido propionico, che spostano il processo verso altri pattern metabolici (Feng Li *et al.*, 2007); si è osservato che ad una diminuzione della pressione parziale dell'idrogeno corrisponde un incremento del rapporto acetato/butirrato e un aumento della produzione di H<sub>2</sub>.

Il controllo del pH è importante anche per sopprimere i consumatori di H<sub>2</sub> ed ottenere una coltura più ricca di specie *Clostridia* alto-produttori di idrogeno (Oh *et al.*, 2003).

### 3.2.3 Ottimizzazione del processo di produzione del metano

In relazione al processo di codigestione precedentemente descritto, alcuni studi sperimentali condotti tramite test in batch su differenti substrati (Sosnowski *et al.*, 2008) hanno dimostrato l'importanza della presenza di un co-substrato nella produzione di metano. Nella sperimentazione il pH non è stato corretto allo scopo di verificare se il processo di digestione proseguisse senza andare incontro a fenomeni di inibizione, legati ad esempio all'accumulo degli acidi grassi

all'interno del reattore. I substrati utilizzati nelle prove sperimentali sono stati i seguenti:

- matrice sintetica simulante la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (durata delle prove: 40 giorni);
- fango primario e fango attivo ispessito (durata delle prove: 23 giorni);
- miscela di fango primario (75% in vol.) e FORSU (25% in vol.) (durata della prova: 26 giorni).

Durante la prova relativa al primo substrato, la produzione di biogas viene ad un certo punto inibita a causa dello shift di pH verso valori acidi ( $\text{pH} < 4$ ), generato dall'accumulo di acidi grassi all'interno del reattore. Invece la presenza di un co-substrato ha avuto un effetto tampone sul brodo fermentativo e quindi anche in corrispondenza di un aumento della concentrazione dei VFA, il pH è rimasto pressoché stabile, e la produzione del biogas non è stata interrotta.

I risultati delle prove hanno mostrato che la maggiore produzione cumulata in volume di biogas è stata proprio quella relativa alla matrice co-digerita, simile in valore a quella raggiunta dal substrato fangoso.

Un altro possibile metodo per aumentare la produzione anaerobica del metano si basa sulla stimolazione dell'attività di cellule lisate. La lisi della cellula microbica consente il rilascio di DNA solubile ad alto peso molecolare da parte delle cellule con parete e membrana danneggiate e successiva dissociazione dei complessi DNA-proteine tramite denaturazione con opportuni reattivi chimici e/o proteolisi.

L'aumento dell'attività di tale cellule è causato da enzimi rilasciati dalle cellule lisate e dalle proprietà stimolanti di altri composti che sono presenti all'interno della cellula stessa, rilasciati a seguito della rottura della membrana (Dohanyos *et al.*, 1997). In tutti i casi di addizione del lisato si è osservato un incremento della produzione di metano.

Un altro possibile metodo per aumentare la produzione di metano si basa, come detto, sul controllo del pH, con massimizzazione della produzione per pH nel range 6,5-7,8 (Amodio *et al.* 2008).

L'individuazione dei molteplici fattori che intervengono nel processo di digestione anaerobica e che consentono di controllarne l'efficienza, ossia omogeneizzazione, carico, temperatura, umidità, tempo di ritenzione dei solidi, disponibilità di elementi nutrienti e capacità tampone, sono gli elementi fondamentali per il buon funzionamento degli impianti per la produzione di biogas (Krystek *et al.*, 2001).

L'efficienza dell'impianto di biogas è valutata sulla base di alcuni parametri, come la quantità di sostanza organica e di acidi grassi volatili presenti all'interno del sistema di digestione, la qualità e quantità del biogas prodotto, mentre il pH e i solidi volatili vengono monitorati per valutare l'andamento complessivo del processo (Lay *et al.* 1998).

Anche la presenza di elementi in tracce risulta necessaria ai microrganismi per il processo di degradazione anaerobico: ogni elemento deve essere presente in quantità appropriata alla crescita della biomassa presente all'interno del sistema di digestione. Studi su quest'argomento (Zandvoort *et al.*, 2006) hanno dimostrato, infatti, che ciascun elemento deve essere disponibile ad una specifica concentrazione, essenziale per il mantenimento e la crescita dei batteri, e che l'eventuale carenza potrebbe comportare un'incompleta trasformazione della sostanza organica; in particolare alcuni elementi come il ferro, il nichel, il cobalto,

il molibdeno, lo zinco, il manganese e il selenio, agiscono da acceleratori e stimolatori del processo di digestione anaerobica (Geeta *et al.*, 1990; Susanto *et al.* nel 2008; Murray e Van Den Berg, 1981; Lin, 1992). D'altra parte, un'eccessiva concentrazione potrebbe condurre ad una inibizione dei processi metabolici dei microrganismi (Azis *et al.*, 2004; Fathepure *et al.*, 1987).

In generale, la mancanza di elementi in tracce è una questione largamente sottostimata rispetto all'attenzione posta agli effetti inibitori e tossici dei metalli nei confronti dell'attività dei microrganismi, nonostante rappresenti un fenomeno non poco frequente (Lin e Lay, 2005; Schonheit *et al.*, 1979).

La produzione di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a partire dall'acido acetico ad opera di batteri metanigeni, è favorita dall'aggiunta di nichel (100 nM) e cobalto (50 nM), anche congiuntamente. La presenza di molibdeno, invece, in concentrazione di 50 nM influenza poco il processo di trasformazione e in misura più sostanziale quando è aggiunto insieme ad altri elementi, quali il nichel e il cobalto; la sperimentazione di Zandvoort *et al.* effettuata nel 2006 riporta l'influenza nella produzione di biogas di elementi in tracce in colture di batteri metanigeni (Tabella 3.7).

<b>Colture pure</b>	<b>Conversione</b>	<b>Concentrazione [µM]</b>
<i>Methanosarcina barkeri</i>	Metanolo	Fe (II) (35)
<i>M. barkeri</i>	Metanolo	Co (1); Ni (1); Se (1); Mo (1)
<i>Methanotherix soehngeni</i> VNBF	Acetato	Fe (20-100); Co (2); Ni (2); Mo (2)
<i>M. thermoautotrophicum</i>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Se (1); W (10)
<i>M. thermoautotrophicum</i>	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Fe (>5); Co (>0,01); Ni (>0,1); Mo (>0,01)
<i>M. barkeri</i>	Fissazione azoto	Mo (5); V (2)
<i>Methanococcus ofnielli</i>	formiato	Se (1); W (100)
<i>Methanospirillum hungatei</i> GP1	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	Mn (50)

**Tabella 3.7 Concentrazione di elementi in tracce e relativa influenza in colture di batteri metanigeni per la produzione di biogas (Zandvoort, 2006)**

### 3.3 ASPETTI IMPIANTISTICI PER LA DIGESTIONE ANAEROBICA

I processi anaerobici possono essere suddivisi in base al numero di fasi (una o due), al regime termico (mesofilia o termofilia), al tipo di rifiuto trattato ed al tenore di solidi contenuti nel rifiuto.

Nell'ambito di queste classi si individuano i differenti processi applicati su scala industriale distinguendoli sulla base delle concentrazioni di solidi che caratterizza il rifiuto organico trattato distinguendoli in:

- wet, con contenuto in solidi fino al 10%;
- semi-dry, con contenuto di solidi compresi tra 15-20%;
- dry, con contenuto di solidi maggiore del 20%.

#### 3.3.1 Processi di digestione a fase unica

I diversi processi a fase unica di digestione anaerobica della frazione organica degli RU corrispondono essenzialmente alle diverse soluzioni tecnologiche e di

processo oggi brevettate. Questi processi, così come presenti sul mercato, vengono distinti in base al tenore di solidi che caratterizza il rifiuto trattato.

Differenze in termini di produzione di biogas sono riportate da Pavan *et al.*, (2000) quando si tratta rifiuto organico separato alla fonte rispetto a quello separato meccanicamente. Il secondo infatti è molto più ricco di materiali non biodegradabili o lentamente biodegradabili e pertanto la produzione di biogas risulta inferiore.

#### Digestione in condizioni umide (wet)

Questo processo è stato il primo ad essere utilizzato nel trattamento della frazione organica dei rifiuti urbani dal momento che sfruttava le conoscenze acquisite in decenni di attività nel processo di digestione anaerobica dei fanghi di supero negli impianti di trattamento acque reflue. I tipici vantaggi e svantaggi dei processi di digestione ad umido, dal punto di vista tecnologico, biologico ed economico/ambientale evidenziati in anni di applicazione, sono riportati in Tabella 3.8.

<b>CRITERIO</b>	<b>VANTAGGI</b>	<b>SVANTAGGI</b>
<b>Tecnologico</b>	Buona conoscenza ed esperienza nel campo del processo. Applicabilità in co-digestione con rifiuti liquidi ad alto contenuto di sostanza organica.	Cortocircuitazione idraulica. Fasi separate di materiale pesante e galleggiante. Abrasione delle parti meccaniche dovuta alla presenza di sabbie e inerti. Pretrattamenti di preparazione del rifiuto complessi.
<b>Biologico</b>	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato e/o sostanze tossiche influenti il reattore.	Forte sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici variabili che entrano in contatto intimo con la biomassa. Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pretrattamenti.
<b>Economico ed ambientale</b>	Spese ridotte per i sistemi di pompaggio e miscelazione, ampiamente diffusi sul mercato	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pretrattamenti e per i volumi dei reattori. Produzione di elevate quantità di acque di processo.

**Tabella 3.8 Vantaggi e svantaggi dei processi wet (ANPA-ONR, 2002).**

Nei processi di tipo wet il rifiuto di partenza viene opportunamente trattato e diluito, al fine di raggiungere un tenore in solidi totali inferiore al 10% attraverso il ricorso a diluizione con acqua, così da poter poi utilizzare un classico reattore completamente miscelato del tipo applicato nella stabilizzazione dei fanghi biologici negli impianti di depurazione.



La diluizione può avvenire tramite aggiunta di acqua di rete o per parziale ricircolo dell'effluente del reattore. In generale, il processo prevede, dopo la fase di pre-trattamento del rifiuto, finalizzata alla rimozione di plastiche ed inerti e di corpi grossolani che potrebbero danneggiare gli organi meccanici del reattore, uno stadio di miscelazione in cui si ottiene una miscela con caratteristiche omogenee e l'opportuno contenuto in solidi.

#### Digestione in condizioni semisecche (semi-dry)

In questo processo, introdotto nel corso degli anni '80 del secolo scorso (Bassetti *et al.*, 1991), il contenuto di solidi che caratterizza il rifiuto trattato è compreso nel range 15-20%. Dal punto di vista impiantistico la soluzione adottata è quella di un reattore miscelato (CSTR) che può operare tanto in regime mesofilo che termofilo. Il rifiuto organico proveniente da raccolta differenziata presenta caratteristiche generalmente ottimali per l'applicazione diretta del processo, ricorrendo solamente a semplici pre-trattamenti di pulizia del rifiuto con eliminazione del materiale ferroso e di quello inerte grossolano seguito da triturazione e miscelazione.

Operando invece con rifiuti organici derivanti da raccolta indifferenziata con un elevato contenuto di sostanza solida, e derivanti dalla separazione meccanica di RU indifferenziato, è necessario procedere ad un pre-trattamento di pulizia del rifiuto piuttosto spinto e poi a diluizione del rifiuto con acqua, che potrà essere, di volta in volta, acqua di processo riciclata o acqua fresca.

Nel caso in cui un impianto tratti rifiuto indifferenziato è necessaria una filiera di pre-trattamento più o meno complessa per la separazione della frazione organica da inviare ai digestori anaerobici. Ciò comporta inevitabilmente la perdita di parte del materiale organico biodegradabile, che può arrivare al 15-25% in termini di sostanza volatile (Farneti *et al.* 1999).

La linea di pretrattamento dovrà poi provvedere ad una opportuna purificazione del rifiuto in maniera da eliminare i rifiuti inerti quali metalli, sassi, vetro e sabbie che provocherebbero l'insorgenza di problemi agli organi di miscelazione nel reattore.

Anche in questo processo, come nei processi di tipo wet, si osserva la formazione di tre fasi distinte all'interno del reattore, anche se, in generale, il fenomeno è meno accentuato. È comunque necessario prevedere, di tanto in tanto, lo svuotamento e la pulizia del fondo del reattore. Il sistema di miscelazione è generalmente garantito da miscelatori meccanici che possono essere inoltre coadiuvati da lance a gas che provvedono a ricircolare il biogas prodotto per incrementare l'efficienza di miscelazione (Cecchi *et al.*, 1991). Può essere inoltre previsto il ricircolo del materiale presente nel digestore preriscaldato in caldaia e poi reimpresso nei digestori (ANPA-ONR, 2002). I principali vantaggi e svantaggi del processo semi-dry sono richiamati in Tabella 3.9.

Il principale vantaggio economico di questo tipo di processo consiste nella possibilità di ricorrere a mezzi di pompaggio e miscelazione ampiamente diffusi sul mercato e quindi disponibili a basso costo. Per contro, devono essere previsti maggiori costi di investimento per la fase di pre-trattamento, specialmente se il rifiuto viene conferito tal quale all'impianto.

<b>CRITERIO</b>	<b>VANTAGGI</b>	<b>SVANTAGGI</b>
<b>Tecnologico</b>	Semplicità di pompaggi e miscelazione. Possibilità di trattare il rifiuto da raccolta differenziata senza particolari pretrattamenti	Accumulo di materiali inerti sul fondo del reattore e necessità di scaricarli. Abrasione delle parti meccaniche. Pretrattamenti complessi per rifiuti indifferenziati.
<b>Biologico</b>	Diluizione dei picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche.	Sensibilità ad eventuali shock per la presenza di sostanze inibitorie e carichi organici. Perdita di sostanza volatile biodegradabile nel corso dei pretrattamenti del rifiuto indifferenziato.
<b>Economico ed ambientale</b>	Spese ridotte per i sistemi di pompaggio e miscelazione.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per i pretrattamenti e per i volumi dei reattori. Produzione di elevate quantità di acque di processo.

**Tabella 3.9 Vantaggi e svantaggi del processo semi dry (CITEC, 2000).**

Le volumetrie del reattore sono minori rispetto ai sistemi wet, ma comunque superiori a quelle dei sistemi dry. Complessivamente, quindi, i costi di investimento per i sistemi semi-dry e dry risultano confrontabili. Dal punto di vista ambientale un problema può essere connesso all'acqua eventualmente necessaria per diluire rifiuti organici con concentrazioni di sostanza secca superiore al 20-25% TS. La necessità di aumentare i volumi trattati con acqua determina maggiori spese per il riscaldamento del flusso entrante e per il mantenimento del reattore alla temperatura desiderata. L'energia ed il calore prodotti dalla combustione del biogas sono comunque più che sufficienti all'autosostentamento energetico del reattore.

#### Digestione in condizioni secche (dry)

Nel corso degli anni ottanta del secolo scorso varie sperimentazioni dimostrarono come, oltre ai processi ed alle tecnologie di tipo wet e semi-dry, fosse possibile ricorrere a processi in cui il rifiuto organico veniva trattato nella sua forma originaria, senza necessità di diluizioni. Le nuove realizzazioni sono oggi equamente ripartite tra le tecnologie wet e dry, con prevalente crescita del processo dry (De Baere, 2000). Nei processi dry il tenore in solidi del rifiuto alimentato al digestore è generalmente nell'intervallo 25-40% e pertanto solamente particolari rifiuti con elevato tenore di solidi (>50%) necessitano di essere diluiti con acqua per poter essere convenientemente trattati (ANPA-ONR, 2002). Ciò non comporta significative variazioni dal punto di vista biochimico e microbiologico nel processo anaerobico, ma determina la necessità di una completa revisione dei metodi di trattamento per quanto concerne la tecnologia dei reattori. Sono infatti necessari particolari metodi di pompaggio e miscelazione. Infatti, a causa delle proprietà reologiche dei flussi trattati, il materiale organico viene trasportato con nastri e pompato attraverso il ricorso a speciali pompe appositamente progettate per operare con flussi molto viscosi. Ciò incide sui costi di realizzazione di questo tipo di impianti. Questi sistemi

sono in grado di operare con flussi di materiale molto concentrati e resistono ai possibili problemi causati dalla presenza di sassi, vetro o legno che non provocano in questi impianti inceppamenti o danni. L'unico pretrattamento richiesto è una preliminare vagliatura al fine di rimuovere il materiale con dimensioni superiori ai 40 mm, mediante vagli a tamburo, nel caso di rifiuto organico separato meccanicamente, e mediante trituratori, nel caso di rifiuto organico raccolto separatamente alla fonte. Dal momento che i pretrattamenti sono limitati non si osserva una significativa perdita di materiale organico biodegradabile. A causa della elevata densità e viscosità dei flussi trattati, i reattori per il trattamento dry sono a flusso parzialmente o totalmente a pistone (*plug-flow*): ciò rende i reattori più semplici dal punto di vista meccanico, ma comporta problemi di miscelazione tra il rifiuto organico fresco e la biomassa fermentante. La risoluzione di questo problema è fondamentale per evitare fenomeni localizzati di sovraccarico organico ed eventuale acidificazione che porterebbe ad inibizione del processo metanigeno.

Il fatto di operare con flussi molto densi porta inoltre al superamento del problema della suddivisione di tre fasi distinte all'interno del reattore, come può invece avvenire nei processi wet e semi-dry. Le principali tecnologie presenti sul mercato ed i processi adottati per questo tipo di rifiuti si differenziano essenzialmente per la fluidodinamica del reattore utilizzato.

La Tabella 3.10 illustra i vantaggi e gli svantaggi del sistema.

### 3.3.2 Processi di digestione a due fasi

Questo tipo di approccio prevede la separazione fisica della fase idrolitica e fermentativa dalla vera e propria fase metanigena. In Tabella 3.10 sono elencati i vantaggi e gli svantaggi della tecnologia

CRITERIO	VANTAGGI	SVANTAGGI
<b>Tecnologico</b>	Nessun bisogno di miscelatori interni al reattore. Robustezza e resistenza ad inerti pesanti e plastiche. Nessuna corto circuitazione idraulica.	Rifiuti con basso tenore in sostanza solida (< 20% TS) non possono essere trattati da soli.
<b>Biologico</b>	Bassa perdita di sostanza organica biodegradabile nei pretrattamenti. Elevati OLR applicabili. Resistenza a picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche.	Minima possibilità di diluire sostanze inibitorie e carichi organici eccessivi con acqua fresca.
<b>Economico ed ambientale</b>	Pretrattamenti minimi e più economici. Ridotti volumi dei reattori. Ridotto utilizzo di acqua fresca. Minime richieste di riscaldamento del reattore.	Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per il trattamento.

**Tabella 3.10 Vantaggi e svantaggi dei processi dry (ANPA-ONR, 2002)**

I due processi avvengono infatti in reattori separati. Questo processo trova oggi solo poche applicazioni in scala reale (meno del 10% del mercato; De Baere, 2000), tuttavia è spesso utilizzato dai ricercatori nelle sperimentazioni in scala di laboratorio o in scala pilota per una più facile comprensione dei fenomeni coinvolti nelle diverse fasi del processo di digestione.

Dal momento che i processi vengono separati ed avvengono in condizioni ottimali le rese in termini di degradazione della sostanza biodegradabile e di produzione di biogas sono ottimizzate (ANPA-ONR, 2002). Nella prima fase si osserva l'idrolisi e l'acidogenesi secondo una cinetica di primo ordine limitata dalla presenza di cellulosa, mentre la seconda fase è deputata alla acetogenesi e metanogenesi, in cui la velocità limitante è quella di crescita della biomassa metanigena (Palmowsky e Muller, 1999).

Si è comunque osservato che, nonostante i maggiori sforzi in termini tecnologici e di investimenti, molto spesso i sistemi a due fasi non consentono incrementi delle rese in termini di produzione di biogas tali da giustificare i maggiori costi di investimento e di gestione. Il maggior vantaggio consiste, piuttosto, nella capacità di trattare alcuni tipi particolari di rifiuto organico che vengono in genere evitati nei sistemi a fase unica, quali ad esempio particolari residui agro-industriali o zootecnici che presentano rapporti C/N < 20. La Tabella 3.11 mostra i tipici vantaggi e svantaggi dei processi di digestione anaerobica a due fasi. I processi a due stadi possono essere operati con o senza ritenzione della biomassa nel secondo stadio.

### **3.3.3 Brevi cenni ai bioreattori per la produzione di H<sub>2</sub>**

Gli aspetti progettuali operativi e quelli economici che ne derivano riguardanti la struttura e il funzionamento dei bioreattori che devono sia contenere la coltura microbica, sia captare l'H<sub>2</sub> prodotto, sono spesso più limitanti dei meccanismi biologici e pertanto vanno tenuti in debita considerazione, in quanto la loro scelta riveste un ruolo fondamentale. E' dunque fondamentale considerare l'intero sistema del bioreattore, comprendendone tutti gli aspetti, dalla produzione del catalizzatore (biomassa microbica) alla purificazione dell'H<sub>2</sub> stesso.

L'aspetto più importante nella progettazione del bioreattore è la forma dell'energia fornita per produrre H<sub>2</sub>: luce, substrati organici, una combinazione di luce e substrati organici, o anche un gas (monossido di carbonio). Per i processi di produzione di H<sub>2</sub> azionati dalla luce, la necessità di catturare simultaneamente luce e H<sub>2</sub> richiede fotobioreattori trasparenti e chiusi, in grado di sfruttare efficientemente l'energia solare, di raccogliere l'H<sub>2</sub> prodotto e di fornire un ambiente adatto al catalizzatore biologico. Questi fotobioreattori sono stati studiati anche per la produzione fotobiologica di idrogeno.

I design di fotobioreattori chiusi per la produzione di bioidrogeno possono includere bacini coperti, reattori tubulari, o sistemi a lamina piana, di molte foggie differenti (Figura 3.15-10).

Il problema fondamentale è il costo-capitale di tali fotobioreattori per unità di area: assumendo una conversione ottimistica del 10% da solare a H<sub>2</sub> e una collocazione a elevato irraggiamento solare (5 kWh/m<sup>2</sup> al giorno, media annuale), si arriverebbe a un valore di soli 10 \$/m<sup>2</sup> all'anno per l'H<sub>2</sub> prodotto,

posto un valore di 15 \$/GJ di H<sub>2</sub>, equivalente a circa 90 \$/bbl di petrolio, che appare una stima futura ragionevole per l'H<sub>2</sub> rinnovabile.

Questa proiezione piuttosto ottimistica deve tener conto sia del capitale annualizzato (svalutazione, costo del capitale, altri oneri fissi), sia dei costi operativi. Sia il costo-capitale che i costi operativi dipendono molto dalle dimensioni del processo, che possono variare da poche migliaia a diversi milioni di m<sup>2</sup> (da meno di 1 a più di 100 ettari) e possono costituire sia sistemi residenziali- commerciali decentralizzati sia strutture centralizzate.

Le economie di scala devono essere bilanciate rispetto ai costi di immagazzinamento e di distribuzione dell'H<sub>2</sub>.



**Figura 3.15 Fotobioreattore tubulare inclinato con scambio interno di gas**



**Figura 3.16 Fotobioreattore tubulare di grande diametro in scala commerciale**



**Figura 3.17 Bacini all'aperto per colture massive di *Spirulina***



**Figura 3.18 Tipico bioreattore per fermentazioni industriali**

Fondamentale per la progettazione e l'operatività dei bioreattori utilizzati nella produzione di H<sub>2</sub> è che ci sia scambio di gas, per minimizzare, o quantomeno gestire, l'incremento delle pressioni parziali della componente liquida (concentrazioni in soluzione) di H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e/o CO<sub>2</sub>.

I sistemi di scambio (sia interni che esterni) al bioreattore, rappresentano un fattore chiave nella valutazione complessiva dei costi.

Tuttavia, per diversi processi, le sovrappressioni di H<sub>2</sub> probabilmente non costituiscono una limitazione fondamentale, soprattutto per le reazioni basate sulla produzione fotosintetica di ferredoxina ridotta o per i processi catalizzati dalle nitrogenasi. Più sensibili risultano le fermentazioni a H<sub>2</sub> anaerobiche in

assenza di luce, in cui le sovrappressioni di H<sub>2</sub> ridurrebbero la velocità e la quantità di H<sub>2</sub> prodotto

In conclusione, le limitazioni all'effettivo trasferimento di gas rappresentano un vincolo cruciale nella maggior parte dei processi precedentemente elencati e devono essere prese in considerazione nell'implementazione di tali processi.

Un altro problema correlato è la gestione della CO<sub>2</sub>, che è coinvolto in quasi tutte le reazioni elencate, tranne che nella biofotolisi diretta. La CO<sub>2</sub>, a causa della sua maggiore solubilità (rispetto a H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) e del suo potere tampone, presenta meno difficoltà nel trasferimento, anche se devono essere risolti i problemi di separazione dall'H<sub>2</sub> e di riciclaggio. Va notato che in questi processi l'assorbimento o la liberazione di CO<sub>2</sub> non determinano di per sé riduzione o produzione di gas serra. È solo attraverso la sostituzione dei combustibili fossili con una fonte rinnovabile come l'H<sub>2</sub>, prodotto mediante processi di questo tipo, che è possibile ridurre l'emissione di gas serra.

Il design dei bioreattori deve tenere in considerazione anche i bilanci termici: i fotobioreattori chiusi durante l'estate sono soggetti a surriscaldamento, come nel caso delle serre, mentre durante l'inverno subiscono un maggior raffreddamento rispetto ai bacini aperti, determinato dalla bassa massa termica.

Devono essere considerati molti altri fattori, tra cui il mantenimento e la pulizia di questi sistemi, gli impianti di miscelazione e di controllo idraulico, la preparazione del mezzo di coltura e dell'inoculo. Tutto ciò richiede l'analisi degli specifici progetti realizzativi, ma non si sa ancora con certezza quale sia il design ottimale per ciascun tipo di processo e applicazione.

### **3.4 DIFFUSIONE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DEI RIFIUTI ORGANICI**

#### **3.4.1 Diffusione in Europa**

In Europa la diffusione della digestione anaerobica è cominciata nel settore dei depuratori civili per la stabilizzazione dei fanghi di supero (Faaij, 2006, Hamelinka *et al.*, 2006).

Allo stato attuale la digestione anaerobica è considerata una delle tecnologie migliori per il trattamento delle acque reflue agroindustriali ad alto carico organico e già nel 1994 erano attivi circa 400 impianti aziendali e consortili.

<b>CRITERIO</b>	<b>VANTAGGI</b>	<b>SVANTAGGI</b>
<b>Tecnologico</b>	Elasticità del processo.	Complessità impiantistica.
<b>Biologico</b>	Processo più affidabile anche per rifiuti con basso contenuto in cellulosa.	Minori rese in termini di produzione di biogas quando i solidi non vengano metanizzati.
<b>Economico ed ambientale</b>	Minore quantità di sostanze tossiche (metalli pesanti) nell'effluente del digestore.	Elevati costi di investimento a causa della complessità impiantistica.

**Tabella 3.11 Vantaggi e svantaggi dei processi a due fasi (Vendervivere et al., 2001)**

Inoltre, esistono oltre 3000 digestori anaerobici operanti su liquami zootecnici nei Paesi dell'UE, in particolare in Germania, seguita da Danimarca, Austria, Svizzera, Italia e Svezia. È doveroso ricordare anche che il recupero di biogas dalle discariche per rifiuti urbani rappresenta in Europa, ed in particolare in Gran Bretagna, la più importante fonte di energia alternativa da biomasse, con oltre 450 impianti operativi (Demirbas *et al.* 2007).

Negli ultimi anni sta crescendo di importanza anche l'utilizzo della digestione anaerobica nel trattamento della frazione organica raccolta in modo differenziato dei rifiuti urbani (FORSU), in miscela con altri scarti organici industriali e con liquami zootecnici (codigestione). In particolare lo smaltimento della FORSU rappresenta una questione di notevole rilevanza nella società contemporanea, sia per la necessità di limitarne il conferimento in discarica (che deve rappresentare la scelta residuale anche al fine di garantire tutela della qualità e dell'ambiente, nell'ottica della gestione integrata dei rifiuti, come stabilito dalla normativa vigente) e di ridurre i costi relativi allo smaltimento che gravano sulla collettività; ne consegue che la possibilità di recuperare un materiale di scarto che non avrebbe alcun valore monetario una volta conferito in discarica, rappresenta un'alternativa di grande interesse.

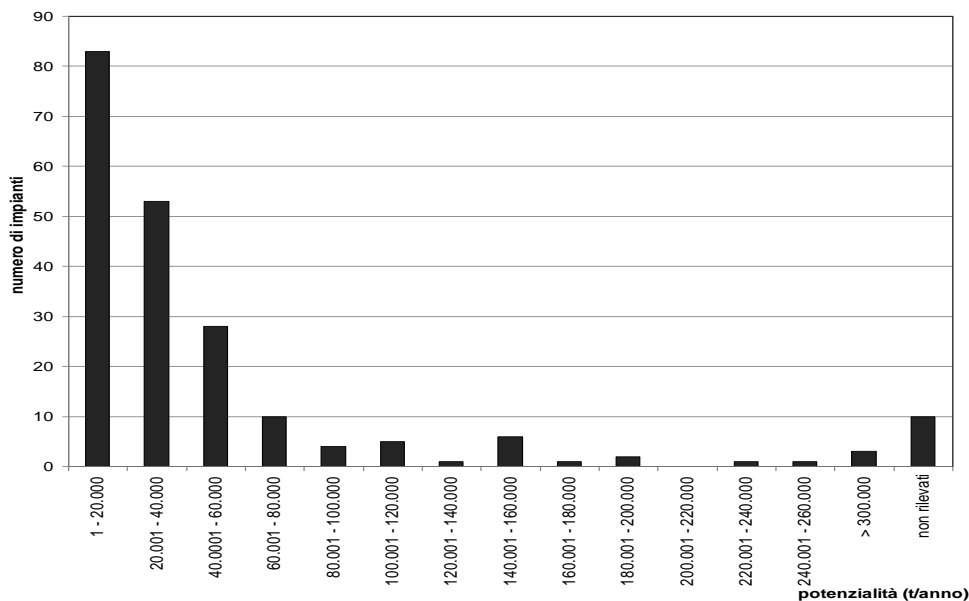
Poiché si ha sia grande abbondanza che facile reperibilità a basso costo della frazione organica dei Rifiuti Solidi Urbani provenienti dalla raccolta differenziata e da impianti di selezione meccanica, tale materiale potrebbe assumere un ruolo rilevante come potenziale materia prima da impiegare per la produzione di vettori energetici.

Sono stati censiti in Europa circa 218 impianti di digestione anaerobica che trattano frazione organica di rifiuti urbani (sia da raccolta differenziata, sia da selezione meccanica a valle) e/o residui organici industriali, da sola o in codigestione con altre matrici. Il 33% di questi impianti è situato in Germania, seguita da Spagna (14%), Svizzera (10%) e Italia (7%), con una capacità di trattamento superiore a 10 milioni di tonnellate per anno (Urbini *et al.*, 2008).

È opportuno sottolineare, però, che gli impianti tedeschi sono tutti di piccola-media taglia, con capacità di trattamento media per impianto di poco superiore a 30.000 t/anno, mentre gli impianti più grandi si trovano in Francia, dove la capacità di trattamento media per impianto è superiore a 140.000 t/anno. La tendenza generale fino a questo momento è stata comunque quella di realizzare impianti di piccole dimensioni e il maggior numero di impianti tratta meno di 20.000 t/anno (Figura 3.19), probabilmente a causa dell'eccessivo costo iniziale di investimento o alle maggiori difficoltà gestionali connesse ad un impianto di maggiore potenzialità.

Riguardo alle matrici trattate, la maggior parte degli impianti (100) tratta esclusivamente FORSU, 34 impianti utilizzano la frazione organica da selezione meccanica e i restanti utilizzano tali matrici in combinazione con altre.

La Germania è certamente il Paese europeo nel quale negli ultimi dieci anni la digestione anaerobica ha avuto il maggior impulso, grazie alla politica di incentivazione fiscale e tariffaria, nonché ai contributi sugli investimenti del Governo tedesco.



**Figura 3.19 Impianti di digestione anaerobica in Europa suddivisi per potenzialità**

### **3.4.2 Diffusione e tecnologie per la realizzazione di digestori anaerobici in Italia**

Anche in Italia, come nel resto d'Europa, i digestori anaerobici sono diffusi nella stabilizzazione dei fanghi di supero dei depuratori delle acque reflue urbane.

In Italia, ad oggi, gli impianti che trattano matrice organica da rifiuti da sola o in codigestione con altre sono 14, alcuni dei quali non hanno ancora iniziato la loro attività o l'hanno iniziata da poco e non lavorano ancora a pieno regime; altri 2 (Salerno e Treviso) sono ancora in costruzione. La potenzialità totale è di 892.000 tonnellate all'anno.

Gli impianti sono quasi tutti localizzati nel Nord Italia (4 in Lombardia, 4 in Veneto, 1 in Piemonte, 1 in Trentino Alto Adige) e i rimanenti sono situati in Emilia Romagna, Toscana, Lazio e Sardegna. La maggior parte di tali impianti è di piccole dimensioni (11 impianti su 14 trattano meno di 60.000 t/anno) e tratta solo FORSU. Solo 5 impianti operano in codigestione con altre matrici e solo 1 tratta come unica matrice la frazione organica da raccolta meccanica.

Le tecnologie utilizzate in Italia rispecchiano quelle prevalenti in Europa: BTA, Valorga, Dranco, Ros-Roca, Citec, Komogas, Linde; esistono alcuni impianti che non utilizzano specifiche tecnologie, ma sono costruiti in modo autonomo, o ricavati dall'assemblaggio di tecnologie diverse.

La maggior parte di queste tecnologie opera un processo ad umido, fermentando un substrato che ha un contenuto di sostanza secca inferiore al 10%; solo Dranco, Valorga e Kompogas effettuano una digestione a secco.

Kompogas è la tecnologia più diffusa in Europa per il trattamento della FORSU, si contano quasi 40 impianti concentrati principalmente in Svizzera e Germania, quasi tutti di piccole dimensioni; gli impianti più grandi hanno potenzialità intorno alle 70.000 t/anno e trattano prevalentemente FO, quello più piccolo è l'impianto italiano di Canale (CR) che tratta 3.000 t/a di FORSU.



La principale peculiarità di questa tecnologia è quella di essere una delle poche ad operare con un processo a secco ed in termofilia (55°C).

Gli altri due impianti italiani che lavorano a secco sono l'impianto di Maccarese (Roma), con capacità di trattamento autorizzata 40.000 t/anno e l'impianto di Bassano del Grappa (VI), capacità autorizzata 55.400 t/anno. Il primo sfrutta una tecnologia Dranco, molto diffusa in Germania; anche questa tratta quasi unicamente FORSU, operando con un processo a secco e in termofilia; il secondo si avvale, invece, della tecnologia Valorga (molto diffusa soprattutto in Spagna e Francia); in questo caso la digestione avviene con un regime termico mesofilo (37°C), anche se esistono impianti Valorga che lavorano in termofilia. Vengono trattati in prevalenza rifiuti organici da selezione meccanica, da soli o in codigestione con la FORSU, ma ci sono impianti che trattano solo FORSU (Bassano del Grappa), o FORSU in combinazione con altre matrici.

Una particolare tecnologia che effettua digestione a secco è Bekon, per la quale sono attualmente presenti solo 3 impianti in Germania, che utilizza un tipo di processo innovativo, che permette un basso dispendio di energia: si basa su un processo in batch, con alimentazione contemporanea del digestore con substrato e inoculo, dopo di che il processo di digestione avanza autonomamente fino al completo esaurimento del materiale organico di partenza senza alcun tipo di pretrattamento sul materiale in ingresso. Il processo avviene a temperature attorno ai 37°C.

Per quanto concerne le tecnologie che effettuano trattamenti ad umido, la più diffusa in Europa, con 24 impianti, è BTA. Il processo può essere sia mesofilo che termofilo e si può adattare a differenti esigenze d'impianto, ci sono reattori monostadio adatti per piccoli impianti, oppure digestori multistadio per impianti con capacità di trattamento maggiori (ad esempio Monaco). In questi impianti il rifiuto miscelato e depurato da corpi estranei viene separato in due fasi (solido-liquido). La frazione solida è diluita nuovamente con acqua pulita e messa in un reattore idrolitico per 4-8 giorni. Dopo questo periodo la massa viene nuovamente divisa in due fasi. Le frazioni liquide ottenute dalla prima e dalla seconda separazione vengono miscelate e inviate ad un digestore, dove restano per 3 giorni generando anch'esse biogas.

Bisogna sottolineare come i tempi di ritenzione di questo processo siano inferiori (circa 20 giorni) a quelli proposti dagli altri fornitori di tecnologia (da 15 a 30 giorni).

La compagnia italiana che detiene la licenza BTA è la Biotec sistemi S.r.l., che ha realizzato in Italia 3 impianti: quello di Cà del Bue (VR), tra i primi a essere realizzati (1998) che tratta 150.000 t/anno tra FORSU e FO, quello di Villacidro (CA), 55.000 t/anno FORSU e fanghi, e quello di Castelleone (CR), non ancora in attività, con capacità autorizzata di 100.000 t/a (FORSU, fanghi e scarti agroindustriali).

Una tecnologia ad umido di recente diffusione è rappresentata da Ros-Roca che utilizza un processo mesofilo che si adatta ad impianti di taglie differenti; sono stati infatti realizzati impianti con capacità di trattamento che vanno da 10.000 t/anno a 260.000 t/anno (Ecopark 3 di Barcellona che tratta esclusivamente FO). In Italia esiste un impianto Ros-Roca per il trattamento della FORSU di recente costruzione a Voghera (PV), entrato in funzione, con una capacità di trattamento autorizzata di 23.000 t/anno.

Linde è invece una tecnologia che propone due tipi di digestione, in wet e in dry. I processi wet possono essere ad uno o due stadi e operare in termofilia o mesofilia, mentre i processi dry possono essere solo a singolo stadio.

Linde tratta per lo più FORSU in codigestione con altre matrici, prevalentemente scarti agroindustriali. In Italia è presente un solo impianto che utilizza questa tecnologia ed è quello di Camposanpiero (PD), che attualmente tratta 35.000 t/anno FORSU e fanghi da depurazione; è un impianto a due stadi (la fase idrolitica è separata da quella metanogenica) che opera in termofila, con un tenore di sostanza secca all'interno del digestore dell'8%.

Si cita infine l'impianto di Pinerolo (TO) che utilizza il processo WAASA, sviluppato dalla CITEC nel 1984; principale caratteristica di tale processo è quella di operare in semi-dry, con un tenore di sostanza secca compresa tra il 10 e il 15% (nel caso di Pinerolo è 12%). Il processo WAASA può operare sia in condizioni di termofilia che di mesofilia.

### **3.5 IL DIGESTATO E LE PROBLEMATICHE CONNESSE AL SUO POTENZIALE IMPIEGO**

Con il termine "digestato o biodigestato" si intende il materiale ottenuto al termine del processo di digestione anaerobica di biomasse dedicate o residue. La sua composizione, la sua classificazione e la sua gestione anche a livello normativo variano in funzione:

- della tipologia di biomasse alimentate al processo;
- della classificazione (agricola o meno) dell'attività di valorizzazione energetica delle stesse;
- delle sue modalità di trattamento in uscita dall'impianto di digestione.

Dal punto di vista agronomico il digestato possiede un buon potere fertilizzante, in quanto apporta sostanza organica ed elementi nutritivi (azoto, fosforo e potassio); caratteristica comune a tutti i digestati è la maggiore quota di azoto che si presenta sotto forma ammoniacale rispetto a quella delle matrici in ingresso. Ai fini dell'uso agronomico, risulta molto importante porre particolare attenzione ai momenti della distribuzione sul terreno del digestato allo scopo di massimizzare gli effetti attesi sulle colture. In Tabella 3.12 si riportano alcune caratteristiche del digestato proveniente da diverse tipologie di biomasse.

<b>Parametri chimici</b>	<b>Digestato da liquami suini</b>	<b>Digestato da liquami bovini e biomasse vegetali</b>	<b>Digestato da biomasse vegetali</b>
pH	8,3	7,8	7,9
ST(% t.q.)	3	4,3	6,8
SV(% ST)	52	66	65
Azoto Totale (g/kg t.q.)	3,9	3,8	4
Azoto Ammoniacale (%TKN)	77	62	53
Fosforo Totale (g/kg t.q.)	0,8	0,5	0,5

**Tabella 3.12 Caratteristiche esemplificative di digestato derivante da diverse tipologie di biomasse (Rossi, 2010)**

Il digestato prodotto dai processi di digestione anaerobica può essere gestito secondo diverse strategie. La prima opzione, in parte vincolata dal tenore di solidi totali nel digestore, è l'adozione di una separazione solido-liquido, al fine

di ottenere due sottoflussi di materia, con caratteristiche e finalità d'uso differenti:

- la frazione liquida, che contiene elementi nutritivi nelle stesse quantità presenti nelle biomasse in entrata ma in forma più facilmente assimilabile rispetto alle matrici di origine e possiede quindi le caratteristiche di un concime a pronto effetto con un potere nutrizionale non inferiore a quello del materiale da cui deriva;
- la frazione solida, nella quale si concentra la sostanza organica non digerita, che ha proprietà ammendanti cioè in grado di apportare miglioramenti alla struttura del terreno (Piccinini *et al.*, 2009).

Le caratteristiche medie del digestato stimate in una recente valutazione di fattibilità economica condotta in Svezia sulla frazione organica dei rifiuti urbani raccolta in modo differenziato sono riassunte in Tabella 3.13 (Rodhe *et al.*, 2006).

<b>Parametri</b>	<b>Digestione a secco</b>	<b>Digestione ad umido</b>
Sostanza secca (%)	25	2,5
Azoto totale (kgN t <sup>-1</sup> )	10,9	4,8
Azoto organico (kgN t <sup>-1</sup> )	7,7	1,2
Azoto ammoniacale (kgN-NH <sub>4</sub> t <sup>-1</sup> )	3,2	3,6
Fosforo (kgP t <sup>-1</sup> )	2,4	0,4
Potassio (kgK t <sup>-1</sup> )	3,8	4,2

**Tabella 3.13 Caratteristiche esemplificative del digestato da frazione organica dei rifiuti urbani, separata alla fonte con raccolta differenziata, con processo a secco e a umido (Rodhe *et al.*, 2006)**

Si nota che il processo a umido (con concentrazione di secco compresa tra il 2 e il 10% in peso) favorisce l'idrolisi dell'azoto organico (contenuto nella frazione proteica della biomassa sottoposta a digestione), facendo sì che l'azoto ammoniacale sia predominante. Dal punto di vista ambientale, l'azoto viene convertito sino anche a più del 70% in azoto ammoniacale (Mantovi *et al.*, 2009) rendendosi maggiormente disponibile per le colture, purché la distribuzione sul secco avvenga a ridosso della fase di utilizzo da parte delle piante.

Nei processi ad umido, il digestato viene sottoposto ad un processo di disidratazione che separa la frazione solida da avviare ad un successivo processo aerobico di compostaggio che ne riduce gli effetti fitotossici e ne rende possibile il riutilizzo agronomico.

La diversificata gestione dei due sottoprodotti (frazione liquida e solida) consente di ottenere migliori risultati agronomici, favorendo una migliore utilizzazione dell'azoto da parte delle colture, e di conseguenza, la sua minore potenziale dispersione nell'ambiente. Rimane comunque il problema dello smaltimento della frazione liquida, che non può essere dispersa tal quale sui suoli agricoli in quanto, nella gran parte dei casi, contiene eccessivi carichi di azoto superiori a quelli stabiliti dalla normativa. Tra l'altro, un ulteriore aspetto da affrontare è la rimozione dell'azoto dalle acque di risulta della linea fanghi (derivanti dal trattamento della frazione liquida), che pesa per una frazione compresa tra il 10-20% del carico di azoto in ingresso agli impianti di depurazione, variabile in funzione dell'efficienza di rimozione dell'azoto e della tipologia di trattamento dei fanghi.

Prendendo in esame i due flussi derivanti dalla separazione solido-liquida del digestato, si osserva che la frazione solida (10-30% in volume) ha un contenuto di sostanza secca compresa tra il 22 e il 30% e viene sottoposta generalmente come già detto a operazioni di finissaggio aerobico, mentre più raramente viene usata agronomicamente senza essere sottoposta a trattamenti, nel caso in cui il digestato sia costituito da matrici non classificate come rifiuto.

Per quanto riguarda la frazione liquida (70-90%), questa presenta un contenuto di solidi sospesi compreso tra il 2 e l'8% e può essere sottoposta a depurazione o evaporazione (con sfruttamento del calore prodotto dal processo di biostabilizzazione aerobica), oppure può essere reimpiegata per il ricircolo (per diluire le matrici in ingresso ed evitare di dover procedere al trattamento) e per la fertirrigazione (che è attualmente vietata in Italia).

Anche nel caso in cui non sia necessario effettuare la separazione tra le due fasi, come avviene nei processi a secco, è comunque in genere necessaria una successiva fase di stabilizzazione aerobica finalizzata alla degradazione della sostanza organica residua più difficilmente biodegradabile e all'ottenimento dell'igienizzazione del materiale, in quanto il digestato prodotto dalla fase di metanizzazione risulta in genere non completamente stabilizzato a causa del ridotto tempo di residenza dei rifiuti all'interno dei reattori. Il grado di maturazione finale da raggiungere dipende dall'utilizzo del prodotto stabilizzato. Nella quasi totalità dei casi il digestato ha tenori di umidità troppo elevati per poter essere compostato tal quale e quindi è indispensabile ricorrere preventivamente alla separazione solido-liquido anche nel caso dei processi a secco. Il solido separato, opportunamente miscelato con materiali lignocellulosici (con rapporti 1:1-1:3 in volume), può essere sottoposto alla fase finale di stabilizzazione aerobica.

Il finissaggio aerobico ha durata contenuta entro i 30-45 giorni poiché il materiale ha già subito una parziale degradazione; in funzione del destino finale del prodotto ottenuto, può essere richiesta una raffinazione del materiale.

La possibilità di utilizzare in campo il digestato (tal quale o, meglio, nelle sue frazioni separate) dipende, come accennato, dalla sua classificazione a livello normativo; tuttavia nessuno dei diversi provvedimenti normativi esistenti risulta in grado di trattare l'argomento della gestione del digestato in maniera compiuta e dedicata, con il risultato talora di generare incertezza ed interpretazioni divergenti tra gli Operatori del settore agro-energetico e gli Enti Locali preposti alla concessione delle necessarie autorizzazioni.

### **3.5.1 Richiamo dei principali riferimenti normativi relativi agli impianti di digestione anaerobica di biomasse**

La gestione delle biomasse per il recupero energetico in impianti di digestione anaerobica (DA) è regolamentata da una disciplina alquanto articolata, da ricondursi ad una molteplicità di corpi normativi, nonostante nel 2003 il D.Lgs. n. 387 del 29/12/03, relativo alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili, abbia cercato di ricondurre tutti i percorsi autorizzativi sotto un'unica disciplina (Rossi e Bonazzi, 2008). I principali corpi normativi da considerare risultano i seguenti:

- Parte IV (Rifiuti) e Quinta (emissioni in atmosfera) del D.Lgs. 152/06 (Testo Unico Ambientale-TUA);

- D.Lgs. 387/03, per quanto concerne le fasi di costruzione e gestione degli impianti;
- Normative regionali di recepimento del D.M. 07/04/06 del MIPAAF e Parte IV del TUA per ciò che concerne la disciplina del trasporto;
- Parte IV del TUA, D.M. 07/04/06 e, nel caso siano interessati fanghi di depurazione, D.Lgs. 99/92 e/o norme regionali di recepimento del medesimo a seconda delle matrici avviate alla DA, per quanto concerne l'uso agronomico del digestato.

Senza entrare nel dettaglio relativo al D.Lgs 387/03 (attuativo della Direttiva 2001/77/CE), allo scopo di prendere in esame le questioni più controverse relative alla classificazione e possibile impiego del digestato, si ricordi che tale decreto ha avuto lo scopo di:

- promuovere la produzione di energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili (art.1);
- includere *le biomasse tra le fonti energetiche rinnovabili*, dove per "biomassa" si intende la parte biodegradabile sia di prodotti che di rifiuti agricoli e agroindustriali (art.2, comma 1, lettera a);
- razionalizzare e semplificare le procedure autorizzative tramite un' "autorizzazione unica" alla costruzione e alla gestione dell'impianto alimentato da fonti rinnovabili (IAFR) rilasciata dalla Regione (o dall'Ente a ciò delegato) nel rispetto delle norme vigenti in materia di tutela dell'ambiente, del paesaggio, ecc., a seguito di una Conferenza dei servizi a cui partecipano tutte le Amministrazioni coinvolte (il termine massimo per la conclusione del procedimento è di 180 giorni).

Il meccanismo di incentivazione alla produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili si basa sul riconoscimento dei Certificati Verdi; considerati i casi di esclusione del decreto, tutti gli impianti di digestione anaerobica per biomasse dedicate e/o biomasse rifiuto devono richiedere il rilascio dell'autorizzazione unica.

Per quanto concerne le altre normative di riferimento, il D.Lgs. 152/06 relativamente alla Parte Quarta e successive modifiche ed integrazioni (art.183 modificato dal D.Lgs. 4/2008) si applica a tutti gli impianti che trattano biomasse classificate "rifiuti", comprendendo anche tutte le operazioni (raccolta, stoccaggio, recupero, smaltimento che coinvolgono flussi di materiali che sono classificabili come "rifiuti" ( *a*) rifiuto: qualsiasi sostanza od oggetto che rientra nelle categorie riportate nell'allegato A alla parte quarta del presente decreto e di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi; (...)). Tale normativa non è invece pertinente nel caso di DA (operazione R3) di residui di lavorazioni vegetali classificati come "sottoprodotti" ( *p*) sottoprodotto: sono sottoprodotti le sostanze ed i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), che soddisfino tutti i seguenti criteri, requisiti e condizioni: 1) siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione; 2) il loro impiego sia certo, sin dalla fase della produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso del processo di produzione o di utilizzazione preventivamente individuato e definito; 3) soddisfino requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati; 4) non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale

di cui al punto 3), ma posseggano tali requisiti sin dalla fase della produzione; 5) abbiano un valore economico di mercato);

Appare importante evidenziare che l'art. 185 dello stesso D.Lgs. 152/06 esclude, poi, dalla definizione di rifiuto i seguenti materiali:

- a) le emissioni costituite da effluenti gassosi emessi nell'atmosfera;
- b) in quanto regolati da altre disposizioni normative che assicurano tutela ambientale e sanitaria: 1) le acque di scarico, eccettuati i rifiuti allo stato liquido; 2) i rifiuti radioattivi; 3) i materiali esplosivi in disuso; 4) i rifiuti risultanti dalla prospezione, dall'estrazione, dal trattamento, dall'ammasso di risorse minerali o dallo sfruttamento delle cave; 5) le carogne ed i seguenti rifiuti agricoli: materie fecali ed altre sostanze naturali e non pericolose utilizzate nell'attività agricola;
- c) i materiali vegetali, le terre e il pietrame, non contaminati in misura superiore ai limiti stabiliti dalle norme vigenti, provenienti dalle attività di manutenzione di alvei di scolo ed irrigui.

*Possono essere sottoprodotti, nel rispetto delle condizioni della lettera p), comma 1 dell'articolo 183: materiali fecali e vegetali provenienti da attività agricole utilizzati nelle attività agricole o in impianti aziendali o interaziendali per produrre energia o calore, o biogas, materiali litoidi o terre da coltivazione, anche sotto forma di fanghi, provenienti dalla pulizia o dal lavaggio di prodotti agricoli e riutilizzati nelle normali pratiche agricole e di conduzione dei fondi, eccedenze derivanti dalle preparazioni di cibi solidi, cotti o crudi, destinate, con specifici accordi, alle strutture di ricovero di animali di affezione di cui alla legge 14 agosto 1991, n. 281.».*

Tralasciando ulteriori specifiche relative al Testo Unico, si ricordi che la Parte Quinta dello stesso decreto è dedicata agli impianti che rilasciano Emissioni in Atmosfera, i quali devono presentare una domanda di autorizzazione prima di procedere all'installazione/realizzazione dell'impianto.

### **3.5.2 Riferimenti normativi nazionali per l'uso agronomico del digestato**

Esaminando la normativa di pertinenza per l'uso agronomico del digestato, si prende atto della presenza di diversi corpi normativi in funzione della natura e della classificazione delle matrici in ingresso al processo (presenza/assenza di "rifiuti", di fanghi di depurazione tra i "rifiuti", di deiezioni zootecniche) con tutte le incertezze derivanti dalla codigestione di matrici organiche di natura "giuridica" differente.

I percorsi normativi attuabili per l'uso agronomico del digestato sono i seguenti:

- impiego secondo i criteri dettati dal D.M. 07/04/06 per gli effluenti zootecnici, recepiti o in fase di recepimento dalle norme regionali di settore;
- impiego secondo i criteri dettati dal D.Lgs 99/92 ed eventuali norme regionali che regolano l'impiego agronomico dei fanghi di depurazione (autorizzazione);
- lo "spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura" (operazione R10 All. C alla Parte Quarta del D.Lgs. 152/06) del prodotto può essere eseguito ai sensi dell'art. 208. Tuttavia per il digestato ottenuto a partire da "rifiuti" non esistono criteri tecnici di riferimento a cui attenersi.

Si noti che esiste sia un codice CER relativo al digestato prodotto dal trattamento anaerobico di Rifiuti di origine animale e vegetale (CER 19 06 06 ) che un codice CER identificante il digestato prodotto dal trattamento anaerobico di Rifiuti

urbani (CER 19 06 04). Tuttavia alla voce 16, corrispondente alla categoria "Rifiuti Compostabili" sono espressamente compresi solo i primi.

In attesa di un atto normativo unico che riesca a fare chiarezza e a trattare in maniera esaustiva le diverse casistiche verificabili, le condizioni che al momento sono da considerarsi associate per poter utilizzare in campo il digestato senza sconfinare nell'ambito rifiuti e quindi senza dover classificare il suo uso agronomico come operazione di recupero rifiuti (*spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura*, codice R10 dell'allegato C alla parte IV del D.Lgs. 152/2006) soggetta a specifica autorizzazione, sono:

- l'assenza di biomasse in ingresso al digestore classificabili come rifiuti;
- l'inquadramento dell'attività di trasformazione energetica delle biomasse come attività agricola "connessa" (ai sensi dell'articolo 2135, comma 3 del codice civile e di quanto stabilito dalle Finanziarie 2006 e 2007);
- l'assenza di trattamenti e trasformazioni merceologiche o qualitative del digestato (o delle sue frazioni separate solida/liquida) prima dell'utilizzo in campo.

La contemporanea presenza di queste condizioni, in base alla normativa applicabile comunitaria e nazionale (escludendo le singole discipline regionali che possono prevedere, approcci di maggiore o minore apertura), permette di evitare che il digestato sia considerato rifiuto e consente la sua classificazione come sottoprodotto derivante da attività agricola ed utilizzato in attività agricola, a beneficio di terreni e colture.

Sia che venga considerato sottoprodotto, sia che venga considerato rifiuto, il digestato può in ogni caso essere utilizzato con scopi agronomici. Tuttavia, lo status normativo con il quale esso può essere impiegato a beneficio delle colture e dei terreni non rappresenta una mera formalità burocratica, ma può costituire il discrimine nella classificazione dell'attività di digestione anaerobica come attività agricola o come attività di recupero rifiuti, con differenze nel trattamento fiscale e negli oneri di gestione, tali da poter rappresentare elemento decisivo per valutare la sostenibilità economica di un investimento.

Quando poi le matrici organiche in ingresso al digestore sono reflui zootecnici, da soli o in miscela con altre biomasse-non rifiuto, il digestato, ai sensi del D.M. 07/04/2006, può essere assimilato agli effluenti animali e il suo spandimento in campo (tal quale o nelle sue frazioni separate solida-palabile/ liquida-non palabile) è assoggettato alle prescrizioni contenute nello stesso decreto circa tempi di stoccaggio, criteri e divieti di spandimento, modalità di trasporto, adempimenti documentali e, soprattutto, dosaggi di nutrienti, in particolare:

- max 170 kg/(ha x anno) di azoto zootecnico (o di origine zootecnica) in Zona Vulnerabile ai Nitrati da fonte agricola (ZVN), inteso come quantitativo medio aziendale;
- max 340 kg/(ha x anno) di azoto zootecnico (o di origine zootecnica) in Zona Ordinaria (ZO), inteso come quantitativo medio aziendale.

Se invece il digestato è prodotto a partire da una dieta che non contempla gli effluenti animali (ad esempio da scarti agricoli o agroindustriali, da colture dedicate, ecc.), si apre lo scenario più controverso, con differenti orientamenti Regionali nella normazione dell'uso agronomico del digestato "non zootecnico" e, indirettamente, nel sostegno alla nascita di impianti di digestione anaerobica a dieta esclusivamente vegetale.

Le Regioni, nel tentativo di supplire alla mancanza di certezze “nazionali” relativamente alla collocazione normativa del digestato, hanno provveduto a legiferare in maniera autonoma con il risultato però di disegnare scenari anche molto diversi tra loro, in taluni casi non esaustivi, a volte in palese contrasto con gli indirizzi nazionali e comunitari in materia di rifiuti, soprattutto laddove, classificando come rifiuto il digestato derivante, limitano l’ammissibilità in ingresso al biodigestore di talune tipologie di prodotti e sottoprodotti naturali non pericolosi (Capponi e Barbanti, 2010).

Si viene così a creare una disparità di trattamento dello stesso prodotto tra Regioni confinanti, che determina conseguentemente condizioni di maggiore o minore favore per lo sviluppo delle attività agro energetiche in località distanti anche solo pochi chilometri l’una dall’altra.

Inoltre, definire la pertinenza delle norme in gioco ad alcuni dei casi più comuni di digestione anaerobica delle biomasse agricole, agroalimentari e delle frazioni selezionate dei rifiuti urbani (come la FORSU) dà spazio tuttora a non poche difformità interpretative, soprattutto quando nello stesso impianto si trattano in modo congiunto biomasse classificabili come “prodotti”, “sottoprodotti”, “rifiuti”, “fanghi”.

A supplire parzialmente alla confusione normativa italiana, potrebbe contribuire il recepimento (a decorrere dal 12 dicembre 2010) della Direttiva Quadro in materia di rifiuti 2008/98/CE, modificando il TUA (già cambiato in alcuni articoli tramite il già citato D.Lgs. 4/2008) e sostituendo la precedente direttiva quadro (2006/12/CE).

Tra le principali novità previste dalla nuova direttiva, si evidenzia il tentativo di semplificazione e chiarificazione della normativa sui rifiuti. A tal fine vengono introdotte nuove definizioni allo scopo di prevenire le possibili distorsioni sul mercato derivanti da un’applicazione non uniforme delle nozioni in oggetto.

Benché la definizione di rifiuto rimanga sostanzialmente immutata, vengono introdotte una serie di nuove nozioni (prima fra tutte, quella di “sottoprodotto”), intese a circoscrivere l’ambito di applicazione della legislazione comunitaria in materia. Il concetto di “sottoprodotto” (introdotto dall’art. 5 della direttiva), seppur non nuovo nel diritto comunitario, viene inserito per la prima volta in un provvedimento legislativo comunitario.

Vengono, inoltre, introdotte le definizioni di “riciclaggio”, “riutilizzo” e “preparazione per il riutilizzo” nonché rivisitate le definizioni di “raccolta” e di “recupero”, fissati i criteri per la cessazione della qualifica di rifiuto.

Ai sensi del successivo art. 6 (relativo alla “cessazione della qualifica di rifiuto”), taluni rifiuti specifici cessano di essere tali, quando siano sottoposti a un’operazione di recupero, incluso il riciclaggio, e soddisfino determinati criteri da elaborare conformemente ad una serie di condizioni stabilite dalla norma. Oltre all’inserimento di nuove definizioni, la direttiva prevede l’introduzione (all’art. 2) di nuove ipotesi di esclusione dal campo di applicazione della normativa in materia di rifiuti.

Di particolare interesse tra le modifiche previste per il TUA a seguito del recepimento della direttiva comunitaria in questione, appare la modifica dell’art.183 con l’inserimento della definizione (cc-bis) di “digestato di qualità” (definito come il *prodotto ottenuto dalla digestione anaerobica di rifiuti organici raccolti separatamente, che rispetti i requisiti contenuti in norme tecniche da emanarsi con decreto del Ministero dell’Ambiente di concerto con il Ministero delle Politiche Agricole.*



E' previsto il rispetto delle caratteristiche stabilite dall'allegato 2 del decreto legislativo n. 217 del 2006 (Disciplina in materia di fertilizzanti) e successive modifiche e integrazioni (in particolare l'attuale D. Lgs. 29 aprile 2010, n.75 "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88"). Il tempo di maturazione del compost ottenuto da digestato da FORSU può essere inferiore a 30 giorni, intendendo il processo di digestione anaerobica come sostitutivo della prima fase di trasformazione di un sistema di trattamento aerobico (la *fase intensiva* o *attiva* del compostaggio).

### **3.5.3 Gli aggiornamenti del D.Lgs 217/06, la disciplina in materia di fertilizzanti**

Dal punto di vista agronomico il digestato ha un buon potere fertilizzante, in quanto apporta come già detto sostanza organica ed elementi nutritivi (azoto, fosforo e potassio). Tuttavia, dal punto di vista formale, il digestato, indipendentemente dalla natura delle matrici di partenza, non è classificabile come un fertilizzante ai sensi della normativa nazionale (ex D.Lgs 217/06) e quindi non è liberamente utilizzabile secondo le buone pratiche agricole. Ne deriva che il suo impiego agronomico deve essere effettuato secondo i criteri tecnici previsti da normative diverse. Per quanto concerne il D.Lgs 217/06, la normativa in materia di fertilizzanti, è importante sottolineare che due recentissimi decreti del MIPAAF modificano gli allegati del decreto. Gli allegati, pubblicati in origine con l'emanazione della normativa, erano già stati modificati lo scorso anno (Decreto 22 gennaio 2009 n. 1601), laddove si andavano soprattutto a sanare numerosi errori di trascrizione, refusi, dimenticanze di cui, purtroppo, la nuova norma (che sostituiva la legge 748/84) si era "caricata". Il lavoro svolto negli ultimi due anni dalla Commissione Tecnico Consultiva ad hoc costituita (cfr. art. 9 del citato D.Lgs. 217/06), ha portato ad esaminare e ad approvare alcune istanze di modifica degli allegati tecnici che per il settore del compostaggio sono di rilevante importanza (Centemero, 2009).

Il decreto MIPAAF 18 dicembre 2009 (aggiornamento del decreto ministeriale 22 gennaio 2009, n. 1601) modifica le caratteristiche analitiche delle seguenti categorie commerciali tra cui:

- ammendanti: finalmente anche il compost di qualità, ovvero l'Ammendante Compostato secondo la classificazione della normativa italiana, si adegua a quanto avviene in Europa, almeno per i paesi dove il compostaggio (Germania, Austria, Belgio, Paesi Bassi) è diffuso da più anni. Sono cambiati infatti alcuni limiti relativi ai parametri microbiologici e contenuto in inerti uniformandoli a quanto avviene anche nei paesi di cui sopra;
- matrici destinate alla produzione di Concimi Organo-minerali: l'ammendante compostato verde è inserito tra le matrici che possono comporre un Concime organo minerale.

Per gli ammendanti compostati prodotti dal recupero valorizzato degli scarti organici (modifiche apportate all'allegato 2) i cambiamenti sono i seguenti:

- per le analisi microbiologiche l'Ammendante Compostato deve rispettare il limite in Salmonella ed Escherichia coli così come da Regolamento CE 1774/2002 relativo ai sottoprodotti di origine animale;

- è prevista una sostanziale semplificazione nella valutazione del contenuto in inerti; innanzitutto si definiscono (così come indicato da manualistica del Ministero dell' Ambiente, cfr. Apat 2002) i contenuti massimi in inerti espressi come somma di plastiche, vetri e inerti; in secondo luogo sono variati i limiti massimi;
- sono stati tolti i limiti in Cestodi, Trematodi e Nematodi;
- i nuovi limiti di Carbonio sono stati uniformati; sia per l' Ammendante Compostato Verde che per l' Ammendante Compostato Misto il nuovo limite è > 20 % s.s.;
- è stato inserito l'Indice di germinazione quale parametro di maturità del compost.

Nel Decreto è pubblicato l' allegato 13 del D.Lgs. 217/06 relativo ai "fertilizzanti consentiti in agricoltura biologica", non presente nella revisione del 2009 (Decreto 22 gennaio 2009, che ripubblicava tutti gli allegati). Le modifiche contenute nel nuovo decreto sono dunque relative a tale elenco che aggiorna la normativa europea (ora si fa riferimento al Regolamento (CE) n. 834/2007) mentre per quanto riguarda le caratteristiche degli Ammendanti Compostati rimangono invariate le caratteristiche.

Per le diverse tipologie di ammendanti, l' Allegato 2 del Decreto MIPAAF 18 dicembre 2009 riporta e aggiorna i requisiti relative alle diverse tipologie di ammendante. In Tabella 3.14 si riportano i quelli relativi alla denominazione di "ammendante compostato misto" definito come *prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici che possono essere costituiti:*

- dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani proveniente da RD,
- da rifiuti di origine animale compresi liquami zootecnici<sup>1</sup>,
- da rifiuti di attività agroindustriali
- da rifiuti derivanti dalla lavorazione del legno e del tessile naturale non trattati,
- da reflui e fanghi,
- dalle matrici previste per l'ammendante compostato verde.

In definitiva, le modifiche recentemente apportate, oltre a uniformare la normativa italiana con le normative di diversi stati membri dell'Unione Europea, consentono di configurare il compost di qualità come componente di fertilizzanti ad ampio spettro (Centemero, 2009).

Date le evidenti difficoltà legate alla mancanza di un unico indirizzo normativo su tutta la problematica, si ritiene non più derogabile la costituzione in sede nazionale la predisposizione di linee guida che apportino finalmente chiarezza sugli aspetti più controversi delle normative in vigore, fornendo interpretazioni univoche sia per gli utilizzatori sia per le autorità competenti preposte al rilascio dei permessi.

---

<sup>1</sup> Per "fanghi" si intendono quelli definiti dal D.Lgs 27-01-92 n.99, attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. I fanghi tranne quelli agroindustriali, non possono superare il 35% (P/P) della miscela iniziale

<b>Parametri</b>	<b>Valore</b>
U <sub>t</sub>	<50%
pH	6-8,5
C <sub>org</sub>	>20%
C umico e fulvico sul secco	>7%
N <sub>org</sub> sul secco	>80% di N <sub>tot</sub> (TKN)
C/N	<25
<b>Metalli totali</b>	
	<b>Valore max (mg/kg<sub>ss</sub>)</b>
Piombo totale	140
Cadmio totale	1,5
Nichel totale	100
Zinco totale	500
Rame totale	230
Mercurio totale	1,5
Cromo esavalente totale	0,5
Tallio <sup>2</sup>	2
<b>Materiali plastici e inerti</b>	
Tenore in vetro, metalli, inerti (frazione di diametro ≥2 mm)	< 0,5% s.s.
Inerti litoidi (frazione di diametro ≥5 mm)	< 5 %s.s.
<b>Indice di germinazione<sup>3</sup></b>	≥60%

**Tabella 3.14 Titolo minimo in elementi e/o sostanze utili previsti per ammendante compostato misto (D.Lgs 75/2010 aggiornamento ex D.Lgs 217/06)**

### 3.5.4 Cenni ai riferimenti normativi regionali per l'utilizzo agronomico del digestato

La Regione Emilia-Romagna ha provveduto a fare chiarezza attraverso la Deliberazione della Giunta Regionale 28 luglio 2008 n. 1255 che classifica come "fertilizzante organico" il digestato derivante da cinque categorie di matrici vegetali e animali di larga diffusione ed affronta in maniera articolata il tema dell'uso agronomico del digestato in relazione a quattro diverse tipologie di refluo in uscita dall'impianto.

Nel caso di digestato che origina da sole colture, il Programma di Azione per i Nitrati (PAN) Emiliano-Romagnolo pone in Zone vulnerabili da Nitrati (ZVN) un vincolo non particolarmente restrittivo, variabile da coltura a coltura, che consente di soddisfare le richieste azotate anche solo a partire dal digestato, senza la necessità di ricorrere al concime minerale.

Una analoga apertura nei confronti del digestato non zootecnico è presente anche nella normativa della Regione Lombardia che però, priva di un provvedimento dedicato (le previsioni circa questa tematica sono inserite all'interno del Pan regionale), risulta poco esaustiva nella trattazione di alcuni aspetti di non secondaria importanza (tipologia di matrici vegetali ammesse; gestione del digestato "misto").

<sup>2</sup> Solo per ammendanti con alghe

<sup>3</sup> Considerare una diluizione al 30%

Nel caso del Piemonte, l'Allegato I alla Deliberazione della Giunta Regionale 23 febbraio 2009 n. 64-10874 ammette l'assimilabilità all'effluente zootecnico, ai fini del suo utilizzo agronomico, solo del digestato proveniente da tre tipologie di matrici, aggiungendo che la quota di effluente zootecnico deve essere sempre pari almeno al 50% in peso della miscela in ingresso al digestore anaerobico. Ciò configura una evidente volontà della Regione Piemonte di contenere lo sviluppo di impianti di digestione anaerobica alimentati esclusivamente con materiale vegetale.

Inoltre, in caso di utilizzo agronomico del digestato, la DGR 64-10874 richiede obbligatoriamente sia in zone vulnerabili ai nitrati, sia in zone ordinarie, di computare i dosaggi sempre con un Piano di Utilizzazione Agronomica (PUA) che rispetti i criteri di bilanciamento della fertilizzazione azotata riportati nel PAN (Regolamento Regionale 10/R/2007).

In Veneto, nell'Allegato A alla Delibera della Giunta Regionale n. 2439 del 07/08/2007, le biomasse vegetali sono previste solo in "eventuale addizione" a liquami e/o letami; tuttavia senza porre soglie minime o massime di presenza per nessuna delle tre tipologie di matrici ammesse in ingresso al digestore.

Ne consegue che anche la normativa della Regione Veneto, come quella del Piemonte, non contempla la possibilità di utilizzo agronomico in "attività agricola" per il digestato di origine esclusivamente vegetale e che le tipologie di digestato ammissibili come fertilizzanti all'uso agronomico possano essere soltanto due: zootecnico puro e zootecnico misto con biomasse vegetali.

### **3.5.5 Analisi di alcuni casi relativi al potenziale impiego agronomico del digestato**

In questo paragrafo verranno prese in esame alcune delle casistiche principali relativamente al potenziale impiego agronomico del digestato, in particolare verrà analizzata:

1. la digestione anaerobica di effluenti zootecnici, colture vegetali e residui di lavorazione agroindustriale di prodotti vegetali classificabili come sottoprodotti, con produzione di energia elettrica e/o termica;
2. la digestione anaerobica di effluenti zootecnici, colture vegetali e residui di lavorazione agroindustriale di prodotti vegetali classificati come "rifiuti", con produzione di energia elettrica e/o termica;
3. la digestione anaerobica di biomasse classificate come "rifiuto" (FORSU), fanghi di depurazione ed eventuali colture vegetali, con produzione di energia elettrica e/o termica.

Si tratta di un numero molto limitato di casi, essendo possibile nella realtà averne molti altri derivanti da una variegata combinazione di matrici da avviare alla digestione anaerobica. Sono però abbastanza rappresentativi e l'individuazione per essi dei corretti ambiti normativi potrà essere utile per la molteplicità dei casi non contemplati.

*DA di effluenti zootecnici, colture vegetali e residui di lavorazione agro-industriale di prodotti vegetali classificabili come sottoprodotti, con produzione di energia elettrica e/o termica ed uso agronomico del digestato*

Dal punto di vista normativo, la miscela risultante dalla digestione anaerobica di effluenti zootecnici, residui colturali e colture energetiche (tipo sorgo, mais e foraggi sottoposti al processo di insilamento) dovrebbe essere assimilata agli effluenti zootecnici, anche se il decreto ministeriale 7-4-2006 e le normative regionali che lo recepiscono non lo dicono espressamente. A tale proposito si ricorda che il criterio fondamentale che ne regola l'uso agronomico è il rispetto di un dosaggio massimo di azoto per unità di superficie, secondo i criteri del precedentemente citato ex. D.Lgs 152/1999 (Direttiva Nitrati).

L'assimilazione è tuttavia implicita giacché, in un allegato al decreto stesso (tabella 3 dell'Allegato 1), è prevista tra i vari trattamenti anche la digestione anaerobica di liquami zootecnici misti a colture energetiche e a prodotti residuali delle produzioni vegetali. Una conferma, giuridicamente più forte, di quest'interpretazione viene dall'art. 185 del decreto legislativo 152/2006 che, anche se in maniera confusa, esclude le sostanze naturali non pericolose utilizzate in agricoltura dal campo di applicazione della disciplina sui rifiuti. Anche il trasporto all'impianto di biogas delle biomasse vegetali e degli scarti vegetali provenienti da altre aziende agricole dovrebbe sottrarsi alla disciplina sui rifiuti e sottostare invece alla disciplina del decreto ministeriale 7-4-2006. La condizione è che le aziende di provenienza siano funzionalmente connesse con l'azienda sede dell'impianto, di cui utilizzano i liquami digeriti all'interno del ciclo agronomico, secondo un Piano di utilizzazione agronomica (PUA, redatto conformemente a quanto stabilito dall'art. 28 del decreto ministeriale 7-4-2006).

Un emendamento all'art. 185 del decreto legislativo 152/2006, proposto dal MIPAAF, dovrebbe consentire di assoggettare alla disciplina del decreto ministeriale 7-4-2006 anche l'utilizzazione agronomica di biomasse di natura vegetale provenienti da aziende agricole funzionalmente non connesse all'azienda in cui ha sede l'impianto di biogas. L'emendamento proposto, infatti, recita: «Sono escluse dal campo di applicazione della Parte IV del decreto legislativo 152/06 le carogne e i seguenti rifiuti agricoli: materie fecali, vegetali e altre sostanze naturali non pericolose utilizzate nelle attività agricole, anche dopo trattamento in impianti, quali quelli per la produzione di biogas, che riducano i carichi inquinanti e potenzialmente patogeni dei materiali di partenza, materiali litoidi e terre da coltivazione, anche sotto forma di fanghi, provenienti dalla pulizia e dal lavaggio dei prodotti vegetali riutilizzati nelle normali pratiche agricole e di conduzione dei fondi rustici».

Non è noto quale sarà il destino di questo emendamento essendo ancora lungo l'iter procedurale del decreto correttivo che dovrebbe accoglierlo. Anche i residui delle lavorazioni agroindustriali dei prodotti ortofrutticoli, quando classificati come sottoprodotti, dovrebbero entrare nella casistica prevista dall'emendamento all'art. 185 sopra citato. La miscela di biomasse digerite descritta al caso 1 non dovrebbe avere in conclusione problemi a sottostare alle stesse regole previste per lo spandimento degli effluenti zootecnici. Si pongono però alcuni quesiti sostanziali, a cui sarebbe opportuno dare una risposta univoca sul territorio nazionale:

- come quantificare gli apporti azotati delle diverse biomasse avviate alla digestione (dati di letteratura? tabelle di riferimento regionali?);
- l'azoto del digestato costituito da tali biomasse può essere dosato nelle zone vulnerabili da nitrati (ZVN) anche oltre i 170 kg di azoto/ha per anno, nel rispetto ovviamente dei fabbisogni delle colture?

- nelle zone non vulnerabili devono essere rispettati i dosaggi massimi di 340 kg di azoto/ha per anno previsti per gli effluenti zootecnici, o si può oltrepassare questo limite? È richiesto un Piano di utilizzazione agronomica (il cosiddetto PUA) o l'autorità competente può semplicemente raccomandare il rispetto del Codice di buona pratica agricola (decreto ministeriale 19-4-1999 n. 86)?

Questi sono solo alcuni dei quesiti che vengono posti nel caso più semplice di impianti aziendali che digeriscono biomasse aziendali. I quesiti si moltiplicano quando si ha a che fare con impianti aziendali che ritirano biomasse dall'esterno o con impianti interaziendali.

*DA di effluenti zootecnici, colture vegetali e residui di lavorazione agro-industriale di prodotti vegetali classificati come "rifiuti" con produzione di energia elettrica e/o termica ed uso agronomico del digestato*

Qualora si trattino rifiuti, anche se in quota minima rispetto al flusso totale, anche il flusso in uscita dal digestore si configura come "rifiuto". L'utilizzazione agronomica del materiale digerito si configura come operazione di recupero così come prevista dall'allegato C, operazione di recupero R10 (*spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura*) del D.Lgs 152/06, autorizzata i sensi dell'art. 208. Resta comunque di fatto il problema di fondo che la normativa sui rifiuti non definisce i criteri da adottare, pertanto l'operazione può avvenire nel rispetto delle disposizioni regionali sull'utilizzazione agronomica degli effluenti zootecnici.

Considerata la buona qualità dell'unico flusso classificato come rifiuto presente nella miscela in ingresso (gli scarti vegetali da trasformazione industriale), è auspicabile l'adozione degli stessi criteri previsti per l'uso agronomico degli effluenti zootecnici (rispetto al dosaggio di azoto), anche per garantire uniformità di comportamento ai fini della tutela ambientale.

*DA di biomasse classificate come "rifiuto" (FORSU, fanghi di depurazione) ed eventuali colture vegetali e/o sottoprodotti, con produzione di energia elettrica e/o termica ed uso agronomico del digestato*

Come nel caso precedentemente descritto trattandosi del fatto che il flusso in uscita dal digestore si configura come "rifiuto", l'impiego è autorizzata ai sensi dell'art. 208 del D.Lgs 152/06 come operazione di recupero R10 (*spandimento sul suolo a beneficio dell'agricoltura*). Poiché come già detto mancano dei criteri tecnici da seguire, nel caso in oggetto i possibili percorsi normativi da seguire sono due:

- in presenza di fanghi di depurazione tra le biomasse in ingresso, anche il digestato è verosimilmente assimilabile ad un fango; di conseguenza i criteri da adottare sono gli stessi contenuti nel D.Lgs 99/92 e relative norme regionali se più restrittive;
- se tra i rifiuti non compaiono fanghi di depurazione (il flusso potenzialmente più carico di inquinanti rispetto ai rifiuti organici selezionati) è auspicabile l'adozione degli stessi criteri previsti per l'uso agronomico degli effluenti zootecnici, anche per garantire uniformità di comportamento ai fini della tutela ambientale, fatte salve eventuali integrazioni ritenute opportune

Nella Figura 3.20 sono riportati in via schematica le possibili classificazioni del digestato sulla base dei riferimenti normativi citati nelle suddette casistiche di seguito descritte.

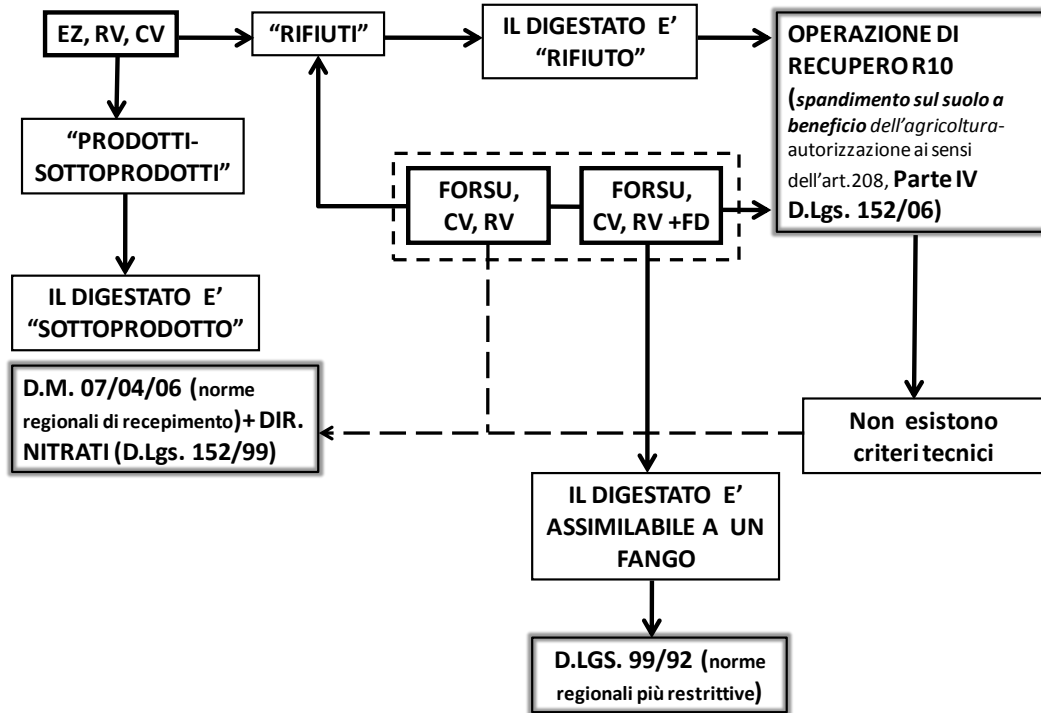


Figura 3.20 Possibili classificazioni del digestato sulla base dei principali riferimenti normativi per l'utilizzo agronomico del digestato

Nelle caselle in rosso gli acronimi sono indicativi delle seguenti matrici:

- EZ: effluenti zootecnici;
- RV: residui di lavorazione agro-industriale di prodotti vegetali;
- CV: colture, sottoprodotti vegetali;
- FORSU: frazione organica dei rifiuti solidi urbani;
- FD: fanghi di depurazione.

## **Capitolo 4 I materiali impiegati nella sperimentazione**

Di seguito si riporta la descrizione dei materiali di diversa origine impiegati nella sperimentazione:

- FW: rifiuti organici da raccolta differenziata costituiti da diverse tipologie di scarti umidi;
- OF: frazione organica selezionata meccanicamente rifiuto urbano indifferenziato;
- M: scarti di origine domestica

### **4.1 FRAZIONE ORGANICA DA SELEZIONE MECCANICA (OF)**

Il materiale impiegato nella sperimentazione è costituito dalla frazione umida selezionata meccanicamente da un impianto di selezione e biostabilizzazione in provincia di Roma. L'impianto di selezione è costituito dalle seguenti sezioni di trattamento:

- apertura sacchi;
- vagliatura con separazione della frazione secca/umida;
- pressatura in balle della frazione secca e linea di confezionamento con film plastico;
- separazione dei ferrosi;
- compostaggio dinamico della frazione umida separata.

Il materiale utilizzato nella sperimentazione è quello immediatamente a valle delle unità di selezione e che non ha ancora subito il processo di compostaggio aerobico. Questo verrà di seguito indicato per brevità come OF (*Organic Fraction*). Il materiale si presenta molto simile ad un terriccio (Figura 4.1), ma l'odore pungente indica che sono ancora in atto processi degradativi. Sono inoltre presenti piccole impurità soprattutto di plastica e vetro.

Le impurità più grossolane, residue dal processo di selezione meccanica, sono state separate manualmente prima dell'esecuzione delle prove sperimentali.

Tutte le attività connesse al trattamento dei RU avvengono all'interno di un capannone chiuso, munito di un sistema di ventilazione funzionante in continuo e articolato in modo tale da tenere in considerazione le peculiarità delle diverse sezioni di lavoro in termini di produzione di polveri ed odori.





**Figura 4.1 Materiale OF e frazioni di plastica e vetro residue presenti nel materiale**

L'impianto è progettato in modo tale da assicurare il mantenimento in leggera depressione di tutte le varie sezioni di lavorazione del rifiuto e l'aspirazione dell'aria che viene inviata ad un impianto di abbattimento centralizzato costituito da due biofiltri (Figura 4.2), uno per ogni sezione biologica, che garantiscono un'elevata efficienza di rimozione degli odori.



**Figura 4.2 Biofiltro**

Nella sezione di ricezione, effettuata in una porzione del capannone separata dal resto delle aree di processo, due collettori percorrono l'intera lunghezza del locale e realizzano l'aspirazione dell'aria diffusa tramite apposite bocchette. L'aria aspirata viene preventivamente depolverizzata mediante filtro a maniche e successivamente inviata alla sezione del trattamento aerobico della frazione organica.

Nella sezione di selezione automatica secco-umido, lavorazione frazione secca e recupero metalli, adiacente alla sezione di ricezione, il trasporto ed il trattamento dei rifiuti sono realizzati tramite una linea automatica dotata di un sistema di aspirazione polveri ed odori con cappe localizzate, che permettono di mantenere in depressione i macchinari operanti.

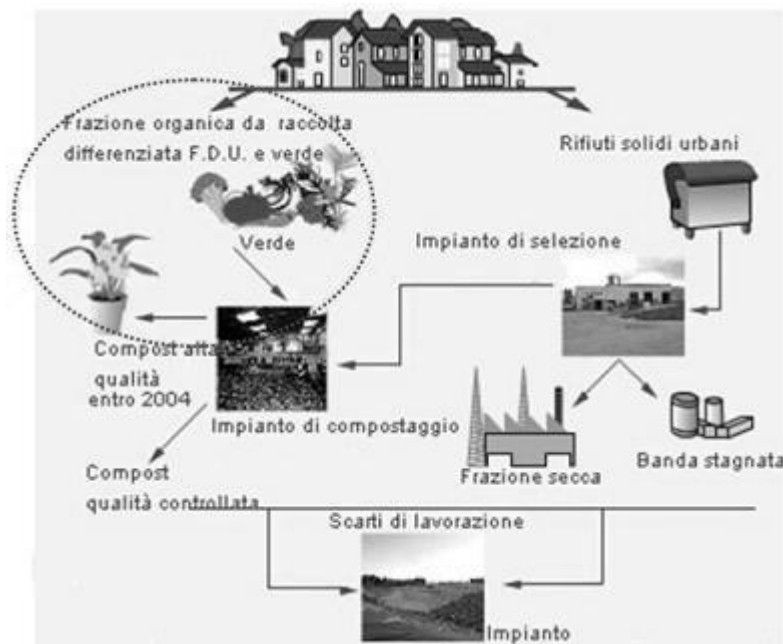
L'aria aspirata viene anch'essa depolverizzata da filtri a maniche e avviata alla sezione di trattamento aerobico.

La sezione di trattamento aerobico della frazione umida è condotta in un ambiente ermetico ed in depressione rispetto all'esterno. La sezione di compostaggio è completamente automatizzata. Il materiale organico selezionato

viene sottoposto ad un processo di digestione aerobica della durata di circa 5 settimane. In seguito il materiale uscente dai due bacini di ossidazione viene inviato, tramite un sistema di nastri trasportatori, alla sezione di raffinazione, dove è sottoposto ad un'operazione di vagliatura (vaglio rotante a 10 mm), al fine di avere minor materiale inerte presente nella F.O.S. (Frazione Organica Stabilizzata). Il sopravaglio viene scartato mentre il sottovaglio viene distribuito, per mezzo di un nastro trasportatore in cassa chiusa, nell'aia di maturazione finale stabilizzazione, per circa 1 mese. Al termine del trattamento il materiale è prelevato ed utilizzato come terreno di ricopertura nella discarica di servizio all'impianto, con il vantaggio di essere ormai praticamente inerte e di occupare un volume ridotto di almeno il 30% rispetto a quello iniziale.

#### 4.2 FRAZIONE ORGANICA DA RACCOLTA DIFFERENZIATA (FW)

Tale frazione proviene da un impianto di compostaggio italiano inserito all'interno di un sistema impiantistico i cui elementi sono componenti un sistema integrato di smaltimento (volti al recupero di materiale e/o energia, in modo da minimizzare il collocamento in discarica, massimizzare il riciclaggio e ridurre gli impatti sull'ambiente (Figura 4.3).



**Figura 4.3 Impianto di compostaggio inserito all'interno dello schema integrato di recupero/smaltimento rifiuti (cerchiata in rosso la frazione FW)**

Le soluzioni impiantistiche adottate non sono alternative alla raccolta differenziata, ma complementari, sia in relazione alle disposizioni di legge che vietano il conferimento in discarica di rifiuti indifferenziati, sia in ordine alle esigenze di lavorazione e trattamento dei materiali raccolti in modo differenziato. Infatti, le tecnologie impiegate non comprendono soltanto processi di selezione di rifiuti solidi urbani e di compostaggio della frazione organica grezza, ma prevedono sistemi di compostaggio di qualità e di selezione per il recupero della

frazione ferrosa e per la valorizzazione della frazione secca (CDR, combustibile derivato dai rifiuti).

In particolare, i rifiuti utilizzati nella sperimentazione (indicati in seguito con FW, i.e. *Food Waste*) sono costituiti dalla frazione organica umida raccolta porta a porta presso famiglie e mercati ortofrutticoli, da scarti di potature del verde pubblico e privato e da scarti agricoli; tale frazione è stata prelevata prima dell'alimentazione all'impianto.

La classificazione merceologica di un campione rappresentativo del materiale utilizzato (Tabella 4.1) mostra che la percentuale in peso più elevata del materiale compostabile è costituita dall'organico putrescibile (91%), mentre le percentuali di impurità di vario tipo (plastica, vetro, materiali pericolosi, ecc.) sono presenti in quantità molto ridotte (7%).

FRAZIONI	VALORE (kg)	VALORE (%)
VETRO	0	0
ALTRI INERTI	5,7	3,3
METALLI ESCLUSO ALLUMINIO	0	0
ALLUMINIO	0	0
PILE, BATTERIE (farmaci, altri pericolosi)	0	0
TESSILI, PELLI E CUOIO	1,9	1,1
PLASTICA (contenitori in plastica, altra plastica)	4,4	2,6
SOMMA NON COMPOSTABILI	12,0	7
ORGANICO PUTRESCIBILE	156,9	91
CARTA E CARTONE	2,8	1,6
LEGNO	0,7	0,4
SACCHETTI IN PLASTICA BIODEGRADABILI	0	0
SOMMA COMPOSTABILI	160,4	93

**Tabella 4.1 Classificazione merceologica del materiale FW**

Il materiale è stato privato per selezione manuale delle piccole quantità di materiale grossolano (plastica, pezzi di legno grossolani) ed è stato frullato per ottenere una migliore omogeneizzazione dello stesso. In Figura 4.4 è mostrato il materiale ad elevato grado di umidità ottenuto a seguito dell'omogeneizzazione.



**Figura 4.4 Rifiuti da raccolta differenziata (FW) omogeneizzati**

### **4.3 SCARTI ORGANICI DI MENSA (M)**

La terza tipologia di rifiuto impiegato nella sperimentazione è composto dagli scarti di una mensa universitaria. Per brevità il materiale verrà indicato con l'acronimo M.

Tale matrice è stata introdotta a causa di una diminuzione nelle rese di produzione ottenute nel corso della sperimentazione sul materiale FW, probabilmente connesse a cambi nelle politiche gestionali di conduzione dell'impianto di compostaggio. La raccolta di grandi quantità di verde nelle aree comunali afferenti all'impianto, ha indotto infatti la gestione verso politiche volte a privilegiare la vendita di maggiore quantità di compost arricchito in tali scarti, molto disponibili sul territorio, considerando che il principale ramo di commercio (florovivaistica) verso cui la frazione organica stabilizzata risulta destinata non avrebbe risentito dell'arricchimento in tale frazione rispetto a quella propriamente umida. In sintesi, la scelta ha penalizzato la qualità del compost in ragione della vendita di maggiori quantità di una matrice finale "di minore purezza", ma comunque idonea agli obiettivi prefissati per l'utilizzo.

Naturalmente per il processo di fermentazione, l'aumento di materiale difficilmente degradabile (a causa del maggiore contenuto di lignina), ha comportato una diminuzione delle rese di processo. Sono state condotte infatti delle prove con variazione del carico organico con lo scopo di individuare le nuove condizioni migliori per la digestione di FW. Tuttavia tali prove non hanno avuto esito positivo mostrando comunque basse produzioni di biogas rispetto alla fase iniziale.

Il materiale M, essendo costituito essenzialmente da scarti domestici (principalmente residui di pasta, carne, verdura e frutta), presenta un organico molto più selezionato (Figura 4.5); in questo caso le impurità sono infatti pressoché assenti. Il materiale è stato macinato al fine di ottenere una migliore omogeneizzazione della miscela



**Figura 4.5 Scarti di mensa (M) omogeneizzati**

### **4.4 INOCULO**

Il fango aerobico utilizzato come inoculo proviene da un impianto di trattamento di acque reflue civili del comune di Roma. È stato utilizzato nelle prove in batch al fine di fornire biomassa acclimatata e con lo scopo di compiere un confronto

nell'evoluzione dei processi produttivi nel caso della digestione dei soli materiali, in cui è già certamente presente una certa quantità di microrganismi autoctoni.

## **Capitolo 5    Descrizione dell'attività sperimentale**

Lo scopo principale dei test in reattore discontinuo (batch) è quello di testare i substrati scelti e verificarne le prestazioni, in termini di produzione di biogas, al fine di determinare sia le condizioni che ottimizzano le rese di conversione della sostanza organica in  $H_2$  e  $CH_4$  e quelle che risultano critiche per la normale evoluzione del processo fermentativo.

Sulla base delle eventuali positive risultanze ottenute relativamente ai test in batch, è possibile effettuare una valutazione della produzione di biogas mediante reattori in semi-continuo, con l'obiettivo di valutare la capacità del sistema di mantenere la stazionarietà delle condizioni operative ottimali individuate nei test in batch precedentemente realizzate. Tali prove sono alla base di ogni valutazione per il passaggio su scala più ampia e per l'analisi delle caratteristiche del digestato, al fine di una successiva valorizzazione economica e di una massimizzazione del recupero di materia.

### **5.1 DESCRIZIONE DEGLI APPARATI SPERIMENTALI UTILIZZATI**

#### **5.1.1 Apparato sperimentale senza agitazione meccanica**

Le prove relative all'individuazione delle condizioni ottimali per la digestione dei substrati OF ed FW sono state realizzate utilizzando bottiglie in vetro pyrex da 1 l, impiegate come digestori. Le bottiglie sono state chiuse con appositi sottotappi in gomma che ne garantiscono la tenuta e permettono il campionamento di biogas. Queste sono state collegate, tramite apposito portagomma e tubo in tygon a degli eudiometri da 1 l (Figura 5.1). Gli eudiometri costituiscono il sistema idraulico atto a misurare il volume di biogas prodotto mediante lo spostamento di una soluzione salina satura acidificata posta all'interno degli stessi (Figura 5.2).

La soluzione salina è stata ottenuta facendo sciogliere 200 g di NaCl in un matraccio da 1 l e aggiungendo poche gocce di HCl (al 35%) per ottenere una soluzione acida, il cui pH è stato controllato con una cartina al tornasole.

I reattori, dopo esser stati chiusi, sono stati flussati con azoto alla pressione di circa 0,5 atmosfere per circa 20 minuti, per garantire le condizioni anaerobiche necessarie allo sviluppo batterico. Le bottiglie sono state quindi inserite all'interno di un bagno termostatico, in plexiglass, atto a mantenere le condizioni

mesofile di temperatura ( $35\pm 2^\circ\text{C}$ ), che è resa omogenea all'interno del bagno mediante aeratori; il sistema (Figura 5.3), è stato chiuso non ermeticamente attraverso truciolo in polistirolo e un coperchio di polistirene espanso allo scopo di mantenere le condizioni di temperatura nel bagno.



Figura 5.1 Eudiometro e particolare di una bottiglia collegata ad esso

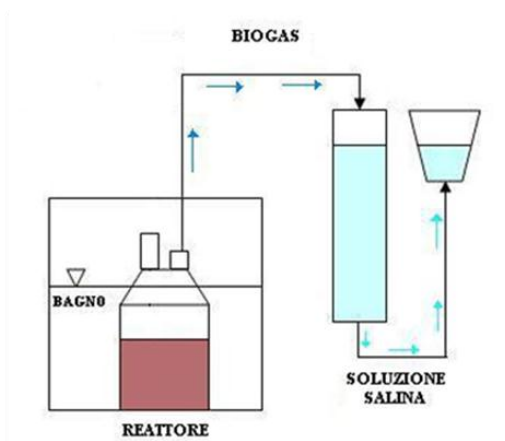


Figura 5.2 Schematizzazione del sistema idraulico per la misura del biogas



Figura 5.3 Apparato sperimentale senza agitazione meccanica

### 5.1.2 Apparato sperimentale munito di sistema di agitazione meccanica

I reattori miscelati sono stati introdotti durante la sperimentazione allo scopo di favorire una più omogenea miscelazione dei substrati, in particolar modo nella fase batch in cui sono state utilizzate le soluzioni con i metalli, ma anche al fine di garantire un miglioramento nelle rese di produzione di biogas. Il sistema agitato è costituito da reattori in vetro pyrex da 1,5 l, muniti di un sistema di agitazione meccanica, utilizzati come digestori. In Figura 5.4 e in Figura 5.5 sono riportati il reattore e il sistema completo di agitatori.





Figura 5.4 Reattore miscelato



Figura 5.5 Reattori con agitatori meccanici

### 5.1.3 Apparato sperimentale per il trattamento aerobico del digestato

La prova di trattamento aerobico del digestato (per la descrizione vedere il paragrafo 5.4) è stata realizzata in una vasca in plexiglass con fondo opportunamente forato. Sulla parte inferiore è stata alloggiata una retina in materiale plastico allo scopo di garantire tramite i fori in precedenza descritti il drenaggio dell'eventuale percolato prodotto (Figura 5.7).

Due aeratori della portata complessiva di 400 l/h e con disponibilità di distribuzione di dell'aria tramite due bocche di uscita, sono disposti su entrambi i lati della vasca garantendo l'immissione della stessa sia dal fondo che dall'alto (Figura 5.6 e Figura 5.7).



Figura 5.6 Apparato sperimentale per il processo di trattamento aerobico

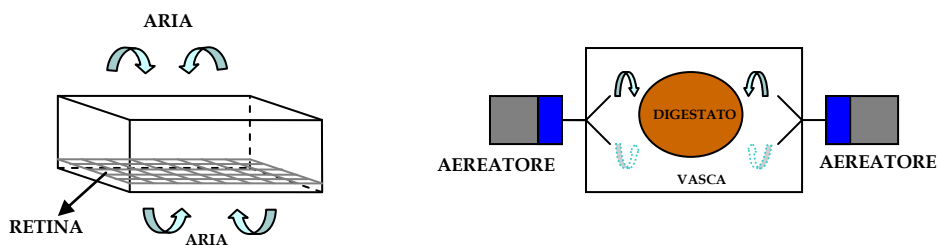


Figura 5.7 Schema dell'apparato sperimentale per la realizzazione della prova di trattamento aerobico



## 5.2 PROVE DI FERMENTAZIONE IN BATCH

Nei successivi paragrafi vengono descritte le prove in fase batch realizzate con i diversi substrati. È pertanto anticipato in questa sede (e non ripetuto successivamente nella descrizione delle singole prove) che, oltre al monitoraggio del biogas e degli acidi grassi prima menzionati sono state effettuate le seguenti analisi all'avviamento e alla fine di ciascuna prova: TOC, ST, SV e pH. In particolare, quest'ultimo è stato monitorato anche nel corso delle prove. L'equazione di Gompertz modificata di seguito riportata è stata utilizzata per descrivere la produzione cumulata di idrogeno, ottenuta nei test in batch realizzate.

$$H(t) = P_s \times \exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m \cdot e}{P_s}(\lambda - t) + 1\right]\right\}$$

dove:

H(t): produzione cumulata di idrogeno nel tempo (ml);

P<sub>s</sub>: produzione potenziale massima di idrogeno (ml)

R<sub>m</sub>: *rate* di produzione massima (ml/h),

λ: tempo di acclimatazione espresso in ore;

t: tempo espresso in ore.

Mediante tale equazione a partire dai dati sperimentali ottenuti, è possibile stimare alcuni parametri fondamentali relativi al processo produttivo, quali produzione potenziale massima, *rate* e tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori.

### 5.2.1 Prove in differenti condizioni operative sui materiali FW e OF

Sono state realizzate quattro serie di test in batch, sottoponendo i due substrati a differenti condizioni ambientali. Eseguendo delle prove con e senza l'inoculo è stato possibile valutare anche l'entità della produzione dei materiali tal quali. Le prove in batch schematizzate in Tabella 5.1 sono di seguito descritte.

Batch	Materiale	Condizioni di digestione	Inoculo	Trattamento termico	Correzione del pH
FW <sub>w</sub>	FW	umide	-	-	-
FWI <sub>w</sub>	FW	umide	sì	-	-
OF <sub>w</sub>	OF	umide	-	-	-
OFI <sub>w</sub>	OF	umide	sì	-	-
Mix	OF+FW <sup>(1)</sup>	umide	-	-	-
FW <sub>sd</sub>	FW	semi-secche	-	-	-
FWI <sub>sd</sub>	FW	semi-secche	sì	-	-
OF <sub>sd</sub>	OF	semi-secche	-	-	-
OFI <sub>sd</sub>	OF	semi-secche	sì	-	-
OF <sub>d</sub>	OF	secche	-	-	-
OFI <sub>d</sub>	OF	secche	sì	-	-
FWI <sub>t</sub>	FW	umide	sì	100°C per 30 min.	-
FWI <sub>pH</sub>	FW	umide	sì	-	7
OFI <sub>t</sub>	OF	umide	sì	100°C per 30 min.	-
OFI <sub>pH</sub>	OF	umide	sì	-	5

<sup>(1)</sup>FW:OF = 4:1 in peso

Tabella 5.1 Schematizzazione delle prove batch realizzate

- batch in condizioni umide (w) con  $TS < 10\%$  ;
- batch in condizioni semisecche (sd) con  $10\% < TS < 20\%$ ;
- batch in condizioni secche (d) con  $TS > 20\%$ ;
- batch con pretrattamenti.

Le prime tre serie di batch sono state realizzate variando il contenuto di solidi totali nei reattori, allo scopo di valutare le condizioni migliori per la digestione dei due materiali; l'obiettivo dell'ultima serie di prove è stato quello di ottenere un aumento delle rese in idrogeno e metano da parte dei materiali impiegati, tramite:

- pretrattamento termico dell'inoculo al fine di inibire i microrganismi metanigeni idrogenofili (Lin e Fang, 2007; Lay *et al.*, 2003) e massimizzare la produzione di idrogeno;
- correzione del pH al fine di massimizzare la produzione di idrogeno e di metano da OF e FW, rispettivamente.

Il volume di lavoro dei batch in ciascuna condizione è funzione del grado di umidità dei materiali e delle condizioni di digestione (esprese dal quantitativo complessivo di solidi totali all'interno del batch) che si desiderano raggiungere all'interno del reattore. Le prove a secco sono state effettuate solo per il materiale OF, con e senza l'aggiunta dell'inoculo ( $OF_{I_d}$ ,  $OF_d$ ); infatti a causa dell'umidità del materiale FW il raggiungimento delle condizioni semisecche è risultato difficoltoso, di conseguenza con questo materiale tali condizioni non sono state testate.

Riguardo la massimizzazione della produzione di idrogeno è stato utilizzato l'inoculo pretrattato termicamente a  $100^\circ\text{C}$  per circa mezz'ora per entrambi i materiali con lo scopo di eliminare i batteri metanigeni idrogenofili. Per OF ed FW è stata effettuata anche una prova modificando il pH, con lo scopo di incrementare la produzione di idrogeno e metano per i due materiali, rispettivamente.

Di seguito, la presenza dell'inoculo (30% in peso) sarà indicata con la sigla "I" mentre l'inoculo pretrattato termicamente sarà indicato con la sigla "I<sub>t</sub>". Sono state condotte due prove di fermentazione con il solo fango per valutare l'eventuale contributo del biogas prodotto dal fango al processo produttivo. I risultati non vengono illustrati in quanto la digestione anaerobica dello stesso ha dato origine solo ad anidride carbonica, confermando che il metano e l'idrogeno prodotti durante le prove sperimentali effettuate derivano completamente dalla degradazione biologica dei rifiuti.

E' stata realizzata una prova con entrambi i substrati (Mix), in condizioni umide con lo scopo di testare la digestione della miscela dei due materiali in termini di produzione di biogas, ma anche per valutare gli effetti del pH e della concentrazione di sostanza organica sulla digestione anaerobica combinata.

Essendo la durata delle prove funzione dell'andamento della produzione quantitativa e qualitativa del biogas prodotto, per ogni serie di batch si è attesa la stabilizzazione del processo.

#### Prove in condizione di digestione ad umido

In questa serie di batch si sono realizzate le condizioni di processo di tipo ad umido ( $ST < 10\%$ ). Tenendo conto dell'umidità dei materiali, il volume di lavoro dei batch è stato di circa 300 ml per tutte le prove ad eccezione di Mix, il cui volume è stato di circa 500 ml. Le prove sono sintetizzate in Tabella 5.2.

Batch	Peso del materiale(g)	ST <sub>0</sub> nel batch (%)	Peso dell'inoculo (g)	Peso dell'acqua (g)
FW <sub>w</sub>	90,03	6,71	-	131,00
FWI <sub>w</sub>	90,35	8,02	90,37	143,82
OF <sub>w</sub>	22,23	2,81	-	280
OFI <sub>w</sub>	22,01 g	2,62	91,03	191,06
Mix	FW 241,56	9,18	-	176,36
	OF 61,52		-	

**Tabella 5.2 Pesì relativi ai batch in condizioni umide**

Prove in condizioni di digestione a semisecco

In questa serie di batch si sono realizzate le condizioni di processo di tipo semisecco. Sono state condotte quattro prove, riassunte in Tabella 5.3 allo scopo di valutare l'influenza dell'aumento dei solidi nel reattore sul processo di produzione del biogas; il quantitativo di acqua deionizzata aggiunto è quello necessario a raggiungere un volume di lavoro di circa 800 ml per il materiale OF e 500 ml per il materiale FW, tenendo in considerazione anche il contenuto d'acqua del materiale.

Batch	Peso del materiale(g)	ST <sub>0</sub> nel batch (%)	Peso dell'inoculo (g)	Peso dell'acqua (g)
FWI <sub>sd</sub>	388,88	13,89	87,32	-
FW <sub>sd</sub>	400,87	13,91	-	78,38
OFI <sub>sd</sub>	141,24	15,81	240,09	398,31
OF <sub>sd</sub>	140,65	10,93	-	626,06

**Tabella 5.3 Pesì relativi ai batch in condizioni semisecche**

Prove in condizioni di digestione a secco

In questa serie di batch si sono realizzate le condizioni di processo di tipo a secco; tali prove sono state effettuate, soltanto per il materiale OF in quanto l'alta percentuale di umidità di FW non ha reso possibile l'esecuzione di un processo di questo tipo per tale materiale. Sono state eseguite quindi due prove, sintetizzate in Tabella 5.4.

Batch	Peso del materiale (g)	ST <sub>0</sub> nel batch (%)	Peso dell'inoculo (g)	Peso dell'acqua (g)
OFI <sub>d</sub>	217,52	22,23	240,07	286,22
OF <sub>d</sub>	217,33	22,75	-	526,21

**Tabella 5.4 Pesì relativi ai batch in condizioni secche**

Il quantitativo di acqua deionizzata aggiunto è quello necessario a raggiungere il volume di lavoro stabilito. Nella preparazione dei batch si è tenuta in considerazione l'acqua contenuta all'interno dei materiali, il volume di lavoro scelto è pari a 800 ml.

Prove con pretrattamenti

In queste prove, svolte in condizioni umide, si è cercato di incrementare la produzione di biogas in termini di idrogeno e metano da parte dei materiali impiegati, tramite variazione delle condizioni di processo. Relativamente alla massimizzazione della produzione di idrogeno si è utilizzato, per entrambi i

materiali, l'inoculo pretrattato termicamente (con lo scopo di abbattere i batteri metanigeni consumatori di  $H_2$ ), a  $100^\circ C$  per circa mezz'ora. Per OF, relativamente alla scarsa produzione di idrogeno ottenuta nelle precedenti prove, dato l'elevato valore del pH di partenza, è stata effettuata una correzione del parametro al valore di circa 5, con l'aggiunta al momento della preparazione del batch di 4,5 ml di HCl concentrato. A causa delle condizioni di pH del materiale FW, la fase metanigena non ha preso avvio nelle diverse prove; pertanto, è stata effettuata una prova con correzione di pH per ottenere un valore iniziale pari a circa 7, tramite aggiunta di 1,7 ml NaOH al 30% al momento della preparazione del batch e successivamente di altri 0,5 ml per riportare il pH al valore desiderato.

I batch con la correzione del pH sono stati realizzati sulla base di prove preliminari atte a valutare la capacità tampone dei materiali e stabilire l'esatto quantitativo di reagenti da impiegare. Nella preparazione dei batch si è tenuta in considerazione l'acqua contenuta all'interno dei materiali, il volume di lavoro scelto è pari a 500 ml. Le prove sono sintetizzate in Tabella 5.5.

Batch	Peso del materiale (g)	ST <sub>0</sub> nel batch (%)	Peso dell'inoculo (g)	Peso dell'acqua (g)
FWI <sub>t</sub>	67,16 g	3,85	150,13 g	233,44 g
FWI <sub>pH</sub>	67,38 g	2,44	152,07 g	235,38 g
OFI <sub>t</sub>	38,61 g	2,39	150,06 g	303,45 g
OFI <sub>pH</sub>	38,69 g	2,34	151,19 g	299,26 g

Tabella 5.5 Pesì relativi ai batch con pretrattamenti

### 5.2.2 Test di lisciviazione sul materiale FW per le prove con drogaggio di ferro

Una volta individuato il materiale con le migliori prestazioni in termini di produzione di biogas, nonché le condizioni ottimali di digestione dello stesso, sono state eseguite le prove con drogaggio di ferro. Lo scopo è stato quello di valutare il possibile effetto stimolante/inibente sul processo di digestione anaerobica da parte del ferro a diverse concentrazioni.

Allo scopo di valutare l'eventuale rilascio di metalli da parte del materiale tal quale impiegato nelle prove in batch è stato condotto un test di lisciviazione (L/S=4 l/kg) della durata di 10 giorni ponendo in contatto il materiale FW con acqua deionizzata. Il test è stato realizzato riproducendo le condizioni operative in cui sono state in seguito realizzate le prove con drogaggio di ferro.

La prova è stata condotta in rotax e il prelievo del liquido e la successiva analisi è stato effettuato con i seguenti step temporali:

- 3 ore
- 16 ore
- 1 giorno
- 2 giorni
- 4 giorni
- 8 giorni
- 10 giorni

Il lisciviato viene prelevato dopo aver lasciato decantare i batch per almeno 30 minuti. In seguito si effettuano le seguenti operazioni:

- si prelevano 30 ml circa di surnatante che vengono posti in centrifuga per 10 min circa a 3500 giri/min;
- il campione si filtra con swinex con filtri in cellulosa con poro di 0,45 µm.

Sono stati analizzati sui campioni prelevati i seguenti metalli: Nickel, Rame, Piombo, Cadmio, Zinco, Cromo, Ferro, Manganese, Arsenico; è stata eseguita anche l'analisi dei solfati allo scopo di valutare la possibile interazione con gli ioni metallici nonché l'eventuale formazione di precipitati.

Il metodo per la determinazione dei metalli pesanti si basa sulla spettroscopia ad assorbimento atomico previo trattamento di mineralizzazione della miscela con acidi forti (IRSA-CNR, 1983).

Sono presentate due diverse modalità di solubilità con riferimento alle volatilità del metallo. In particolare esse sono:

- digestione a caldo con miscela acido nitrico per: Ni, Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Fe, Mn;
- digestione a freddo con acido solforico per As.

#### Procedimento per la preparazione del campione per la determinazione di Ni, Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Fe, Mn

Sono descritte in elenco le fasi per la preparazione del campione per la determinazione dei metalli:

- dal campione filtrato vengono prelevati circa 20 ml esatti e posti in beuta;
- si aggiungono 10 ml di acido nitrico e si lascia reagire per almeno due ore (mentre si lascia reagire si copre la beuta con un vetrino d'orologio);
- la beuta, sempre con il vetrino d'orologio sopra, viene posta su piastra portando ad ebollizione il campione;
- si attende un tempo variabile tra 1 e 2 ore (dipendente dalla quantità di colloidi nel campione) dopo il quale si toglie il vetrino d'orologio e si lascia evaporare il campione finché nella beuta non rimane un residuo di circa 5 ml;
- la beuta viene tolta dalla piastra e si lascia raffreddare;
- il contenuto della beuta viene versato in un matraccio da 20 ml (prima di svuotare il campione è necessario lavare le pareti della beuta in modo che tutto il campione vada a finire nel matraccio), e il campione viene portato a volume con acqua distillata agitato.

A questo punto il contenuto del matraccio si trasferisce in un porta campione e si può procedere alla lettura.

#### Procedimento per la determinazione dell'arsenico

L'arsenico viene determinato per spettrofotometria ad assorbimento atomico nella fiamma di protossido di azoto-acetilene e il campione viene preparato secondo questa procedura:

- dal campione filtrato inizialmente vengono prelevati 5 ml e inseriti in una provetta;
- si aggiungono 1 o 2 gocce di acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e si lascia reagire per 2 ore.

Il campione è a questo punto pronto per la lettura.

#### Procedimento per la determinazione dei solfati sul lisciviato

Il prelievo dal lisciviato viene effettuato in modo analogo a quanto descritto per il campione dedicato alla lettura dei metalli. Per i solfati sono sufficienti 15 ml di

surnatante. Il filtrato ottenuto viene messo in un porta campione deve essere posto in frigo se non analizzato subito con cromatografo ionico.

### **5.2.3 Prove con drogaggio di Ferro sul materiale FW**

#### Prove in reattore non miscelato

A seguito di quanto sperimentato sul materiale FW, le prove sono state condotte in condizioni umide con analogo rapporto liquido solido del test di lisciviazione in precedenza eseguito sul materiale (L/S = 4 l/kg), utilizzando un volume di lavoro pari a 800 ml. In ciascun batch è stata aggiunta una quantità di inoculo trattato temicamente pari al 30% in peso del volume di lavoro.

Tali prove inizialmente sono state condotte in reattori sprovvisti di agitazione; tuttavia a causa di problemi legati alla mancanza di omogeneizzazione nel sistema, con conseguenti problemi nel processo di produzione, sono state in seguito realizzate in reattori provvisti di agitazione (i dettagli sono riportati nel Capitolo 7).

Da studi di letteratura condotti su glucosio (Wang e Wan, 2008) è stato rilevato un effetto stimolante la produzione di H<sub>2</sub> per concentrazioni comprese tra 300 e 600 mg/l di Fe<sup>2+</sup> e una diminuzione del processo produttivo per concentrazioni superiori ai 1000 mg/l, pertanto le prove realizzate senza agitazione hanno avuto le seguenti concentrazioni di ferro (Fe<sup>2+</sup>): 0 (test di controllo), 70, 300, 600, 1000 mg/l. Le prove hanno avuto durata settimanale, poiché finalizzate alla produzione di solo idrogeno. Da una soluzione madre con concentrazione di (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) pari a 17,56 g/l, sono state eseguite alcune diluizioni per ottenere le soluzioni a concentrazione differente da porre in contatto col materiale nel batch.

#### Prove in reattore miscelato

A seguito dei risultati ottenuti dalle prove in reattore non miscelato sono state effettuate le prove con drogaggio di ferro con sistema munito di agitazione meccanica allo scopo di evitare i problemi legati alla mancanza di omogeneizzazione all'interno dei reattori. Le prove sono state condotte in condizioni umide con analogo rapporto liquido solido del test di lisciviazione in precedenza eseguito sul materiale FW (L/S = 4 l/kg), utilizzando un volume di lavoro pari a 800 ml. In ciascun batch è stata aggiunta una quantità di inoculo trattato temicamente pari al 30% in peso del volume di lavoro. Le prove hanno avuto durata settimanale, poiché finalizzate alla produzione di solo idrogeno. Da una soluzione madre con concentrazione di (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) pari a 17,56 g/l, sono state eseguite alcune diluizioni per ottenere soluzioni a concentrazione differente da porre in contatto col materiale nel batch. Si riporta in Tabella 5.6 lo schema riassuntivo delle prove batch realizzate.

La prova Fe<sup>2+</sup> = 0 mg/l rappresenta il bianco di controllo (materiale sottoposto a digestione senza soluzione drogante), mentre gli altri sei batch sono stati realizzati con le concentrazioni di ferro indicate.

Batch	g FW	ml fango scottato	ml FeSO <sub>4</sub> aggiunti	Concentrazione di Fe <sup>2+</sup> (mg/l)
Fe <sup>2+</sup> = 0 mg/l	200,04	240,04	-	0
Fe <sup>2+</sup> = 300 mg/l	200,81	243,37	62,52	300
Fe <sup>2+</sup> = 500 mg/l	200,14	242,71	125,10	500
Fe <sup>2+</sup> = 1000 mg/l	200,32	240,1	250,07	1000
Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/l	200,91	240,29	150,10	2000
Fe <sup>2+</sup> = 3500 mg/l	200,12	240,21	250,46	3500
Fe <sup>2+</sup> = 14000 mg/l	200,32	241,36	400,06	14000

Tabella 5.6 Schematizzazione delle prove di drogaggio con ferro

#### Determinazione della concentrazione di ferro nelle prove in batch

Al termine di ciascuna prova è stato effettuato il prelievo di un campione (in triplo) prima della digestione ( $t_0$ ) e un campione (in triplo), al termine della digestione ( $t_f$ ). Lo scopo è quello di effettuare una valutazione del bilancio del ferro impiegato durante il processo di digestione.

Per il bilancio del ferro deve essere:

$$\frac{\text{mgFe}}{\text{kg}}(\text{teorici}) = \frac{\text{mgFe}}{\text{kg}}(\text{materiale}) + \frac{\text{mgFe}}{\text{kg}}(\text{drogaggio}) \approx \frac{\text{mgFe}}{\text{kg}}(t_0) \approx \frac{\text{mgFe}}{\text{kg}}(t_f)$$

ovvero, che il quantitativo del metallo (espresso in mg/kg) presente al  $t_0$  (preparazione del batch) comprensivo dei termini appena definiti, deve essere uguale al quantitativo presente a fine del processo di digestione ( $t_f$ ). Il metallo, infatti, sia esso inglobato nella biomassa, adsorbito o in soluzione, dopo attacco acido sul materiale deve essere completamente portato in soluzione e rilevabile alla lettura analitica dello strumento.

Il metodo (analogamente a quanto descritto per le procedure di caratterizzazione) consiste nella mineralizzazione del materiale solido, tramite digestione a caldo con acido nitrico e successiva lettura delle concentrazioni dei metalli pesanti allo spettrofotometro ad assorbimento atomico.

#### 5.2.4 Prove con variazione del carico organico sul materiale FW

Dalle prove in batch effettuate sulla matrice FW le condizioni di digestione ad umido sono risultate le migliori condizioni di processo in generale e in particolare per quanto concerne la produzione di idrogeno.

Tuttavia a seguito della diminuzione delle rese di produzione di biogas del materiale nelle condizioni di digestione precedentemente descritte, si è provveduto a eseguire delle prove con diverso carico organico con lo scopo di individuare nuovamente le condizioni più idonee al processo fermentativo.

Pertanto sono state realizzate le seguenti prove con carichi organici differenti:

- batch con rapporto L/S=4 l/kg (200 grammi di FW);
- batch con rapporto L/S=8 l/kg (100 grammi di FW);
- batch con rapporto L/S=16 l/kg (50 grammi di FW).

Tutti i batch sono stati realizzati con un volume di lavoro di 800 ml.

Di seguito sono riportate le composizioni di ogni batch, sottolineando che la procedura di aggiunta dell'acqua all'interno del reattore avviene al solito considerando il contenuto di solidi totali del materiale.

In Tabella 5.7 sono riportati i dosaggi delle prove relative alla matrice FW.

La produzione di biogas, seppur avviatasi con il progressivo abbassamento di carico, è risultata di gran lunga inferiore rispetto ai precedenti test di digestione. La ragione di ciò è probabilmente risieduta in cambiamenti qualitativi della matrice FW prelevata dall'impianto (a seguito di cambiamenti nelle politiche gestionali dell'impianto stesso), come è stato spiegato nel Capitolo 4 e verrà discusso in dettaglio nel Capitolo 7.

<b>Batch</b>	<b>Rapporto L/S (l/kg)</b>	<b>FW (g)</b>	<b>Inoculo scottato (ml)</b>
B <sub>1</sub>	4	200,05	240,01
B <sub>2</sub>	8	100,11	240,53
B <sub>3</sub>	16	50,31	240,49

**Tabella 5.7 Composizione dei batch per le prove di carico**

Questa situazione rilevata in corso di realizzazione della sperimentazione, ha condotto all'impiego del nuovo materiale M, il quale per la sua stessa origine (scarti domestici) è costituito da sostanze più rapidamente biodegradabili.

### **5.2.5 Prove per la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> sul materiale M**

#### Prove con carico organico pari a 100g

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno e metano a partire dagli scarti di origine domestica, cercando di individuare come precedentemente fatto per FW, i parametri più critici in relazione all'evoluzione della resa di produzione di entrambi i gas. Le condizioni operative di partenza per la digestione del materiale sono analoghe a quelle descritte per le prove con drogaggio di ferro su FW, eccetto per il fatto che verranno realizzate con un rapporto liquido solido maggiore (L/S=8 l/kg). Essendo il materiale caratterizzato da un quantitativo di sostanza organica molto elevato, si è attesa infatti una maggiore acidificazione nelle prime fasi del processo di digestione, con conseguente abbassamento del pH. Si è deciso inoltre di inserire all'avviamento delle prove circa 7 g/l di CaCO<sub>3</sub>, per cercare di ottenere un effetto tampone sugli eventuali abbassamenti del pH. Si descrivono in seguito le prove effettuate:

- PROVE M<sub>1</sub> E M<sub>2</sub>: le prove hanno previsto l'utilizzo di inoculo pretrattato termicamente a 105°C con lo scopo di favorire la produzione di H<sub>2</sub>. Successivamente è stato necessario effettuare una correzione graduale del pH tramite l'impiego di NaOH (40%) al termine della fase di produzione di H<sub>2</sub> (di 3,5 e 12 ml totali per M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>, rispettivamente) con lo scopo di avviare la metanogenesi;
- PROVA M<sub>3</sub>: la prova ha previsto l'utilizzo di inoculo pretrattato termicamente a 105°C per la prima fase dedicata alla produzione di H<sub>2</sub>, al termine della quale per avviare la produzione di metano è stata effettuata un'aggiunta di 200 ml di inoculo non scottato e una graduale somministrazione di soda al termine della fase di produzione di H<sub>2</sub> (di 11 ml totali);
- PROVA M<sub>4</sub>: date le difficoltà riscontrate per le precedenti prove connesse in particolar modo all'avvio della fase metanigena si è deciso di realizzare questa prova con impiego di inoculo anaerobico non scottato e utilizzare



come agente correttivo del pH il carbonato di calcio al termine della fase di produzione di H<sub>2</sub>.

Le prove hanno avuto una durata variabile in funzione dell'avvio della metanogenesi, che si è rilevata per queste prove la fase più critica del processo. Come si potrà osservare nel Capitolo 7 questa fase non si è avviata completamente nonostante la correzione del pH e il controllo dello stesso nel corso della prova.

#### Prove con carico organico pari a 200g

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno a partire dagli scarti di origine domestica, utilizzando un carico organico doppio rispetto alle prove precedentemente condotte con il medesimo materiale. Infatti, dopo aver determinato le condizioni ottimali in fase batch con un carico organico pari a 100 g e i fattori determinanti per la conduzione delle prove in semicontinuo, l'obiettivo di queste prove è stato quello di valutare la possibilità di condurre il processo di fermentazione finalizzato alla produzione di H<sub>2</sub> con un carico pari a 200 g di substrato organico e successivamente dopo aver accertato la fattibilità di processo della fase batch valutare la possibilità di realizzare il processo in semicontinuo con tale carico mettendone in evidenza le eventuali criticità legate all'aumento del carico.

Le condizioni operative di partenza per la digestione del materiale sono analoghe a quelle descritte per le prove con carico pari a 100 g, eccetto che per il fatto che verranno realizzate con un rapporto liquido solido minore (L/S=4 l/kg) e per le correzioni relative al pH che verranno di seguito descritte. Le prove hanno avuto durata settimanale in quanto finalizzate alla produzione di solo H<sub>2</sub>. Avendo utilizzato un quantitativo doppio di materiale, si è attesa una maggiore acidificazione nelle prime fasi del processo di digestione, con conseguente abbassamento del pH. Si è deciso anche in queste prove di inserire all'avviamento il CaCO<sub>3</sub>, per cercare di ottenere un effetto tampone sugli eventuali abbassamenti del pH. Si descrivono in seguito le prove effettuate:

- PROVA M<sub>1</sub>-200g: la prova ha previsto l'utilizzo iniziale di un quantitativo all'avviamento pari a circa 7 g/l CaCO<sub>3</sub>. Successivamente è stato necessario effettuare una correzione del pH tramite l'impiego dell'agente tamponante a causa dell'immediata acidificazione avvenuta sin dalle prime fasi di processo (sono stati inseriti ulteriori 7 g di agente tamponante);
- PROVA M<sub>2</sub>-200g: in questa prova, data l'eccessiva acidificazione subita nella prova precedente si è deciso di avviare il processo con una correzione iniziale pari a 14 g/l di CaCO<sub>3</sub>. Anche in questo caso è stato necessario intervenire con delle correzioni intermedie durante le fasi di acido genesi con l'agente tamponante (sono stati inseriti ulteriori 14 g di agente tamponante tramite due successive somministrazioni).

Si ricorda che in tali prove a causa di un problema tecnico al GC non è stato possibile rilevare l'etanolo.

#### **5.2.6 Prove con drogaggio con Nichel sul materiale M**

Le prove con drogaggio di nichel sono state realizzate con il materiale M utilizzando un volume di lavoro pari a 800 ml e rapporto liquido/solido pari a 8

l/kg (condizioni umide), considerando che la matrice organica è costituita da sostanza organica più rapidamente biodegradabile rispetto a FW.

Sono state condotte diverse prove batch drogate con concentrazioni di nichel differenti. Il drogaggio di Ni<sup>2+</sup> è avvenuto utilizzando come reagente il nichel cloruroso esaidrato (NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O). Con il reagente sono state preparate soluzioni a concentrazioni differenti in Ni<sup>2+</sup> per il drogaggio dei batch. Al momento della preparazione delle prove sono stati aggiunti 7 g di CaCO<sub>3</sub> all'interno del volume di lavoro del reattore come agente tamponante.

In Tabella 5.8 sono riportati i dosaggi delle altre prove relative al substrato M (con soluzione madre di 200 mg/l di Ni<sup>2+</sup>).

Batch	M (g)	Inoculo scottato (ml)	NiCl <sub>2</sub> aggiunti (ml)	Concentrazione di Ni <sup>2+</sup> (mg/l)
B	100,66	240,02	-	0
0,5 mg/l	100,47	241,3	2,03	0,5
5 mg/l	100,38	240,16	20,02	5
20 mg/l	100,74	240,17	80,21	20
50 mg/l	100,23	241,33	200,41	50
100 mg/l	100,08	240,16	401,06	100

**Tabella 5.8 Composizione dei batch con drogaggio di nichel**

Per quanto riguarda l'aggiunta dell'inoculo e l'aggiunta di acqua per raggiungere il volume di lavoro stabilito di 800 ml valgono le medesime considerazioni precedentemente descritte per la realizzazione delle altre prove in batch.

### **5.3 PROVE DI FERMENTAZIONE IN SEMICONTINUO PER LA PRODUZIONE DI H<sub>2</sub> SUL MATERIALE M**

#### **5.3.1 Prove con carico organico pari a 100 g**

Le diverse prove effettuate in reattore batch sul substrato M hanno consentito di analizzare l'intero processo di digestione anaerobica cui il materiale è stato sottoposto. Nonostante la fase più critica sia stata la metanigena (Capitolo 7 par 7.5.1), è stato possibile osservare che la prima fase del processo fermentativo connessa alla produzione di H<sub>2</sub> si è avviata, se pure con gli opportuni accorgimenti in corso d'opera, con rilevante produzione del gas.

Sulla base delle positive risultanze ottenute relativamente alle prove precedentemente citate, si è deciso di realizzare alcune prove in reattore semi-continuo allo scopo di effettuare una valutazione della stabilità di produzione dell'idrogeno. L'obiettivo infatti, è stato quello di valutare la capacità del sistema di mantenere la stazionarietà delle condizioni operative ottimali individuate nei test in batch. Tali prove sono indispensabili per il passaggio su scala più ampia ma anche per l'analisi delle caratteristiche del digestato, al fine di una successiva valorizzazione economica e di una massimizzazione del recupero di materia. Sono state condotte tre prove, con lo scopo di valutare le migliori modalità operative con cui effettuare l'alimento e conseguire infine una stabilità

produttiva dell'idrogeno. Tutte le prove nello stadio iniziale sono realizzate nelle condizioni ottimali individuate per la produzione di H<sub>2</sub> sul materiale M (volume di lavoro pari a 800 ml, inoculo scottato pari al 30% in peso della miscela, utilizzo di CaCO<sub>3</sub>-7 g/l -come agente tamponante, impiegato anche durante la prova). Si riportano in seguito le caratteristiche delle prove realizzate:

- M-SC<sub>1</sub>: costituisce la prima prova di avviamento del semicontinuo; si è deciso di effettuare un alimento giornaliero che ha previsto la sostituzione del 50% in volume della miscela all'interno del reattore. Ogni alimento è costituito dal substrato M, dall'inoculo scottato e CaCO<sub>3</sub>, in miscela con acqua, in proporzioni tali da rispettare i rapporti quantitativi presenti all'interno del reattore, tenendo conto al momento della preparazione dell'alimento, della variazione dei solidi totali subita dal materiale. Soltanto il primo alimento è costituito da una miscela di acqua ed M; la scelta è stata legata al fatto che quest'ultimo è stato inserito dopo 47,25 h a seguito della massima produzione di H<sub>2</sub> (22 h), non troppo oltre lo start-up della prova. La prova ha previsto l'inserimento di quattro alimenti;
- M-SC<sub>2</sub>: a seguito dei risultati ottenuti si è deciso di effettuare due alimenti giornalieri sostituendo sempre il 50% in volume della miscela, approssimativamente ogni 8-13 h. La miscela in alimento è analoga a quella precedentemente descritta (anche il primo alimento rispetta le stesse caratteristiche). E' stato modificato invece, la frequenza di inserimento del primo alimento. Si è deciso di effettuare quest'ultimo in corrispondenza del picco dell'H<sub>2</sub> rilevato dopo 18,40 h, con lo scopo di evitare il decadimento della produzione del gas e al contempo fornire nuovo alimento al sistema, tale da sostenere la produzione di idrogeno successiva. La prova ha previsto l'inserimento di sei alimenti;
- M-SC<sub>3</sub>: la prova è stata realizzata con due alimenti giornalieri. Fatta eccezione per il primo alimento che è pari al 50% in volume della miscela, si è deciso di incrementare il volume dell'alimento ad un valore pari al 62,5% del volume della miscela; ogni alimento ha previsto l'aggiunta di M, fango scottato e carbonato in proporzioni. Si sottolinea che giornalmente le sostituzioni sono state effettuate in corrispondenza del picco produttivo in modo tale da evitare il decadimento della produzione dell'H<sub>2</sub>. In questa prova è stato possibile mantenere una stabilità produttiva del gas molto superiore rispetto alle altre prove. In corrispondenza del 22° alimento (503,30 h) poiché la produzione di H<sub>2</sub> è risultata piuttosto stabile si è deciso di eliminare l'inoculo scottato dagli alimenti successivi con lo scopo di valutare la possibile "auto-sostenibilità" produttiva da parte dei batteri idrogeno-produttori all'interno del sistema. Complessivamente sono stati effettuati trentasei alimenti e la durata complessiva della prova è stata di 717,45 h (30 giorni circa).

### 5.3.2 Prove con carico organico pari a 200 g

Dopo aver realizzato le prove in semicontinuo con carico organico pari a 100 g e in seguito alla determinazione dei fattori principali che influenzano la stabilità produttiva dell'H<sub>2</sub>, è stata effettuata una prova con carico organico raddoppiato allo scopo di analizzare l'effetto dello stesso sul processo di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno.

In seguito alla realizzazione delle due prove in batch descritte nel paragrafo 5.3.1 è stato possibile determinare condizioni idonee alla digestione del materiale M con un carico organico pari a 200 g. Tuttavia, già in questa fase sono state evidenziate delle criticità legate all'immediata acidificazione del sistema conseguenza dell'aumento del carico organico, pertanto l'obiettivo della prova in semicontinuo è stato quello di valutare la possibilità di sostenere a lungo termine (come nella precedente prova) la produzione dell'idrogeno effettuando delle correzioni di pH sulla base delle precedenti prove in batch realizzate.

Le condizioni operative iniziali nel reattore sono realizzate nelle medesime individuate in fase batch per la produzione di H<sub>2</sub> sul materiale M utilizzando un carico organico pari a 200 g e sono le seguenti:

- volume di lavoro pari a 800 ml;
- inoculo scottato pari al 30% in peso della miscela;
- utilizzo di CaCO<sub>3</sub> pari a 14 g/l.

La prova è stata realizzata con due alimenti giornalieri; si è deciso di lasciare inalterato il volume dell'alimento al valore di 62,5% del volume della miscela, stabilito nella precedente prova in semicontinuo. Ogni alimento ha previsto l'aggiunta di M, fango scottato e carbonato in proporzioni. L'agente tamponante è stato dosato in funzione del pH rilevato tramite monitoraggio eseguito giornalmente durante la prova: per valori di pH inferiori a 5 si è deciso di effettuare una correzione con 7 g/l di carbonato, per valori compresi tra 5 e 6 sono stati aggiunti 4 g/l di agente tamponante. Dato che il valore del pH mediamente si è mantenuto attorno a valori poco inferiori a 5 (soprattutto nelle successive fasi di acidogenesi avviate durante il processo) si è deciso a partire da circa le 700 h di aumentare il quantitativo del carbonato a 10 g/l.

Si sottolinea che giornalmente le sostituzioni sono state effettuate in corrispondenza del picco produttivo in modo tale da evitare il decadimento della produzione dell'H<sub>2</sub>, dato che questo fattore è apparso determinante per la durabilità del processo produttivo. Anche in questa prova a seguito della possibilità di mantenere una stabilità produttiva dell'idrogeno del tutto paragonabile alla prova omologa con carico dimezzato, in corrispondenza del 27° alimento (572,83 h) si è deciso di eliminare l'inoculo scottato dagli alimenti successivi con lo scopo di valutare la possibile "auto-sostenibilità" produttiva da parte dei batteri idrogeno-produttori all'interno del sistema. Complessivamente sono stati effettuati trentotto alimenti e la durata complessiva della prova è stata di 773 h (32 giorni circa). Si ricorda che in tale prova a causa di un problema tecnico al GC non è stato possibile rilevare l'etanolo, inoltre, sono riportate le analisi degli acidi grassi fino alle 400 ore.

#### **5.4 PROVE DI TRATTAMENTO AEROBICO DEL DIGESTATO**

Questa prova applicata al digestato ha avuto lo scopo di testare preliminarmente le caratteristiche del materiale derivante dal processo in semicontinuo volto alla produzione di H<sub>2</sub> (prova M-SC<sub>3</sub>) a seguito appunto di un processo di trattamento aerobico dello stesso.

Sono stati utilizzati nella prova circa 620 g di digestato, che costituiscono la parte solida derivante dalla centrifuga del materiale digerito preso in esame. A causa della necessità di riportare il valore del rapporto C/N (pari a circa 10) a valori compresi tra 20-30 è stato inserito come correttivo del truciolo di segatura,

tramite cui è stato corretto anche il valore dell'umidità attorno al 70%. Il quantitativo complessivo inserito nella compostiera è stato pari a circa 678 g. La prova ha avuto una durata di 40 giorni durante i quali il materiale è stato sottoposto ad un processo di compostaggio aerobico tramite l'apparato sperimentale descritto nel paragrafo 5.1.3; durante il corso della prova è stata effettuata sia la miscelazione manuale del materiale sia l'irrorazione dello stesso con acqua in forma di spray. Dopo 23 giorni dall'inizio della prova sono state eseguite le seguenti analisi per monitorare l'evoluzione del processo:

- pH;
- ST, SV, Ut;
- TKN;
- N-NH<sub>3</sub>;
- N<sub>org</sub>;
- C/N.

Per il confronto dei valori ottenuti, sono stati presi in considerazione i limiti di riferimento stabiliti dal D.Lgs. n. 75/2010 (Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88.) riportati nell'Allegato 2 relativamente alla parte dedicata ai parametri di riferimento per Ammendante Compostato misto, già indicati nel nel Capitolo 3 par 3.5.3.

## 5.5 VALUTAZIONE DEI BILANCI DEL CARBONIO E ABBATTIMENTO DELLA SOSTANZA ORGANICA

La valutazione del bilancio del carbonio è stata effettuata prendendo in considerazione la variazione che lo stesso subisce partendo dal valore iniziale a quello finale, considerando la trasformazione dello stesso in CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Le analisi sono effettuate su campione umido.

L'espressione utilizzata per calcolare il bilancio del carbonio è la seguente:

$$C_0 - C_f - CH_4 - CO_2 \cong \Delta C$$

dove:

C<sub>0</sub> : grammi di carbonio iniziale nel batch;

C<sub>f</sub> : grammi di carbonio finale nel batch;

C-CH<sub>4</sub> : grammi di metano prodotti dal batch;

C-CO<sub>2</sub> : grammi di anidride carbonica prodotta nel batch;

ΔC<sup>4</sup> : resto dell'equazione di bilancio.

Le percentuali di rimozione del TOC (TOC%) e di abbattimento dei solidi volatili (SV%) sono calcolati come segue:

$$TOC\% \cong \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100$$

---

<sup>4</sup> Il valore dovrebbe essere approssimativamente nullo a meno di errori di misura o mancato avvio/completamento della fase metanigena

$$SV_{\%} \equiv \frac{SV_0 - SV_f}{SV_0} \cdot 100$$

dove:

$SV_0$  : grammi di solidi volatili iniziali nel batch;

$SV_f$ : grammi di solidi volatili finali nel batch.

## Capitolo 6 Metodi analitici relativi alle prove di fermentazione

Tutte le procedure relative alla caratterizzazione chimico-fisica dei substrati impiegati nella sperimentazione sono riportati nell' APPENDICE presente alla fine della discussione dei risultati (Capitolo 8).

Nel presente Capitolo oltre alla descrizione degli apparati sperimentali impiegati, verranno descritte le metodiche analitiche previste per:

- la caratterizzazione del biogas;
- la caratterizzazione del digestato derivante dai processi fermentativi;
- la realizzazione dei saggi di fitotossicità sul digestato opportunamente adattate per lo studio sperimentale condotto.

### 6.1 METODI DI ANALISI DEL BIOGAS E DEGLI ACIDI GRASSI

Il campionamento del biogas è stato eseguito con frequenza giornaliera in relazione alla produzione del biogas; quello del liquido, per la misura degli acidi grassi volatili prodotti durante il processo, è stato realizzato con frequenza dipendente dall'evoluzione del processo di fermentazione.

La composizione del biogas ( $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ) è stata analizzata con un gascromatografo (VARIAN 3600 CX), dotato di un detector a termo conduttività (TCD) e una colonna inossidabile impaccata (*ShinCarbon ST 100/120 mesh*), di diametro interno pari a 1mm.

Le temperature operative iniziali alla porta di iniezione e al detector sono pari a 250°C e 300°C. rispettivamente. Il metodo usato prevede una temperatura iniziale della colonna di 80°C, che viene mantenuta per 2 minuti, dopodiché è stata programmata una prima rampa di riscaldamento che porta la temperatura a 100°C con un *rate* di 2,5°C/minuto; tale temperatura viene mantenuta per 5 minuti. Il campione del gas è stato ottenuto tramite prelievo con siringa da 25 ml e iniezione diretta al GC, che è munito di un *loop* automatico che estrae esattamente 25  $\mu$ l dal gas iniettato.

Per determinare le concentrazioni dei vari costituenti del biogas si è proceduto confrontando le aree dei picchi nei cromatogrammi con le rette di taratura preventivamente realizzate utilizzando bombole contenenti miscele di gas a concentrazione nota. A titolo esemplificativo si riportano solo rette di taratura relative alle ultime prove in batch realizzate (Figura 6.1).

La concentrazione dei VFA (acido acetico, propionico, iso-butirrico, butirrico, iso-valerico e valerico) è stata determinata con lo stesso GC, che è dotato anche di un

detector a ionizzazione di fiamma (FID) e una colonna capillare (TRB-WAX) di 30 m con un diametro interno di 0,53 mm. In una fase successiva della sperimentazione è stato monitorato anche l'etanolo.

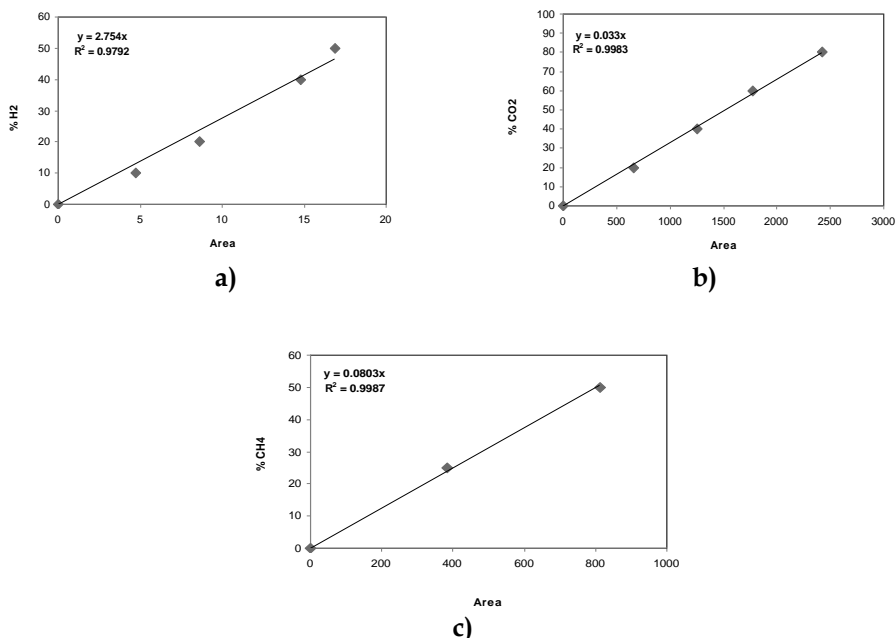


Figura 6.1 Rette di taratura dell' H<sub>2</sub> (a), della CO<sub>2</sub> (b) e del CH<sub>4</sub> (c)

Le temperature operative alla porta di iniezione e al detector sono pari a 250°C e 300°C. Il metodo usato prevede una temperatura iniziale della colonna di 140°C, che viene mantenuta per 8 minuti, dopodiché è stata programmata una prima rampa di riscaldamento, che porta la temperatura a 165°C con un *rate* di 3°C/minuto, ed infine una seconda rampa, che porta la temperatura a 230°C, con un *rate* di 30°C/minuto; tale temperatura viene mantenuta per 3 minuti al fine di garantire il completo spurgo della colonna stessa. L'apparecchiatura usa elio come gas *carrier* alla pressione di 30 psi, con un flusso di 22 ml/secondo, ed è collegata ad un generatore di idrogeno che alimenta la fiamma del FID.

Per l'iniezione del campione sono stati prelevati circa 10 ml di liquido dalle bottiglie su cui è stato valutato anche il pH. Data l'incompatibilità della loro consistenza fisica con lo strumento, i campioni sono stati filtrati a vuoto con filtri di fibra di vetro del diametro di 1,2  $\mu$ m e quindi diluiti con acqua ultrapura. Nel cromatografo è stato quindi iniettato 1  $\mu$ l della soluzione così ottenuta.

La determinazione delle varie concentrazioni è stata possibile calcolando le aree dei picchi relativi agli acidi presenti nel cromatogramma, tramite l'individuazione dei picchi ad essi corrispondenti. Le aree relative sono state valutate tramite le rette di taratura precedentemente realizzate con standard a concentrazione nota. Le rette di taratura usate per la prima serie di batch sono rappresentate nella Figura 6.2. Nel corso della sperimentazione sono state effettuate nuove rette di taratura di cui si omette la rappresentazione grafica.



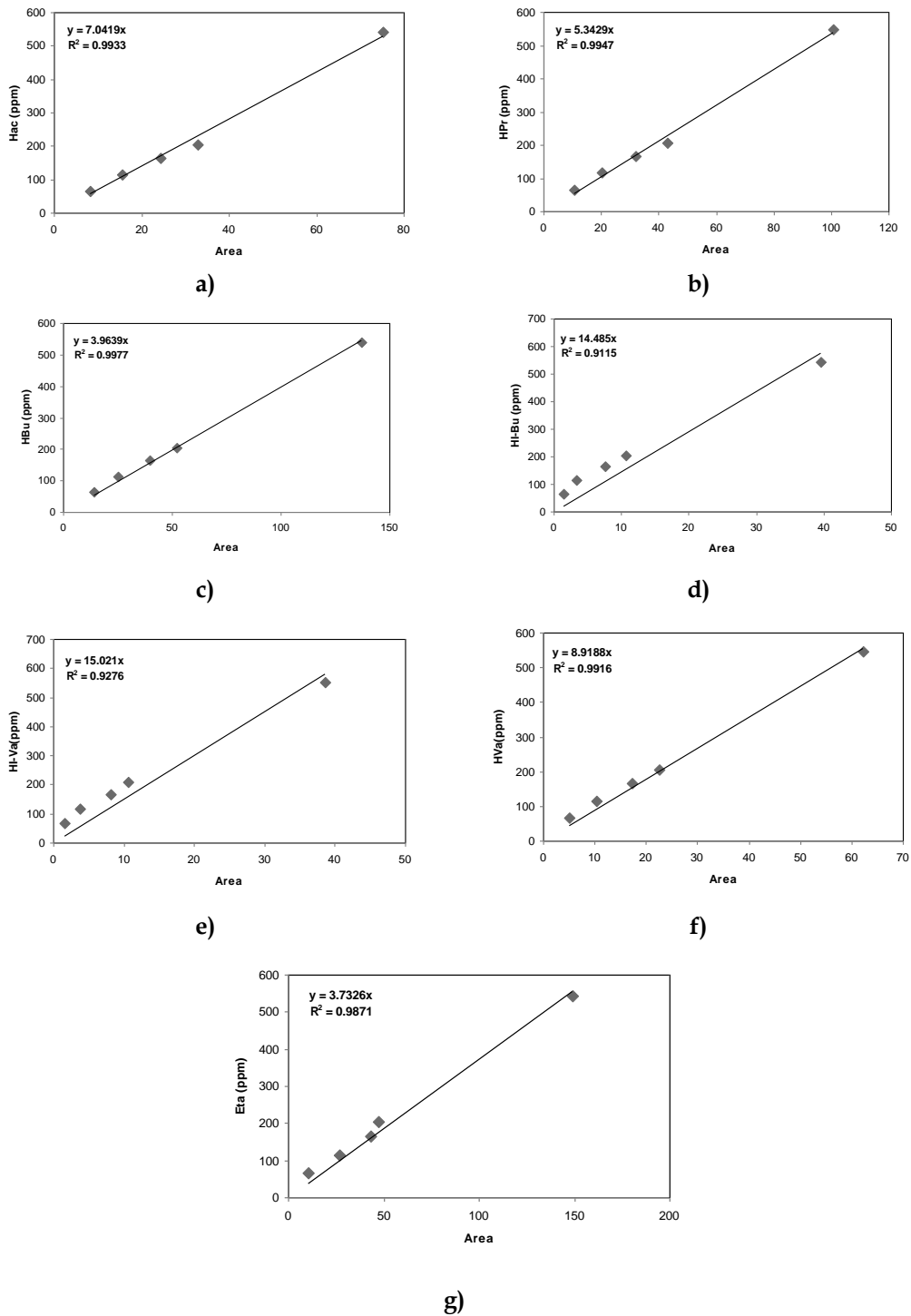


Figura 6.2 Rette di taratura degli acidi grassi analizzati: acetico (a); propionico (b); butirrico (c); isobutirrico (d); isovalerico (e); valerico (f); etanolo (g)

## 6.2 SAGGI DI FITOTOSSICITÀ APPLICATI AL DIGESTATO

La conoscenza dello stato ambientale di una determinata matrice non può prescindere dall'utilizzo di indicatori di tipo biologico ed ecotossicologico; inoltre, l'elevato numero di sostanze chimiche e le possibili interazioni tra di esse rendono impossibile una caratterizzazione completa dal punto di vista

ambientale basata sul solo ausilio della caratterizzazione chimico-fisica della matrice stessa (Battezzatore *et al.*, 2005).

A tale proposito, è possibile considerare il saggio di fitotossicità in piastra di inibizione della germinazione e dell'allungamento radicale descritto dalla metodica UNICHIM del 2003. Il saggio, nato per valutare la potenziale tossicità di campioni liquidi (acque superficiali, effluenti, ecc.) è ormai in uso per matrici ambientali solide quali: suoli, sedimenti, fanghi di depurazione e compost, in ragione di alcune caratteristiche proprie dello stesso, quali:

- rapidità di risposta;
- facilità di allestimento ed esecuzione del test;
- economicità;
- applicabilità sia in fase solida (su matrice tal quale) che liquida (su elutriato della matrice);
- rappresentatività ecologica degli organismi test (anche in relazione al previsto uso contemporaneo nel saggio di più specie vegetali)
- sensibilità dimostrata alle sostanze tossiche (ad esempio, metalli).

Pertanto il saggio, se opportunamente standardizzato sulla base degli aspetti legati alla peculiarità della matrice da analizzare, rappresenta un metodo agevole di valutazione della tossicità (acuta) della stessa, applicabile sia come test individuale che in parallelo a saggi su animali o microrganismi, nell'ambito di batterie di test eco tossicologici (CESI RICERCA, 2009).

Il saggio di fitotossicità si basa sull'uso di semi di diverse specie vegetali per valutare la potenziale tossicità di campioni liquidi o solidi, prendendo in considerazione la germinazione e l'allungamento radicale.

Di seguito sono descritti i saggi di fitotossicità, seguendo due diversi metodi:

- UNICHIM 10780/2003: applicazione del saggio sull'elutriato della matrice da analizzare;
- UNICHIM 1651/2003: applicazione del saggio sulla matrice solida da analizzare.

Le Linee Guida APAT (APAT, 2004a) sottolineano per la rappresentatività e validità del saggio l'utilizzo di semi commerciali con una germinazione garantita di almeno il 90% nel test di controllo. Il protocollo elaborato dal CNR (Baudo *et al.*, 2007a) prevede l'utilizzo di semi commerciali con una germinabilità minima nel test di controllo pari al 70%, in accordo con quanto raccomandato da OECD (OECD, 2006).

### **6.2.1 Metodo UNICHIM 10780**

Il campione della matrice viene portato ad un contenuto di umidità dell'85% con acqua deionizzata, sottoposto ad agitazione e lasciato riposare per due ore. Dopo centrifuga e filtrazione (filtri in carta Whatman N°1) si preparano due diluizioni dell'estratto pari al 75% e 50%. Si dispone un quantitativo pari a 1 ml per ciascuna diluizione in 5 piastre (Capsule Petri monouso Ø 100 mm in policarbonato) contenenti carta da filtro. In altre 5 piastre si distribuisce 1 ml di acqua deionizzata che rappresenta il test di controllo.

In ogni piastra si dispongono 10 semi di *Lepidium sativum* L. (crescione) precedentemente fatti rigonfiare in acqua. Le piastre vengono poi chiuse in sacchetti di polietilene per la refrigerazione degli alimenti e messe in incubatore termostato a 27° C per 24 ore, senza ventilazione e illuminazione.

### 6.2.2 Metodo UNICHIM 1651

Gli organismi test da utilizzare per il saggio sono rappresentati dalle seguenti specie vegetali:

- *Cucumis sativus* L. (cetriolo);
- *Lepidium sativum* L. (crescione);
- *Sorghum saccharatum* Moench (ibrido di sorgo).

I semi non devono essere imbibiti con acqua prima dell'uso nel saggio.

Viene utilizzato il campione di matrice setacciato (maglie da 2 mm), inumidito con acqua deionizzata tenendo in considerazione sia l'umidità, sia la ritenzione idrica del campione stesso (determinate in accordo con la norma ISO 11274 -ISO, 1998).

Per ciascuna specie vegetale e per ciascun campione (incluso quello di controllo) si predispongono 4 piastre *Petri* nelle quali viene pesato l'equivalente di 10 g di massa secca del campione e viene aggiunta la quantità d'acqua necessaria per raggiungere il 100% di ritenzione idrica. Si distribuiscono poi 10 semi per piastra e si pongono le piastre, chiuse in sacchetti di polietilene per la refrigerazione degli alimenti, in incubatore termostato al buio e senza ventilazione per 72 ore alla temperatura di 25°C.

### 6.2.3 Valutazione dell'Indice di Germinazione (IG%) e di Inibizione dell'allungamento radicale (Iinib.%)

In entrambi i metodi, al termine dell'esposizione, vengono valutati i seguenti elementi al fine del calcolo dell'Indice di germinazione percentuale (% IG):

- numero semi germinati, intendendo per seme germinato un seme che abbia emesso una radice di lunghezza misurabile almeno di 2 mm (tutte le specie);
- lunghezza della radice emessa da ogni seme germinato misurata con righello millimetrato e con approssimazione al mezzo millimetro più vicino (per tutte le specie test);
- lunghezza del germoglio emesso da ogni seme germinato misurata con righello millimetrato e con approssimazione al decimo di millimetro più vicino (sorgo o altra specie con germoglio distinto e misurabile).

Rispetto agli organismi vegetali (cetriolo, crescione, sorgo) utilizzati come specie test sia nella metodologia proposta da APAT (APAT, 2004a) che in quella proposta da CNR ISE (Baudo *et al*, 2007a) esso è definito come il tratto comprendente: radice e ipocotile nel cetriolo; radice, ipocotile ed epicotile nel crescione. Nel caso del sorgo, che presenta germoglio e radice separati, è prevista la misura separata di entrambi. Per semplicità ed uniformità con la denominazione degli analoghi saggi proposti da altri Enti, queste strutture vengono genericamente indicate con il termine di "apparato radicale". Uno schema delle modalità di misura è presentato nella Figura 6.3.

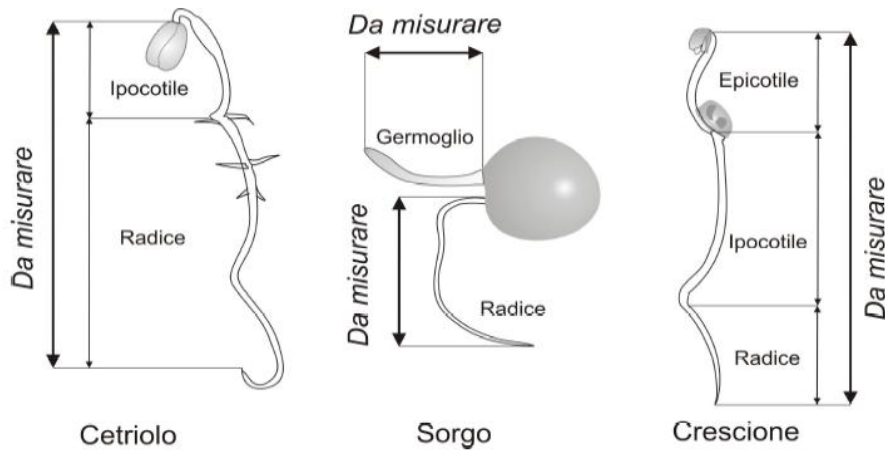


Figura 6.3 Modalità di misura dell'apparato radicale (APAT, 2004a)

Una volta computati questi elementi è possibile procedere al calcolo dell'Indice di germinazione percentuale così definito:

$$\%IG = \frac{G_1 L_1}{G_c L_c} 100$$

e la percentuale di Inibizione dell'allungamento radicale:

$$\%Inib. = \frac{L_c - L_1}{L_c} 100$$

dove:

- G<sub>1</sub>: numero di semi germinati nel campione;
- G<sub>c</sub>: numero dei semi germinati nel controllo;
- L<sub>1</sub>: lunghezza radicale in mm nel campione;
- L<sub>c</sub>: lunghezza radicale in mm nel test di controllo.

Per quanto riguarda i criteri di valutazione dei risultati dei saggi, sono disponibili in letteratura diverse interpretazioni relative a campioni di suolo. Sono ad esempio applicati criteri di classificazione del campione basati sulla variazione dell'indice IG% (Viarengo *et al.*, 2004; Pasini *et al.*, 2000) relativi al campione (tenendo conto degli esiti della comunque richiesta analisi di significatività statistica delle risposte ottenute su campione), rispetto ad una scala di riferimento che ha comunque connotati di arbitrarietà:

- IG% >120: suolo con capacità di biostimolazione;
- IG% 80-120: suolo caratterizzato da assenza di effetti (tossici o biostimolativi);
- IG% 40-80: suolo caratterizzato da bassa a moderata tossicità del suolo;
- IG% <40: suolo caratterizzato da alta tossicità del suolo

Più articolato è l'approccio interpretativo proposto da Kapstuka *et al.*, nel 2006, che peraltro non permette di tenere conto della possibile capacità biostimolativa

del campione analizzato. Questo modello interpretativo assegna quindi uno score di tossicità al suolo campione rispetto al saggio di controllo secondo una scala, anch'essa arbitraria del tipo:

- score 0 (assenza di fitotossicità, IG% >90%);
- score 0,5 (bassa fitotossicità del suolo, 75% < IG% < 90%);
- score 1 (moderata fitotossicità del suolo, 51% < IG% < 75%);
- score 2 (alta fitotossicità del suolo, 26% < IG% < 50%);
- score 4 (severa fitotossicità del suolo: IG% < 25%).

Rispetto alla generazione di un indice sintetico di tossicità per una matrice ambientale analizzata con una batteria di test ecotossicologici, sono riportati in letteratura vari modelli derivativi, sostanzialmente basati su un approccio statistico (Kapstuka *et al.*, 2006; Baudo *et al.*, 2007 b; Thursby *et al.*, 1997; Phillips *et al.*, 2001; OECD, 2003 b; OECD, 2006 b).

In relazione alla metodica IRSA (1983), il campione analizzato viene preliminarmente saggiato con un protocollo detto di screening che, valutando l'effetto del campione tal quale rispetto ad un controllo, permette di stabilire la presenza di fenomeni di ecotossicità e di valutarne la significatività in relazione al metodo. Nel caso in cui il campione venga giudicato inaccettabile (IG% inferiore al 50%) si procede ad un secondo saggio, detto "definitivo", eseguito su un opportuno ambito di diluizioni e di controllo.

Valori superiori al 70% dell'Indice di Germinazione consentono mediamente di escludere eventuali effetti tossici relativi alla matrice investigata.

### **6.3 PROVA DI VALUTAZIONE PRELIMINARE DELLA FITOTOSSICITÀ DEL DIGESTATO**

Prima di effettuare la prova di trattamento aerobico sono state eseguite le seguenti analisi di caratterizzazione iniziale del digestato ottenuto dalla prova in semicontinuo (M-SC<sub>3</sub>):

- pH;
- solidi totali e Umidità;
- solidi volatili;
- azoto Totale Ridotto;
- azoto Ammoniacale;
- carbonio organico totale;
- rapporto C/N.

Allo scopo di effettuare una valutazione preliminare relativa alle caratteristiche di fitotossicità del digestato, è stato realizzato il metodo UNICHIM 10780. In particolare il saggio relativo ad elutriato (derivante dalla matrice solida ottenuta con la procedura precedentemente descritta) è stato applicato alle seguenti matrici:

- digestato derivante dalla prova in semicontinuo M-SC<sub>3</sub>;
- materiale M (substrato di partenza della prova M-SC<sub>3</sub>);
- inoculo della prova M-SC<sub>3</sub>.

Sono stati prelevati quindi 100 g di ciascun campione ed è stata calcolata l'umidità per valutare l'acqua da inserire per raggiungere il quantitativo indicato nella metodica. Per procedere alla separazione dell'elutriato (Figura 6.4) è stato tuttavia necessario aggiungere un quantitativo di acqua maggiore (95%) allo scopo di garantire la separazione di un quantitativo sufficiente di liquido per

effettuare il test. Per il fango, la cui umidità è pari al 98% non è stata aggiunta ulteriore acqua.



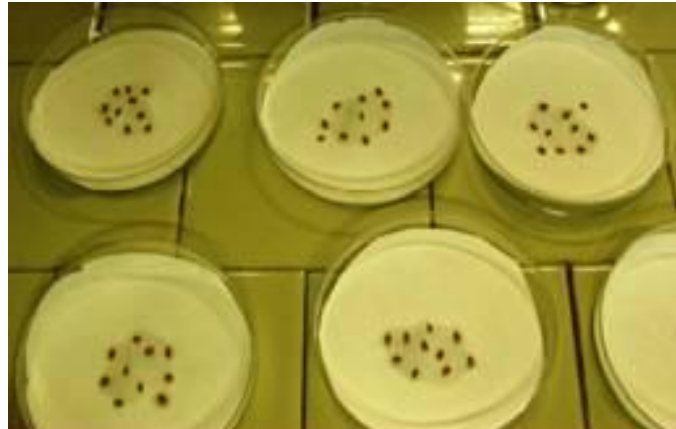
**Figura 6.4 Esempio di elutriato diluito al 50%**

I campioni sono stati posti su agitatore magnetico per 30 minuti per garantire l'omogeneizzazione della miscela e successivamente posti in centrifuga per 15 minuti a 5000 rpm. Gli eluati estratti da ogni substrato sono stati opportunamente diluiti secondo quanto previsto dalla metodica. A seguito dei risultati del test effettuato sul materiale M, con le diluizioni previste dall'UNICHIM 10780, sono stati eseguiti due ulteriori saggi con diluizioni. Nella Tabella 6.1 sono indicate le diluizioni effettuate su ciascun campione di materiale.

<b>Materiale</b>	<b>Diluizione</b>
<b>Digestato</b>	75%-50%
<b>Materiale M</b>	75%-50%-25%-12%
<b>Inoculo</b>	75%-50%

**Tabella 6.1 Diluizioni effettuate sulle matrici**

In seguito si è proceduto secondo quanto riportato nella metodica UNICHIM 10780. Prima di inserire i semi nelle piastre (Figura 6.5), è stata eseguita una prova per valutare il rigonfiamento dei semi di crescita in acqua e l'influenza relativa con la capacità di germinazione degli stessi.



**Figura 6.5 Semi disposti nelle piastre Petri**

I semi sono stati posti in acqua per 2, 4 e 7,5 ore ed è stata valutata la germinazione degli stessi dopo 24 ore all'interno di 5 piastre Petri (per le tre serie orarie) contenenti su filtro di carta 1 ml di acqua deionizzata. La prova ha mostrato che mediamente il numero di semi germogliati è stato molto simile per i diversi orari analizzati, l'allungamento radicale è risultato mediamente inferiore per la prova con tempo di immersione in acqua dei semi pari a 7,5 ore; pertanto la prova sulle matrici è stata eseguita considerando un periodo di immersione in acqua dei semi pari a 4 ore.

Si ricorda che in relazione al rispetto dei limiti previsti per elementi e/o sostanze utili previsti per ammendante compostato misto (D.Lgs 75/2010 aggiornamento ex D.Lgs 217/06) l'Indice di germinazione deve risultare superiore al 60% (diluizione al 30%).

## Capitolo 7 Discussione dei risultati

### 7.1 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA SULLE MATRICI ORGANICHE

Nei seguenti paragrafi saranno prese in considerazione le analisi di caratterizzazione effettuate sui substrati utilizzati e sull'inoculo. Tutte le prove sono state eseguite in doppio e nelle tabelle è riportato il valore medio ottenuto riferito al peso secco dei materiali.

I materiali sono stati caratterizzati in termini di pH, solidi totali (TS), solidi volatili (VS) umidità totale (Ut), carbonio organico totale (TOC), carbonio totale estraibile (TEC), acidi umici (HA) e fulvici (HF), grado di umificazione (DH)<sup>5</sup>, indice di umificazione (HI)<sup>6</sup>, fosfati, solfati, cloruri, azoto totale Kjeldahl (TKN), azoto ammoniacale, metalli.

Come già anticipato nel Capitolo 6 alcune di queste analisi sono state ripetute nel corso della sperimentazione al momento della realizzazione delle prove, pertanto si indicheranno i risultati di tali parametri nei paragrafi relativi alle prove di digestione (sia in fase batch che in semicontinuo). Le analisi di caratterizzazione delle matrici impiegate nella sperimentazione sono state condotte secondo le procedure previste per le analisi del compost (DIVAPRA, 1998), mentre quelle sul fango sono state condotte seguendo le procedure standard di analisi per le acque (APHA, 1998).

#### 7.1.1 Materiali FW ed OF

La prima caratterizzazione dei due materiali in termini dei suddetti principali parametri chimico-fisici è riportata in Tabella 7.1.

FW è caratterizzato da pH in campo acido mentre il materiale OF da un pH debolmente alcalino. Questo dato è di notevole importanza in quanto tale parametro e la sua evoluzione nel tempo influenzano notevolmente i processi metabolici dei microrganismi e contemporaneamente la composizione e la quantità del biogas prodotto. Per entrambi i materiali è stata riscontrata una notevole percentuale di sostanza organica volatile, non ancora stabilizzata, come del resto è confermato dalla valutazione degli indici relativi all'umificazione delle due frazioni (dagli indici DH e HI si nota una maggiore stabilizzazione di OF). Il

---

<sup>5</sup> 
$$DH = \frac{HA + FA}{TEC} \cdot 100$$

<sup>6</sup> 
$$HI = \frac{TEC - (HA + FA)}{HA + FA}$$



grado di umificazione (DH) infatti rappresenta il rapporto tra gli acidi umici e fulvici e il carbonio organico totale estratto. Il suo valore è 100% quando il carbonio organico estratto è completamente umificato, materiali con valori del DH superiori al 70%, possono considerarsi ad alto grado di umificazione. L'indice di umificazione (HI) rappresenta il rapporto tra la frazione non umificata del carbonio estratto mediante soluzione alcalina e gli acidi fulvici ed umici purificati su colonna di polivinilpirolidone (PVP). Tale indice è normalmente prossimo a 0,5 e tende a 0 per estratti molto umificati.

PARAMETRO	FW <sub>1</sub>	FW <sub>2</sub>	OF	PARAMETRO	FW <sub>1</sub>	FW <sub>2</sub>	OF
pH	4,63	5,33	7,9	Nichel (mg/kg)	<d.l.	<7,27	19,35
ST(%)	10,33	27,57	85,5	Rame (mg/kg)	52,26	62,27	126,38
Ut (%)	89,67	72,43	14,5	Piombo (mg/kg)	<d.l.	28,18	643,46
SV(%)	96,72	72,17	51,4	Cadmio (mg/kg)	<d.l.	<d.l.	<d.l.
TOC (%)	20,55	25,19	21,40	Zinco (mg/kg)	252,23	123,18	365,40
TEC (%)	16,11	14,17	5,03	Cromo (mg/kg)	31,83	26,36	21,34
HA+FA (%)	7,34	4,96	2,67	Ferro (mg/kg)	3807,67	3454,55	12687,38
DH (%)	45,57	35	53,1	Manganese (mg/kg)	147,31	129,09	252,9
HI	1,18	1,85	0,88	P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,31	0,06	0,19
TKN (%)	3,21	1,93	1,35	S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,09	0,06	0,51
N-NH <sub>3</sub> (%)	0,24	0,16	0,02	Cl- (%)	1,22	0,14	0,44

Tabella 7.1 Caratterizzazione chimico-fisica di FW e OF

Relativamente al substrato organico e ai nutrienti, è importante osservare che, affinché il processo di fermentazione avvenga correttamente, è necessario che all'interno del digestore siano presenti gli elementi necessari al nutrimento dei batteri. Tra questi elementi non devono mai mancare: carbonio, azoto, fosforo e zolfo. La presenza del carbonio in particolare è garantita dal fatto che è l'elemento principale delle sostanze organiche.

Il contenuto di azoto è fondamentale per il corretto svolgimento dei processi biologici.

Infatti, l'orientamento verso un processo di conversione delle biomassa ai fini energetici di tipo biochimico o termochimico dipende normalmente dal rapporto carbonio/azoto (C/N) presente nella matrice organica e dal grado di umidità della biomassa. Nel caso di C/N inferiore a 30 e grado di umidità superiore al 30% la conversione biochimica, che consente di ricavare energia per reazione chimica provocata dal contributo dei microrganismi fermentativi, risulta la più idonea.

In particolare il rapporto ottimale tra carbonio e azoto per la digestione anaerobica è minore di 30 (in generale compreso tra 10-30; Wilkie et al., 1986, Kayhanian e Rich, 1995). Un contenuto di azoto insufficiente rispetto al carbonio (C/N > 30) rallenta il tasso di crescita microbica e tutte le reazioni di trasformazione del substrato in biogas.

Per il metabolismo batterico sono indispensabili anche il fosforo e, in misura molto ridotta, lo zolfo; tuttavia, mentre un eccesso di fosforo non genera problemi, un eccesso di zolfo è nocivo perché porta alla produzione di idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S).

Il rapporto ottimale tra le concentrazioni di carbonio e fosforo (C/P) è variabile tra 120 e 150, quello tra carbonio e zolfo deve essere molto più elevato.

Nel caso in esame è possibile osservare che OF è caratterizzato da un rapporto C/N pari a circa 16, quindi ottimale per il processo. Il materiale FW<sub>1</sub> derivante dal primo prelievo presenta invece un rapporto C/N pari a circa 7: l'aumento di sostanze contenenti azoto è legato alla maggiore presenza di residui vegetali (manutenzione del verde pubblico, scarti agricoli) nel materiale. Per quanto riguarda il rapporto C/P, OF presenta un valore pari a 113 mentre FW<sub>1</sub> pari a 66. Valori troppo elevati sono stati riscontrati sul secondo prelievo di FW (FW<sub>2</sub>), per il quale invece il rapporto C/N (pari a circa 13) risulta migliore rispetto al primo prelievo.

Solo per OF il contenuto di zolfo potrebbe essere minore rispetto a quello definito come ottimale; tuttavia i rapporti menzionati sono solo di natura indicativa, sperimentazioni diverse hanno dimostrato (Gomez *et al.*, 2009) che il processo di fermentazione può rimanere stabile a concentrazioni di carbone, azoto, fosforo e zolfo nel substrato molto diverse.

Allo scopo di valutare se eventuali effetti inibenti il processo di digestione potessero essere legati ai metalli già presenti naturalmente nel rifiuto sono state valutate le concentrazioni di questi ultimi sulle matrici solide. I risultati hanno dimostrato concentrazioni ridotte per tutti i metalli anche se le quantità sono superiori complessivamente per OF, (poiché quest'ultimo è stato sottoposto alla sola selezione meccanica da rifiuto indifferenziato). Solo il ferro è presente in concentrazioni significative, ma la sua presenza potrebbe influire in maniera positiva sul metabolismo batterico, agendo come elemento stimolante l'attività dei microrganismi (Oleskiewicz, 1990).

La successiva caratterizzazione del materiale FW, effettuata su un'ulteriore frazione di materiale prelevata dall'impianto (FW<sub>2</sub>) mostra che il materiale prelevato presenta un quantitativo maggiore di solidi totali (circa tripla rispetto alla prima caratterizzazione-FW<sub>1</sub>), tuttavia si nota una diminuzione del quantitativo della sostanza organica, rappresentata dai solidi volatili. Il materiale presenta un quantitativo minore di acqua nel suo interno. Tuttavia nonostante gli indici di umificazione della sostanza organica indichino che il materiale sia non stabilizzato, si nota rispetto alla precedente caratterizzazione un aumento del DH e una diminuzione dell'indice HI. Le analisi sui metalli rilevano un andamento analogo nelle due caratterizzazioni, evidenziando che il ferro è il metallo maggiormente presente

### 7.1.2 Materiale M

La matrice M è costituita da scarti domestici di mensa (essenzialmente pasta, carne/pesce, verdura e frutta in percentuali variabili). Una stima della composizione percentuale del materiale mostra che esso è costituito da:

- riso/pasta (23-36%)
- patate/purea (17-23%)
- carne/pesce (25-30%)
- verdura/frutta (16-30%)

Si riporta nella Tabella 7.2 la caratterizzazione del materiale.

PARAMETRO	M <sub>1</sub>	PARAMETRO	M <sub>1</sub>
pH	6,22	Nichel (mg/kg)	<d.l.
TS (%)	27,82	Rame (mg/kg)	39,64
Ut (%)	74,17	Piombo (mg/kg)	<d.l.
VS (%)	96,27	Cadmio (mg/kg)	<d.l.
TOC (%)	30,53	Zinco (mg/kg)	68,48
TKN (%)	5,44	Cromo (mg/kg)	<d.l.
N-NH <sub>3</sub> (%)	0,08	Ferro (mg/kg)	36,85
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,01	Manganese (mg/kg)	10,94
Cl <sup>-</sup> (%)	0,32	P-PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (%)	0,22

Tabella 7.2 Caratterizzazione chimico-fisica di M

Il materiale presenta un quantitativo molto alto di sostanza organica (rappresentato dagli SV), si nota che i metalli pesanti sono tutti al disotto del limite di rilevabilità dello strumento, fatta eccezione per rame, ferro, zinco e manganese, presenti naturalmente negli scarti di origine domestica. In particolare il rame si riscontra soprattutto nei prodotti ittici e nelle patate, lo zinco negli alimenti di origine animale e il ferro nella carne rossa, nei legumi e nelle verdure a foglia verde.

Il materiale M presenta un valore pari a circa 6 del rapporto C/N; come nel caso di FW<sub>1</sub> l'eccessivo apporto di N potrebbe essere legato alla presenza di scarti vegetali nei residui di origine domestica. Il rapporto C/P (pari a circa 139) risulta rientrare nel range indicato come ottimale.

Le analisi di caratterizzazione relative ad altri prelievi del materiale, mostrano un leggero aumento degli ST (34,33%) e del TOC (38,06%); pH, umidità e SV (6,67%, 65,66 e 98,36% rispettivamente) rimangono in linea con il precedente campionamento M<sub>1</sub>.

### 7.1.3 Inoculo

Per quanto riguarda l'inoculo impiegato si riportano in Tabella 7.3 i risultati di alcune delle diverse caratterizzazioni effettuate nel tempo (indicate col pedice 1, 2, 3 e 4). Le analisi effettuate mostrano dei valori piuttosto stabili, dimostrando che l'inoculo non influenza le condizioni di processo che si instaurano all'interno dei reattori anaerobici.

PARAMETRO	I <sub>1</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>4</sub>
pH	7,11	6,93	6,9	7,18
ST (%)	2,19	1,49	1,09	1,19
Ut (%)	97,83	95,68	98,90	98,80
SV (%)	48,82	48,74	61,74	57,77
COD (mg/l)	5251,40	8869,56	9455,45	8314,14

Tabella 7.3 Analisi di caratterizzazione dell'inoculo

Ai fini del processo di digestione, alcune sostanze, in particolare i metalli possono favorire il metabolismo a basse concentrazioni ed anzi sono necessari come micro-nutrienti, mentre a maggiori concentrazioni diventano inibenti. Le

analisi dei metalli (Tabella 7.4) effettuate su tre campioni di fango impiegato come inoculo, mostrano concentrazioni molto basse degli stessi (alcuni inferiori o molto inferiori al limite di rilevabilità dello strumento, che è pari a 0,05 mg/l sia per il nichel che per il cadmio). Solo il ferro mostra una concentrazione più elevata rispetto agli altri metalli, pari a circa 10 mg/l.

METALLI (mg/l)	M
Nichel	<d.l.
Rame	0,49
Piombo	0,17
Cadmio	<< d.l.
Zinco	1,63
Cromo	0,08
Ferro	9,68
Manganese	0,32

Tabella 7.4 Analisi dei metalli dell'inoculo

#### 7.1.4 Risultati del test di lisciviazione su FW

Anche la prova di lisciviazione ha dimostrato un basso rilascio pressoché nullo nell'eluato dei metalli, le cui concentrazioni sono trascurabili o inferiori al limite di rilevabilità dello strumento. Infatti, come è possibile osservare in Tabella 7.5, solo il ferro ha raggiunto una concentrazione significativa, anche se sempre inferiore ai 25 mg/l, e comunque irrilevante ai fini dell'aggiunta della soluzione di drogaggio realizzata nelle prove messe a punto al fine di valutare l'effetto del ferro sul metabolismo batterico per la produzione di idrogeno.

TEMPO	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn	Cr	Fe	As	Mn
3h	< l.r.	0,13	< l.r.	< l.r.	1,11	< l.r.	2,06	1,34	1,35
16h	< l.r.	0,12	< l.r.	< l.r.	1,4	< l.r.	7,84	2,06	1,49
1 d	< l.r.	0,08	0,07	< l.r.	1,21	< l.r.	16,75	1,32	1,12
2 d	< l.r.	0,04	0,01	< l.r.	1,4	0,32	17,65	1,16	1,14
4 d	< l.r.	0,09	< l.r.	< l.r.	1,53	< l.r.	24,3	1,16	1,81
8 d	< l.r.	0,05	0,05	< l.r.	0,73	< l.r.	17,7	0,44	1,78
10 d	< l.r.	0,06	< l.r.	< l.r.	0,39	< l.r.	2,82	0,32	0,91

Tabella 7.5 Concentrazioni metalliche rilevate nell'eluato del test di lisciviazione ai diversi step temporali (mg/l)

Osservando l'andamento della concentrazione degli ioni metallici in soluzione (Figura 7.1 e Figura 7.2), e quella dei solfati (Figura 7.3) è possibile ipotizzare, almeno in parte e solo per i metalli bivalenti la precipitazione degli stessi in forma di solfuri, a seguito dell'instaurarsi di condizioni anaerobiche e riducenti, visto che si osserva dopo 16 ore circa una diminuzione della concentrazione di entrambi.

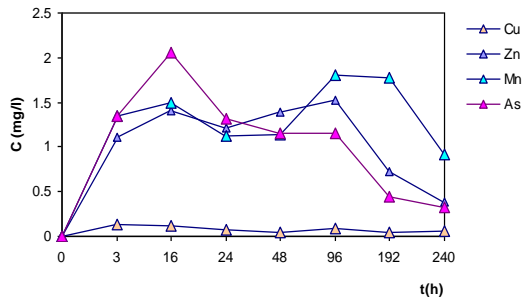


Figura 7.1 Profilo temporale della concentrazione metalli in soluzione

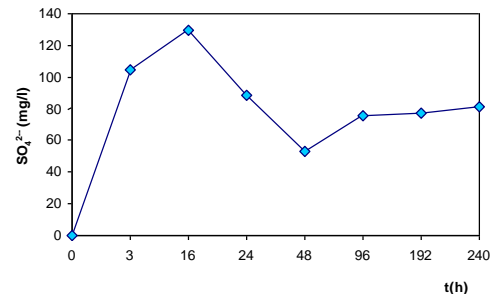


Figura 7.2 profilo temporale della concentrazione dei solfati in soluzione

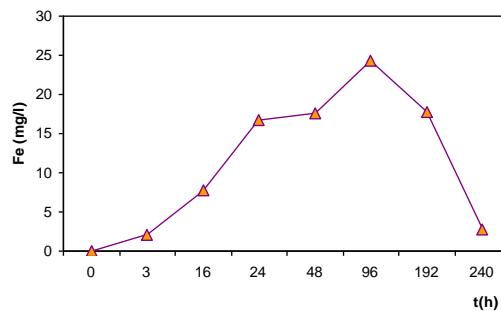


Figura 7.3 Andamento della concentrazione del Ferro in soluzione nel tempo

## 7.2 PROVE IN BATCH CON VARIAZIONI DELLE CONDIZIONI OPERATIVE SUI MATERIALI FW ED OF

Le prime prove in batch sono state realizzate con lo scopo di valutare l'andamento quantitativo e qualitativo del biogas nel tempo utilizzando i diversi substrati impiegati (OF e FW) in differenti condizioni operative.

Tali prove sono necessarie per investigare il tasso di conversione dei diversi substrati e per individuare le condizioni che consentono di massimizzare la produzione di idrogeno e metano.

Per ogni batch sono stati valutati all'inizio e alla fine delle prove il contenuto di solidi totali e volatili, il quantitativo di sostanza organica. Durante lo svolgimento delle prove sono stati monitorati pH e VFA (sul materiale) e composizione qualitativa del biogas prodotto. La produzione cumulata di biogas per ogni sistema è stata normalizzata rispetto al valore del TOC iniziale per poter confrontare i risultati di tutte le prove. Sono descritti i risultati delle prove in batch svolte di seguito.

### 7.2.1 Prove in condizioni di digestione ad umido

#### Produzione di biogas

In questo paragrafo sono riportati e descritti i risultati delle prove in batch in condizioni di digestione ad umido. Si ricorda, che la prova indicata con "Mix", è quella realizzata sulla miscela di FW e OF in proporzioni 4:1 in peso.

I test hanno avuto una durata di circa un mese ed hanno dimostrato la fattibilità del processo di digestione per entrambi i materiali, in quanto si sono registrate buone produzioni sia di idrogeno che di metano. Nella Tabella 7.6 sono riportati i parametri relativi alle condizioni iniziali dei batch in condizioni umide. Il TOC

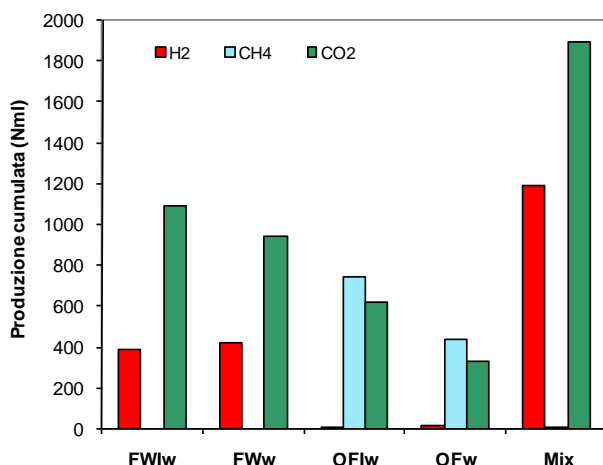
verrà preso in esame più in dettaglio nel paragrafo riguardante i bilanci del carbonio.

PARAMETRO	FWI <sub>w</sub>	FW <sub>w</sub>	OFI <sub>w</sub>	OF <sub>w</sub>	Mix
pH <sub>0</sub>	6,1	6,2	7,5	7,5	6,01
SV <sub>0</sub> (%)	78,31	83,61	59,53	61,88	66,15
Ut (%)	91,93	93,29	97,32	98,17	83,81
TOC (g)	5,51	5,54	4,29	4,25	9,93

Tabella 7.6 Dati iniziali batch in condizioni di digestione ad umido

Si possono rilevare le differenze di pH iniziale nei batch con i due differenti materiali: in particolare i batch con FW risultano caratterizzati da un valore del parametro prossimo a 6, mentre le prove con OF sono caratterizzate da un valore di pH più elevato. Il valore iniziale del parametro all'interno dei reattori risulta influenzato dal pH naturale dei materiali, acido per FW e debolmente basico per OF. Da notare la maggiore quantità di solidi volatili nei batch contenenti FW. Anche per il batch Mix è possibile notare un pH simile a quello di FW, anche se il contenuto di solidi volatili risulta leggermente più basso.

Nella Figura 7.4 sono indicate le produzioni cumulate di idrogeno, metano e anidride carbonica espresse in Nml, affiancate dalla Tabella 7.7, in cui sono mostrate le massime percentuali in volume raggiunte dai gas analizzati.



Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
FWI <sub>w</sub>	40	-
FW <sub>w</sub>	43	-
OFI <sub>w</sub>	5	81
OF <sub>w</sub>	36	81
Mix	59	-

Tabella 7.7 Percentuali in volume massime di metano e idrogeno

Figura 7.4 Produzioni cumulate di gas nelle prove realizzate in condizioni umide

Il processo di digestione, in queste condizioni operative, è risultato fattibile per entrambi i materiali; tuttavia è possibile mettere in evidenza delle differenze sostanziali relative alle caratteristiche quantitative e qualitative del biogas. Appare infatti evidente che il materiale FW ha prodotto essenzialmente idrogeno, mentre il materiale OF metano (oltre che ovviamente CO<sub>2</sub>).

Per FW la presenza dell'inoculo non influisce sulla produzione cumulata totale: infatti nei batch FWI<sub>w</sub> ed FW<sub>w</sub> le produzioni di H<sub>2</sub> sono state pari a 381,66 e 420,03 Nml e le percentuali massime registrate dell'ordine del 40%. Per OF invece, si nota una produzione di CH<sub>4</sub> maggiore nel batch in cui è presente l'inoculo (744,82 Nml), anche se il materiale tal quale ha prodotto comunque 434,82 Nml, con percentuali massime pari all'81% per entrambi i batch. Come è

possibile osservare dalla Figura 7.5 l'inoculo sembra esercitare un'influenza sui tempi di avvio della fase metanigena; in OFI<sub>w</sub> infatti la fase esponenziale di produzione del metano inizia dopo circa 4 giorni, mentre in OF<sub>w</sub> dopo circa 13 giorni. Al contrario, non è stato evidenziato un legame significativo tra l'avvio della produzione di H<sub>2</sub> e la presenza dell'inoculo nei reattori con FW: si nota infatti (Figura 7.6) in questo caso, che quella definita come *lag-phase* è pressoché analoga per FWI<sub>w</sub> e per FW<sub>w</sub> (compresa tra le 45 e le 60 h).

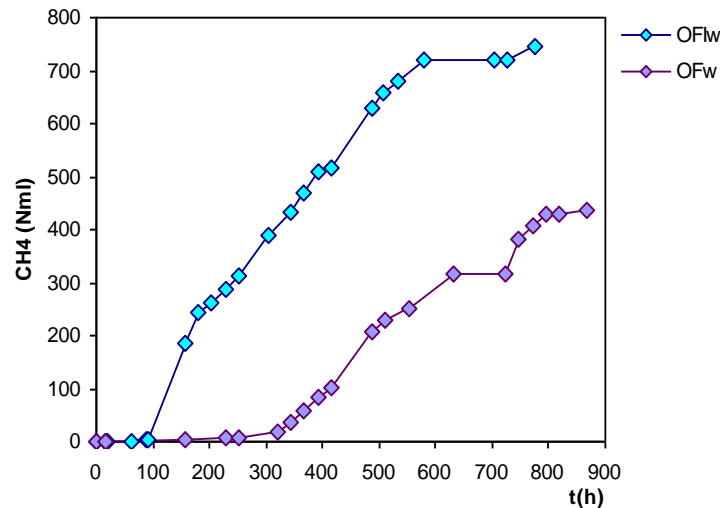


Figura 7.5 Profilo temporale della produzione di CH<sub>4</sub> in OFI<sub>w</sub> e OF<sub>w</sub>

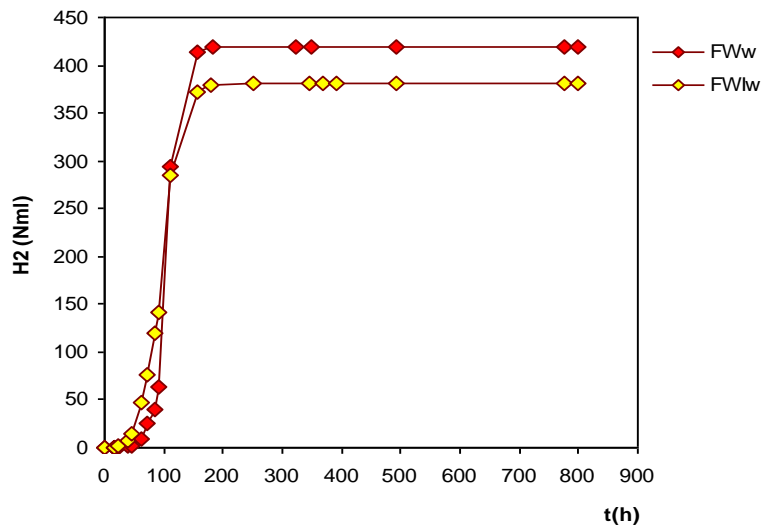


Figura 7.6 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> in FWI<sub>w</sub> e FW<sub>w</sub>

Per quanto riguarda la prova Mix (Figura 7.7), si è osservata solo produzione di H<sub>2</sub> (1289 Nml e percentuale massima del 59%), con una prevalenza quindi delle caratteristiche produttive tipiche di FW rispetto a quelle di OF.

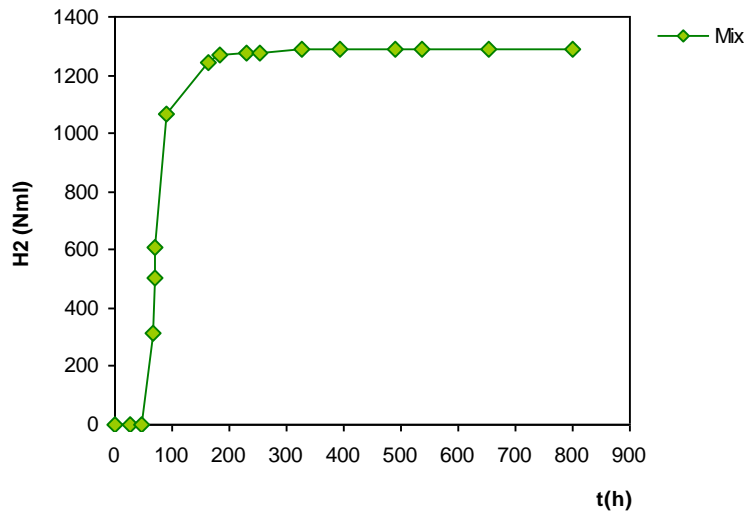


Figura 7.7 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nella prova Mix

pH

Le differenze nella composizione qualitativa del biogas sono strettamente legate all'evoluzione del pH nel tempo all'interno dei reattori.

Già da queste prove appare evidente come il pH naturale dei materiali, nonché il suo profilo temporale, influisca sulla produzione qualitativa del biogas. Come è evidenziato dalle analisi di caratterizzazione dei due materiali, OF ha un pH debolmente basico (7,9), mentre quello di FW è in campo acido (4,63-prima caratterizzazione; 5,33-seconda caratterizzazione). Il profilo temporale del pH mostra per la serie di prove eseguite con i due materiali dei range di valori estremamente differenti.

Come è infatti possibile osservare dalla Figura 7.8 si nota, infatti, che per i batch con il materiale FW e per la prova Mix (dove l'effetto di FW sulla digestione appare prevalente) il pH è sempre compreso nel range 5,5-6,5 idoneo per la produzione di H<sub>2</sub>. Per i batch con OF (Figura 7.9) il parametro rimane sempre in campo alcalino, prossimo a quello naturale del materiale.

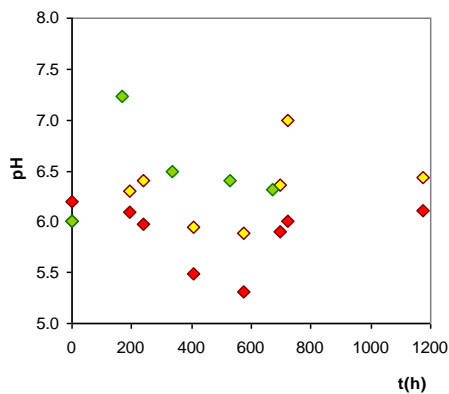


Figura 7.8 Profilo temporale del pH in FWI<sub>w</sub>, FW<sub>w</sub> ed Mix

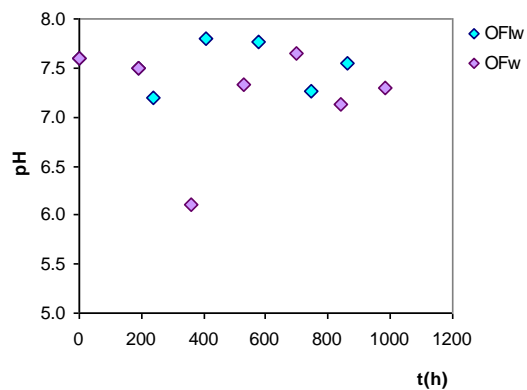


Figura 7.9 Profilo temporale del pH in OFI<sub>w</sub> e OF<sub>w</sub>

Ciò fa sì che, dopo un periodo di acclimatazione della biomassa durato circa 250 h per OF<sub>w</sub> e 90 h per OFI<sub>w</sub>, la fase metanigena prenda avvio e continui per tutta la durata della prova. Si ricorda infatti, come ampiamente descritto nel Capitolo 2



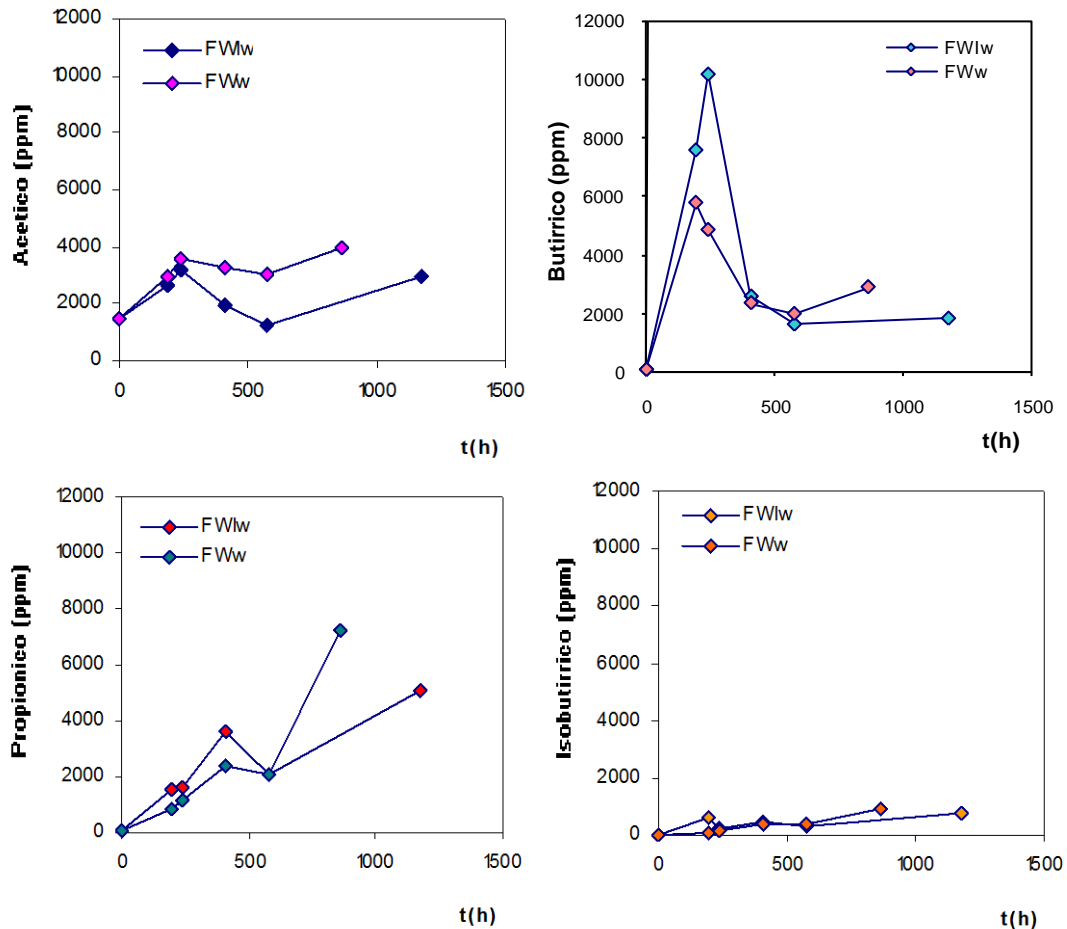
che l'evoluzione del processo fermentativo in atto e di conseguenza la composizione qualitativa del biogas è fortemente dipendente dalle condizioni di pH che si instaurano all'interno dell'ambiente di crescita della biomassa batterica; il parametro, infatti, risulta limitante per lo sviluppo dei microrganismi idrogeno-produttori per OF che per i metanigeni nel caso di FW.

Produzione di acidi grassi

Per quanto riguarda gli acidi grassi, si è notata una prevalenza di acido butirrico e acetico nella fermentazione di FW (Figura 7.10) e nella fermentazione della miscela dei due materiali (Figura 7.11). Questo tipo di fermentazione prende il nome di fermentazione acetico-butirrica; a partire dai substrati formati nel corso della prima fase della digestione (acidi volatili, essenzialmente acetico, butirrico, ma anche propionico e valerico ma anche alcoli), i batteri acetogeni producono acido acetico, CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>.

I rapporti quantitativi degli acidi sopra citati possono variare sensibilmente con le condizioni ambientali all'interno del sistema di digestione e con essi la produzione dell'idrogeno.

Le produzioni di acido acetico durante la fase esponenziale di produzione dell'H<sub>2</sub> sono dello stesso ordine di grandezza per le due prove col materiale FW (comprese tra i 3000-4000 mg/kg), mentre una produzione molto più alta si osserva per quanto riguarda il butirrico nel reattore FWI<sub>w</sub> (dell'ordine di 10000 mg/kg).



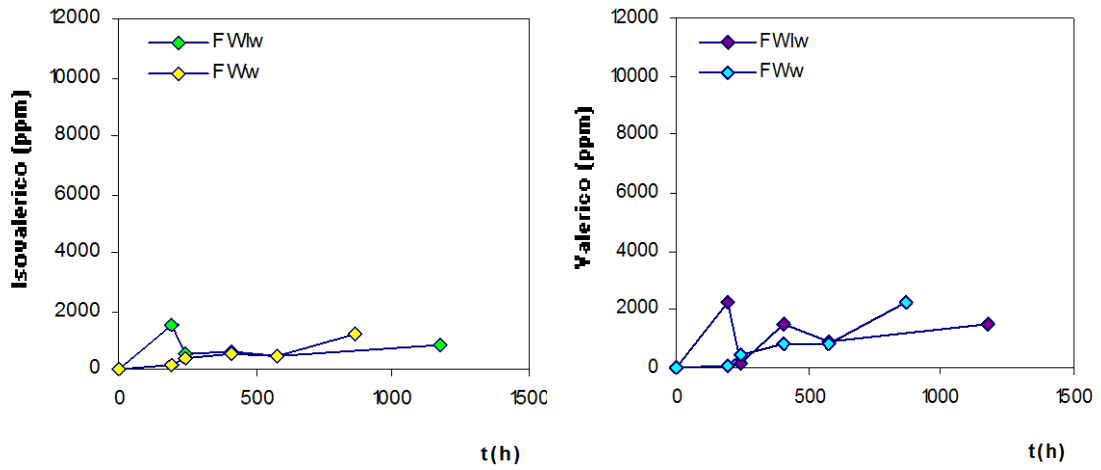
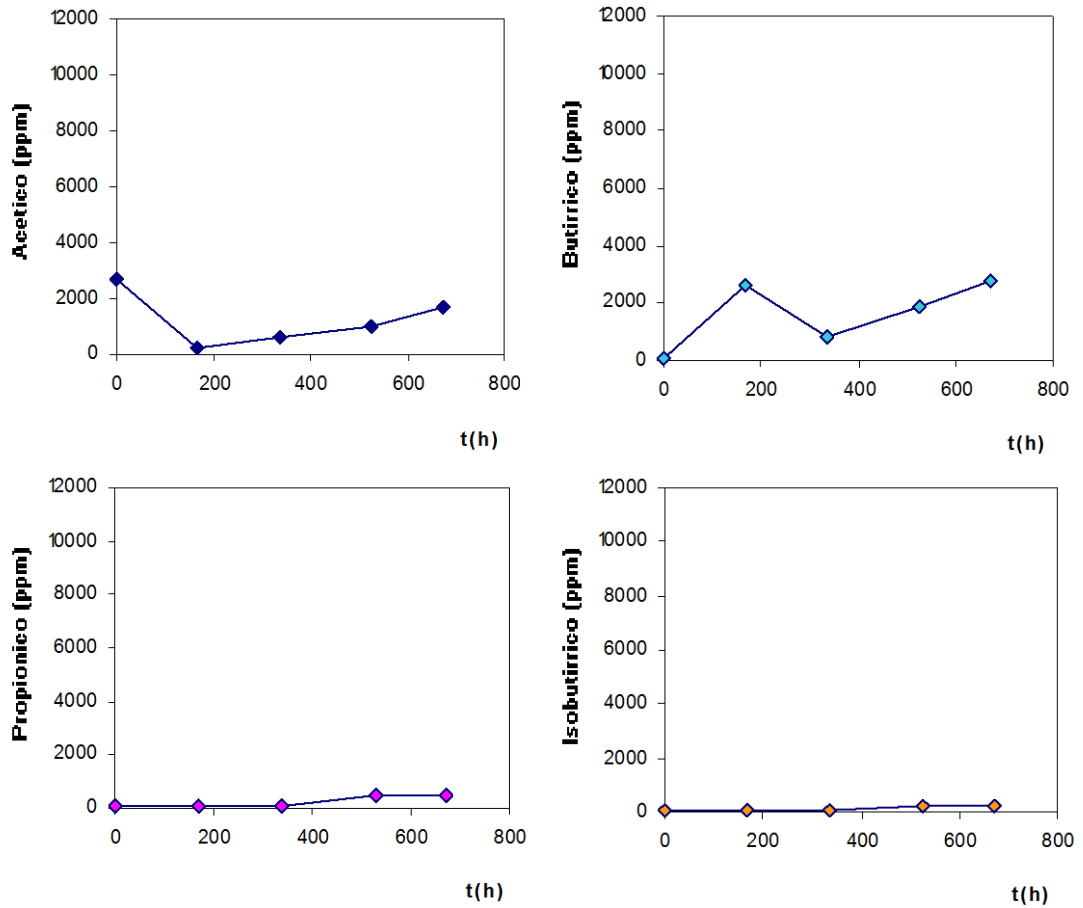


Figura 7.10 Profilo temporale dei VFA in FWI<sub>w</sub> e FW<sub>w</sub>

E' possibile osservare per entrambi un graduale aumento dell'acido propionico in corrispondenza della fine del processo produttivo dell'H<sub>2</sub>.



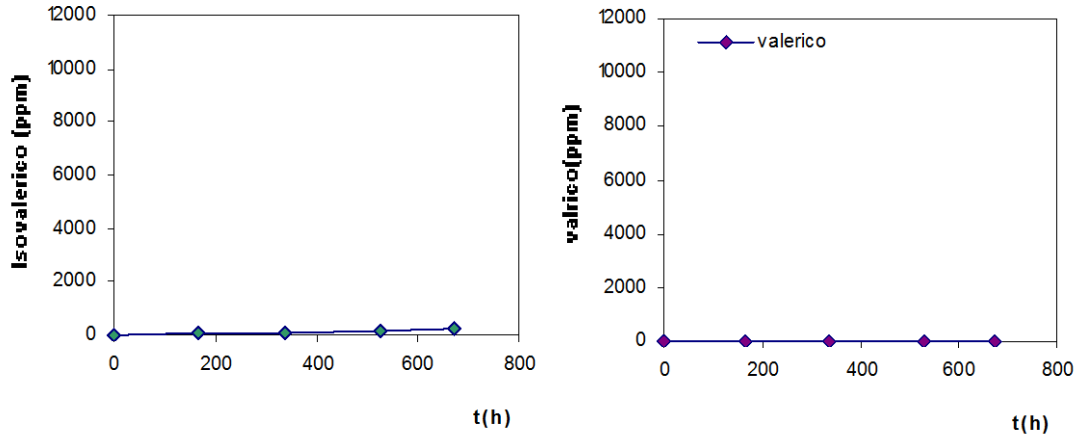


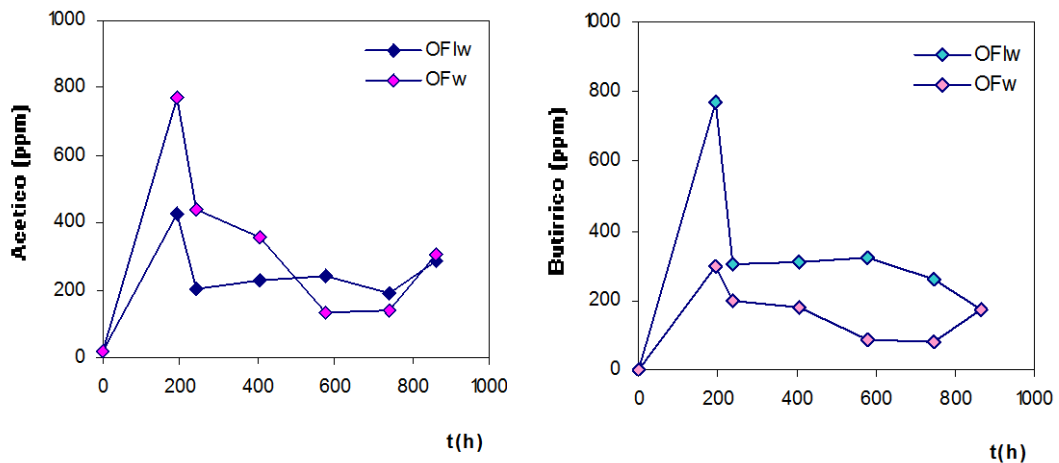
Figura 7.11 Profilo temporale dei VFA in Mix

Per quanto riguarda il reattore con la miscela, le produzioni complessive degli acidi grassi sono state invece minori (le concentrazioni massime di acetico e butirrico sono state inferiori ai 4000 mg/kg), con concentrazioni poco significative di acido propionico (<600 mg/kg); questo potrebbe giustificare la maggiore produzione cumulata di idrogeno; è noto infatti che le maggiori produzioni del gas sono associate a fermentazioni di tipo acetico-butirrico (Alibardi e Cossu, 2008).

Per quanto riguarda i batch con il materiale OF, è possibile osservare una fermentazione di tipo misto.

Il metano può formarsi sia attraverso la riduzione del carbonio della CO<sub>2</sub> e l'ossidazione anaerobica della molecola di H<sub>2</sub> ad acqua (reazione ad opera dei batteri idrogenotrofi), sia attraverso la dismutazione anaerobica dell'acido acetico (reazione ad opera dei batteri acetoclasti), prodotto durante la precedente fase acetogenica (APAT, 2005). Quest'ultimo meccanismo sembra in questo caso più probabile; quanto in corrispondenza dell'innesco della fase metanigena, si osserva una corrispondente diminuzione degli acidi grassi (Figura 7.12).

Le concentrazioni complessive degli acidi grassi prodotti dalla fermentazione del materiale OF risultano comunque inferiori a quelle ottenute tramite il processo di digestione di FW (le maggiori produzioni di butirrico e acetico per le prove con OF sono state inferiori agli 800 mg/kg).



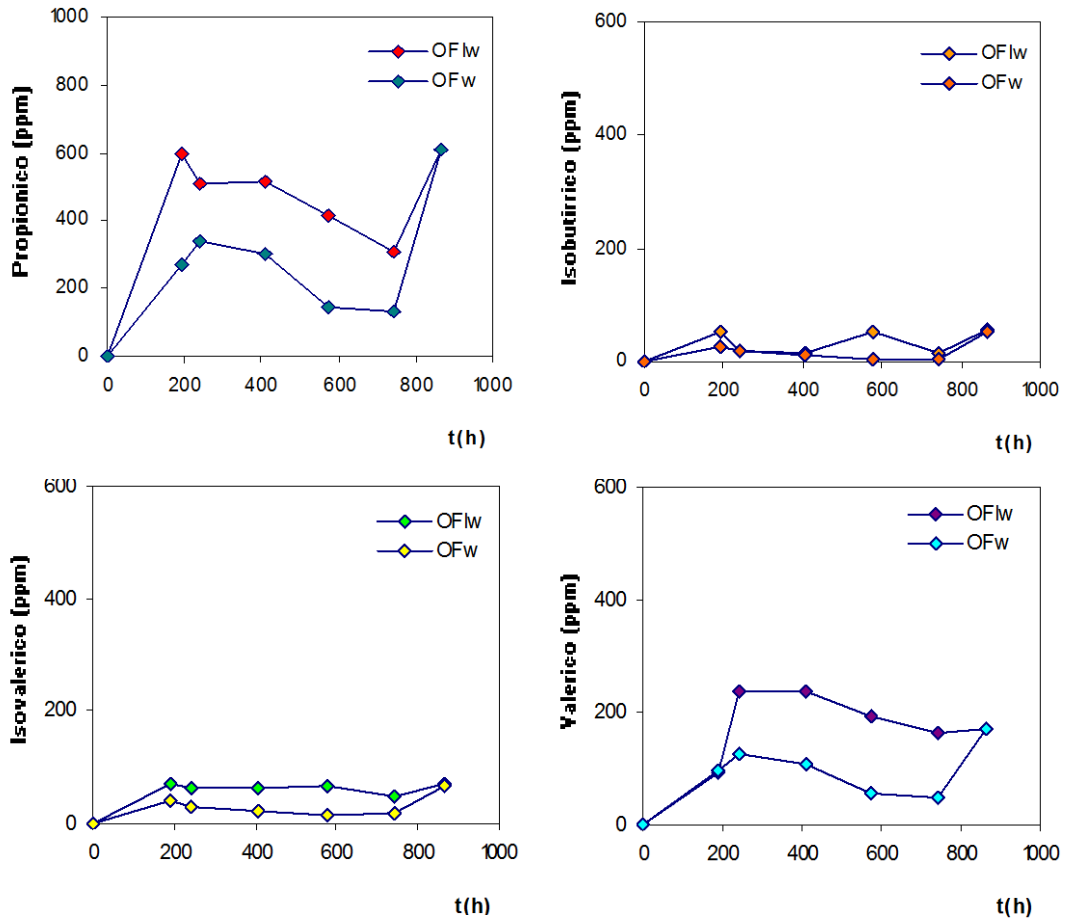


Figura 7.12 Profilo temporale dei VFA in OFI<sub>w</sub> e OF<sub>w</sub>

## 7.2.2 Prove in condizioni di digestione a semisecco

### Produzione di biogas

In relazione alle condizioni di digestione a semi-secco si riportano in Tabella 7.8 i parametri relativi alle condizioni iniziali del batch. Anche in questo caso, si possono sottolineare le differenze di pH, già evidenziate nelle prove in condizioni umide, nonché il maggiore contenuto di solidi volatili presenti nelle prove con il materiale FW.

PARAMETRO	FWI <sub>sd</sub>	FW <sub>sd</sub>	OFI <sub>sd</sub>	OF <sub>sd</sub>
pH <sub>0</sub>	4,65	5,74	7,04	7,72
SV <sub>0</sub> (%)	77,78	80,37	35,06	57,89
Ut (%)	86,11	86,09	84,18	91,57
TOC (g)	17,91	22,41	14,05	10,85

Tabella 7.8 Dati iniziali batch in condizioni di digestione a semisecco

Queste condizioni sono state molto critiche da un punto di vista della produzione di biogas per il materiale FW, in quanto il sovraccarico di sostanza organica non ha consentito né lo sviluppo dei microorganismi idrogeno-produttori né di quelli metanigeni. In particolare, nel batch FW<sub>sd</sub> il biogas è stato prodotto in quantità ridotta con assoluta prevalenza (1135 Nml, con nessuna produzione di H<sub>2</sub>-Figura

7.13) ed essenzialmente composto da CO<sub>2</sub>. La durata di questa prova è stata inoltre molto breve (circa 20 giorni).

Per il batch FWI<sub>sd</sub>, probabilmente a causa delle condizioni più favorevoli legate all'aggiunta di inoculo, nella fase finale del test si è osservata una piccola produzione percentuale di H<sub>2</sub> (attorno al 13%-Tabella 7.9), quando il pH passa da valori prossimi a 4 a valori compresi tra 5 e 6; la produzione cumulata risulta comunque pari a 239,05 Nml (Figura 7.14). In questo caso si nota rispetto alle condizioni umide un aumento del tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori: l'avvio della produzione dell'H<sub>2</sub> è avvenuto dopo circa 240h.

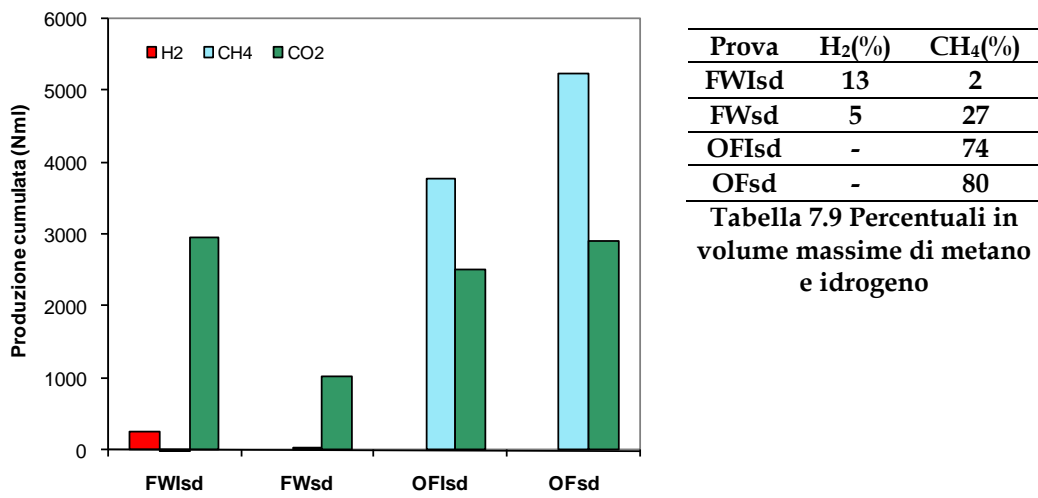


Figura 7.13 Produzioni cumulate di gas nelle prove realizzate in condizioni semiseccche

L'aumento del contenuto della sostanza organica non sembra invece inibire la produzione di CH<sub>4</sub> nei batch con il materiale OF; in queste condizioni, infatti, la produzione cumulata è stata pari a 3774,07 Nml per OFI<sub>sd</sub> e pari 5225,12 Nml per OF<sub>sd</sub> (Figura 7.13), con il raggiungimento di produzioni percentuali di metano attorno al 75-80% (Tabella 7.9), di poco inferiori alle percentuali raggiunte in condizioni umide. Si nota in queste prove l'influenza della presenza dell'inoculo, in termini di tempo di acclimatazione dei microrganismi metanigeni, sebbene le produzioni cumulate raggiunte siano state maggiori per il batch OF<sub>sd</sub>.

### pH

Per quanto riguarda l'andamento del pH, è possibile notare in FWI<sub>sd</sub> il salto di pH in precedenza descritto che ha consentito la produzione, anche se modesta, di H<sub>2</sub>; nel batch senza inoculo il pH oscilla attorno al valore di 5,5 durante tutta la durata della prova (Figura 7.16).

Il materiale OF, invece, sembra possedere un'elevata capacità tampone che consente al sistema di digestione di mantenere il pH sempre attorno ai valori 7-8, ottimali per la fase metanigena (Figura 7.17).

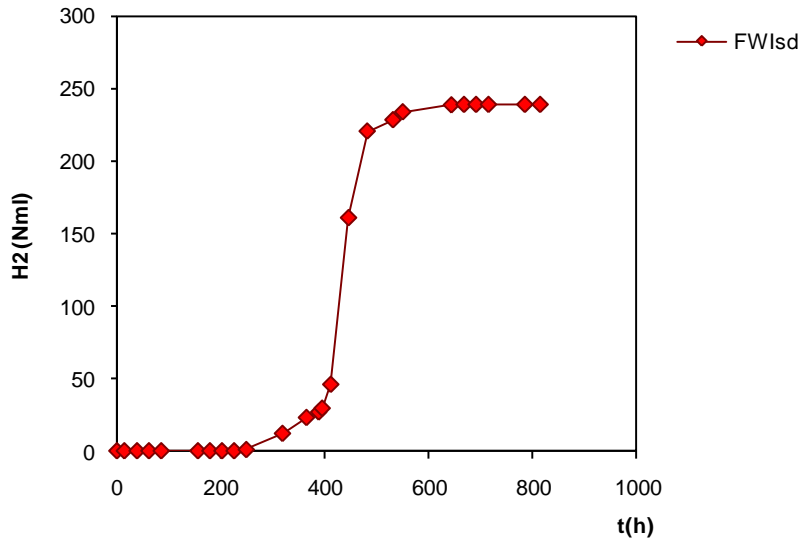


Figura 7.14 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> in FWI<sub>sd</sub>

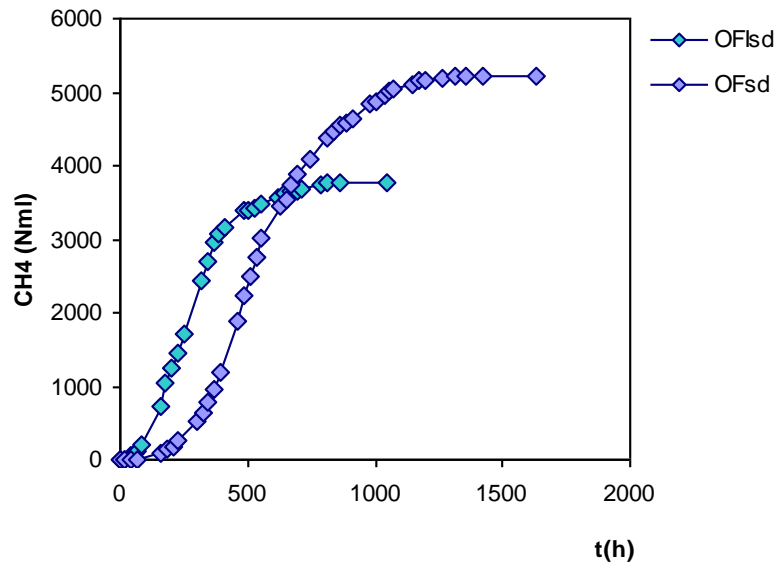


Figura 7.15 Profilo temporale della produzione di CH<sub>4</sub> in OFI<sub>sd</sub> e OF<sub>sd</sub>

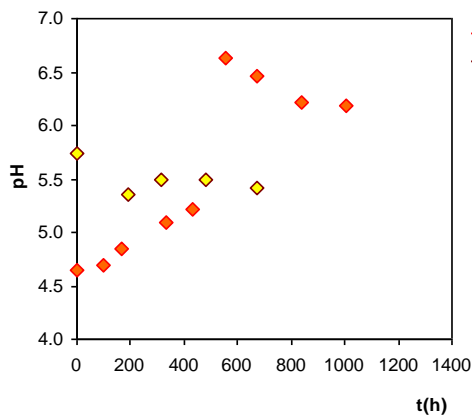


Figura 7.16 Profilo temporale del pH in FWI<sub>sd</sub> e FW<sub>sd</sub>

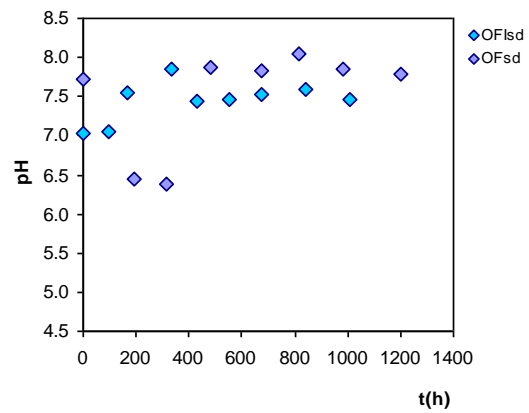


Figura 7.17 Profilo temporale del pH in OFI<sub>sd</sub> e OF<sub>sd</sub>

Produzione di acidi grassi

Per quanto riguarda gli acidi grassi, si è notata una prevalenza di acido butirrico e acetico nella fermentazione di FW (Figura 7.18); tuttavia si nota un aumento notevole nelle produzioni massime raggiunte dall' acido acetico (attorno ai 10000 mg/kg) rispetto alle condizioni umide.

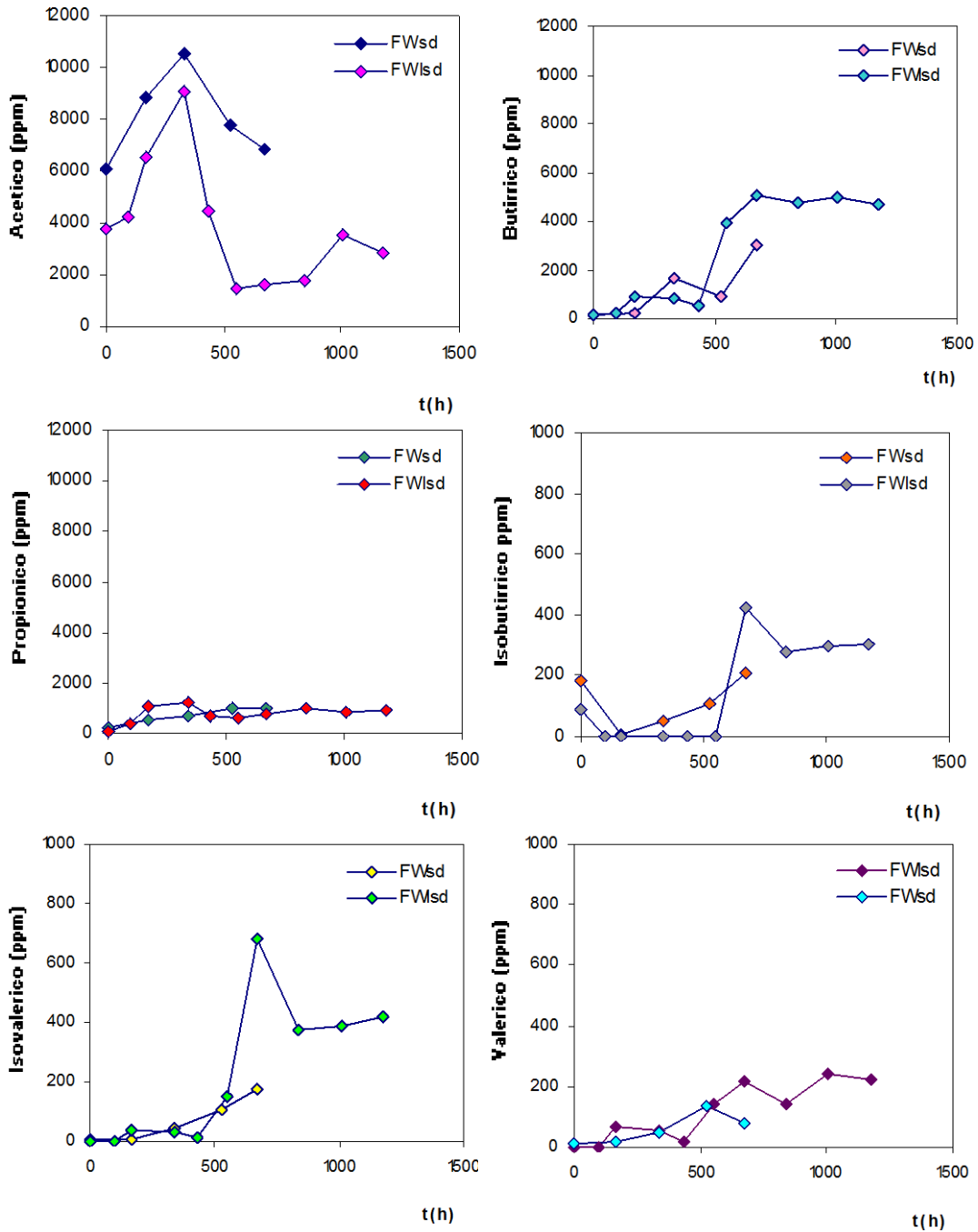


Figura 7.18 Profilo temporale dei VFA in FW<sub>sd</sub> e FW<sub>isd</sub>

In particolare nel batch FW<sub>sd</sub> anche l'acido butirrico ha raggiunto concentrazioni dell'ordine di 5000 mg/kg. L'aumento della produzione degli acidi potrebbe essere legato all'incremento del carico organico connesso alle condizioni di

digestione realizzate per questi batch. La produzione degli altri acidi invece è risultata molto più bassa, come è possibile osservare dalla Figura 7.18.

Le stesse considerazioni espresse per le condizioni umide circa il consumo dei VFA nella produzione di  $\text{CH}_4$  restano valide anche per la serie di batch con OF. Durante l'avvio della fase metanigena, si nota (Figura 7.19) un maggiore consumo dell'acetico, del propionico e degli acidi prodotti in concentrazioni minori; inoltre l'ordine di grandezza delle concentrazioni massime raggiunte è per tutti gli acidi compreso entro i 1000 mg/kg.

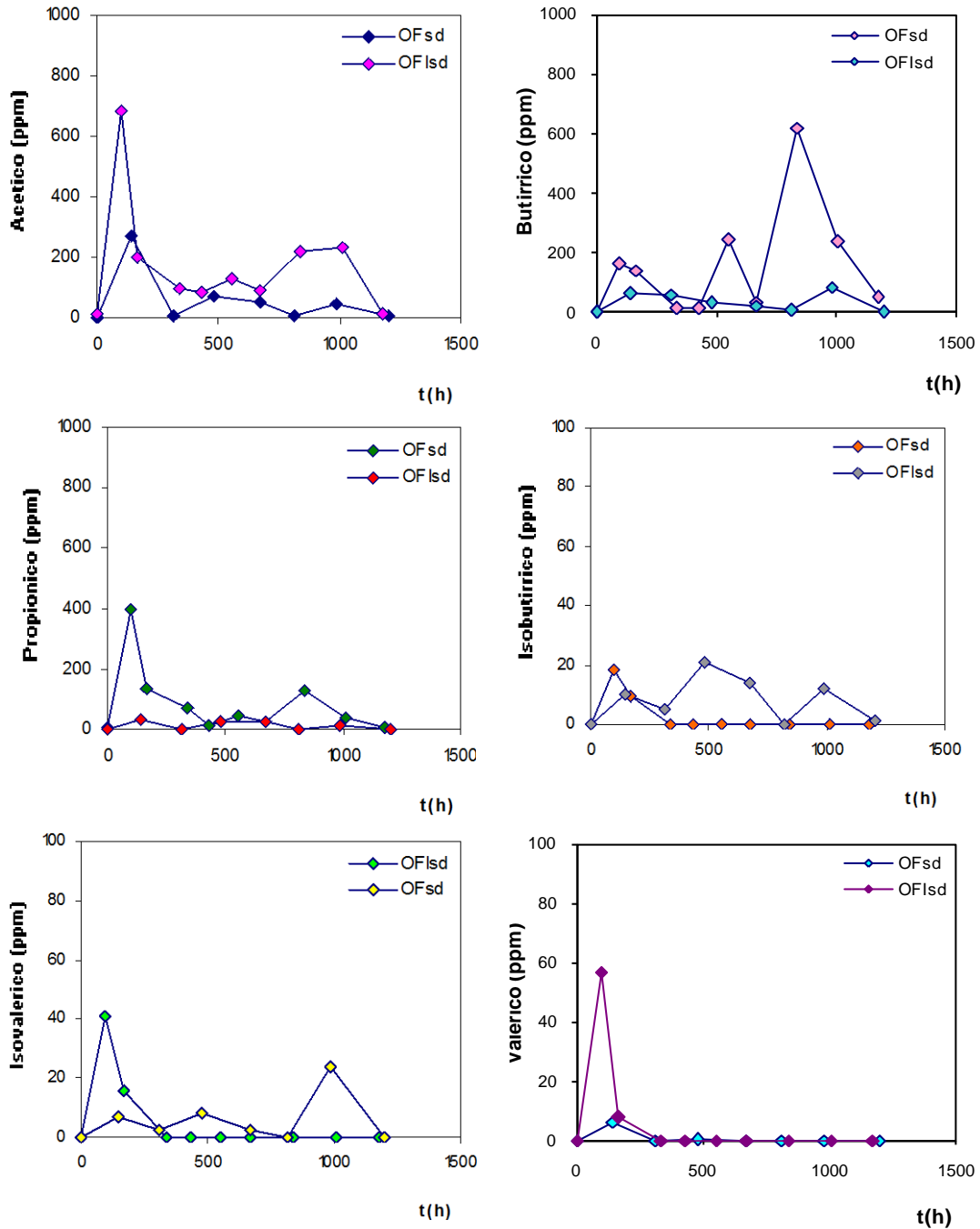


Figura 7.19 Profilo temporale dei VFA in OFIsd e OFsd



### 7.2.3 Prove in condizioni di digestione a secco

#### Produzione di biogas

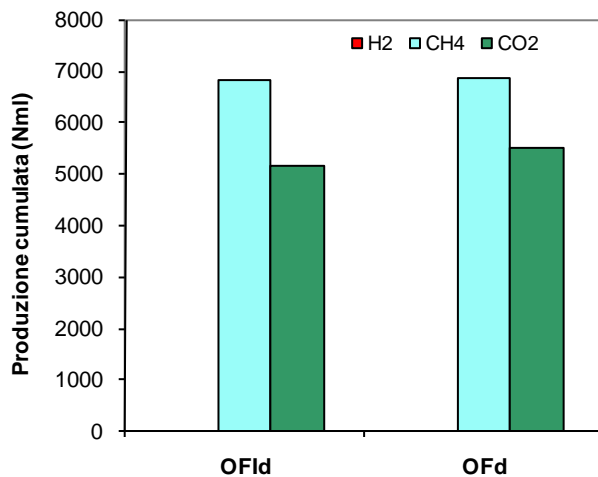
Come già esposto precedentemente, tali condizioni sono state testate solo per OF, data l'impossibilità di realizzazione per il materiale FW. Si riportano in Tabella 7.10 i parametri monitorati per le due prove realizzate in queste condizioni. Come si nota, le condizioni di partenza dei due batch sono analoghe.

PARAMETRO	OFI <sub>d</sub>	OF <sub>d</sub>
pH <sub>0</sub>	7,18	7,62
SV <sub>0</sub> (%)	39,79	37,59
Ut (%)	77,77	77,25
TOC (g)	20,82	20,01

Tabella 7.10 Dati iniziali batch in condizioni di digestione a secco

In particolare, OFI<sub>d</sub> e OF<sub>d</sub> hanno raggiunto una produzione simile di CH<sub>4</sub> sia in termini cumulativi (6862,6 Nml for OF<sub>d</sub> 6847,46 per OFI<sub>d</sub>, Figura 7.20) e non è stata osservata produzione d'idrogeno.

Anche gli andamenti percentuali nel tempo del gas sono analoghi. Dall'avvio della fase metanigena si può osservare per entrambi che la produzione percentuale si attesta attorno a valori del 75% (Tabella 7.11) e si mantiene per lo più costante per tutta la durata della prova. In questo caso quindi non si notano differenze legate alla presenza dell'inoculo all'interno del sistema di digestione (Figura 7.21).



Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
OFI <sub>d</sub>	-	75
OF <sub>d</sub>	-	77

Tabella 7.11 Percentuali in volume massime di metano e idrogeno ottenute

Figura 7.20 Produzioni cumulate di gas nelle prove realizzate in condizioni di digestione a secco

#### pH

Anche in questo caso quando inizia la produzione di metano il pH si attesta attorno a valori compresi tra 7,5 e 8 e l'andamento è del tutto analogo nei due batch (Figura 7.22).

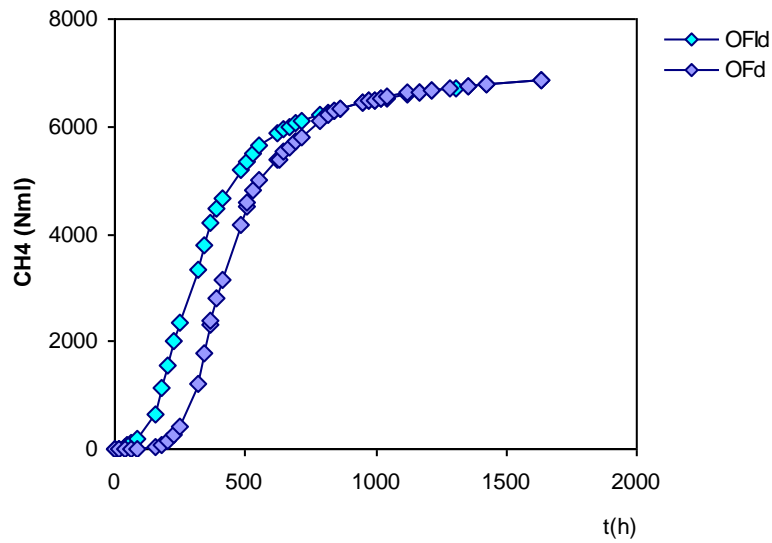


Figura 7.21 Profilo temporale della produzione di CH<sub>4</sub> in OFId e OFd

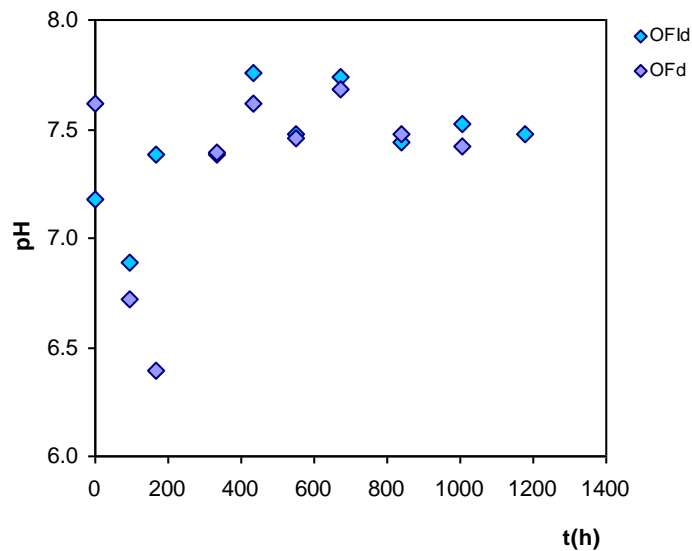


Figura 7.22 Profilo temporale del pH in OFId e OFd

#### Produzione di acidi grassi

La produzione di acidi grassi è mista ed è possibile osservare un consumo complessivo degli acidi in corrispondenza della produzione di CH<sub>4</sub> (Figura 7.23). L'ordine di grandezza delle produzioni ottenute è analogo a quello delle precedenti prove realizzate con questo materiale, in particolare quelle realizzate in condizioni semiseccche; si nota infatti dalla Figura 7.23 una maggiore produzione di acetico (produzione massima attorno ai 1000 mg/kg), seguita da quella butirrica e propionica (produzioni massime attorno ai 500 mg/kg) e infine da quella dell'isobutirrico, isovalerico e valerico per i quali sono state rilevate le concentrazioni più basse (minore di 100 mg/kg)

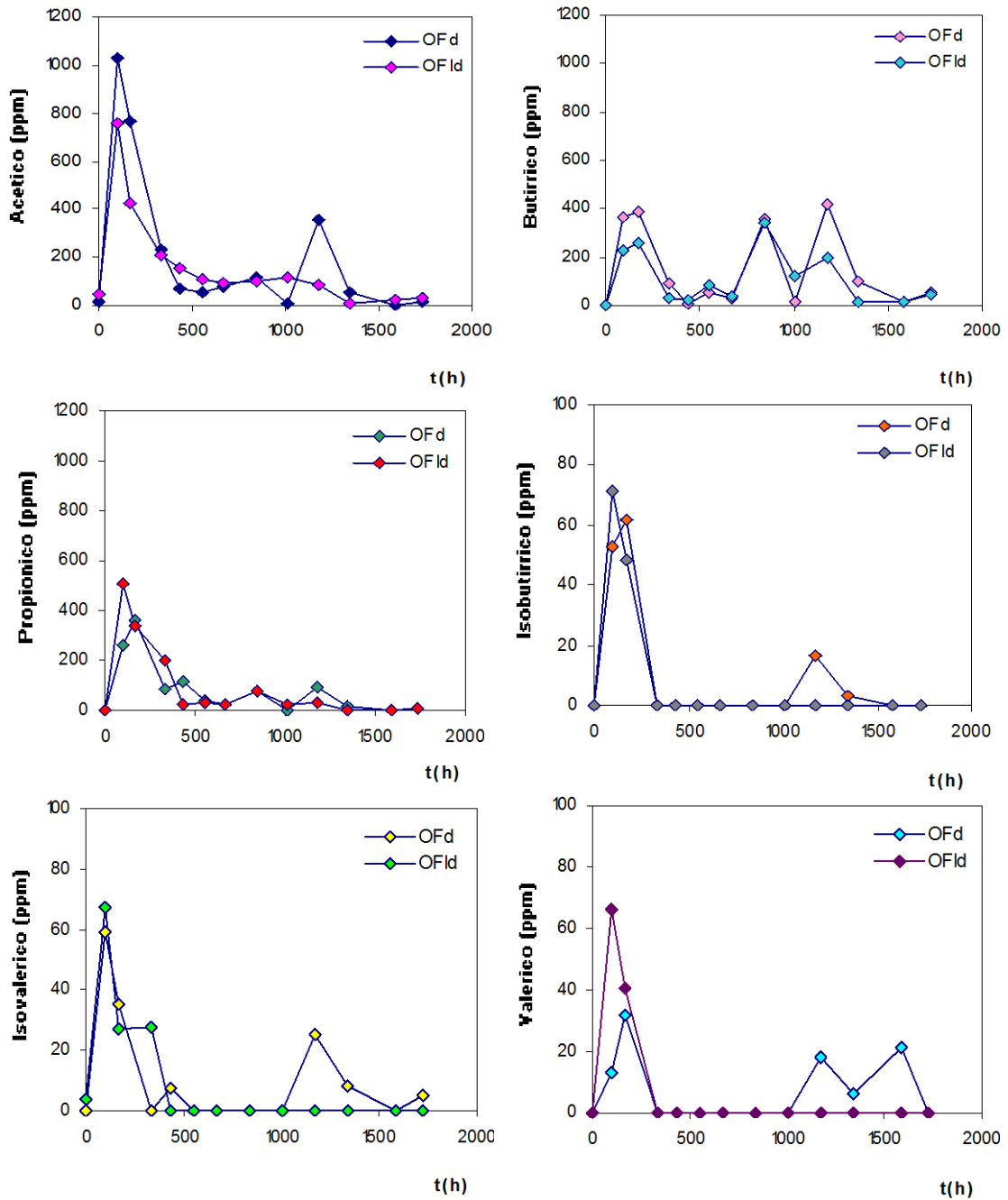


Figura 7.23 Profilo temporale dei VFA in OFId e OFd

### 7.2.4 Prove con pretrattamenti

#### Produzione di biogas

Queste prove sono state realizzate con lo scopo di incrementare le rese in idrogeno e metano da parte dei materiali impiegati mediante variazioni di alcuni parametri operativi controllanti il processo. La digestione è avvenuta in condizioni umide, che come illustrato in precedenza consente di ottenere le migliori prestazioni; per semplicità di notazione verrà per queste prove tralasciato il pedice "w". Complessivamente nelle precedenti prove non si è

ottenuta produzione di metano con il materiale FW e molto ridotta di idrogeno con OF.

Le prove per l'incremento della produzione di H<sub>2</sub> sono quelle che hanno previsto il pretrattamento termico dell'inoculo (condotte su entrambi i materiali) e quelle con la correzione del pH iniziale al valore di 5, condotta solo per OF, in cui il range di valori non è ottimale per la produzione di CH<sub>4</sub>.

Nella Tabella 7.12 si riportano i parametri monitorati a inizio prova.

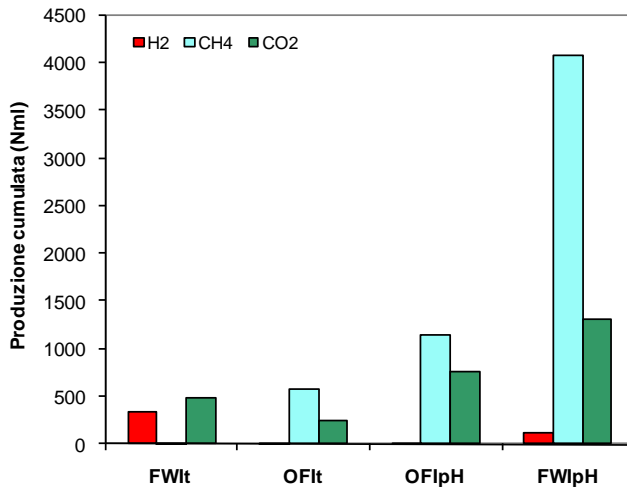
PARAMETRO	FWI <sub>t</sub>	OFl <sub>t</sub>	OFl <sub>pH</sub>	FWI <sub>pH</sub>
pH <sub>0</sub>	5,84	8,02	5,01	8,3
SV <sub>0</sub> (%)	80,27	70,95	53,11	73,13
Ut (%)	98,14	97,61	98,65	97,56
TOC (g)	2,75	1,44	1,62	3,13

Tabella 7.12 Dati iniziali batch con pretrattamenti

La produzione di H<sub>2</sub> a seguito del pretrattamento termico ha raggiunto valori elevati sia in termini percentuali che in termini di produzione cumulata (332,37 Nml e percentuale massima del 53% - Tabella 7.13, Figura 7.24) per entrambi i materiali.

Inoltre, il pretrattamento termico accelera nettamente il processo (Figura 7.25): infatti, solo dopo 20 h la fase esponenziale prende avvio e termina dopo 180 h (contro le 250 h attese per FWI<sub>w</sub>).

Nel batch FWI<sub>pH</sub> (Figura 7.26), la correzione del pH attorno a valori alcalini (7-8) ha permesso di ottenere una produzione consistente di CH<sub>4</sub> (4075,05 Nml) cui sono associate percentuali superiori all'80% (Tabella 7.13), paragonabili a quelle ottenute nelle altre condizioni con il materiale OF.



Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
FWI <sub>t</sub>	53	15
OFl <sub>t</sub>	5	84
OFl <sub>pH</sub>	14	83
FWI <sub>pH</sub>	56	87

Tabella 7.13 Percentuali in volume massime di metano e idrogeno

Figura 7.24 Produzioni cumulate di gas nelle prove realizzate con i pretrattamenti

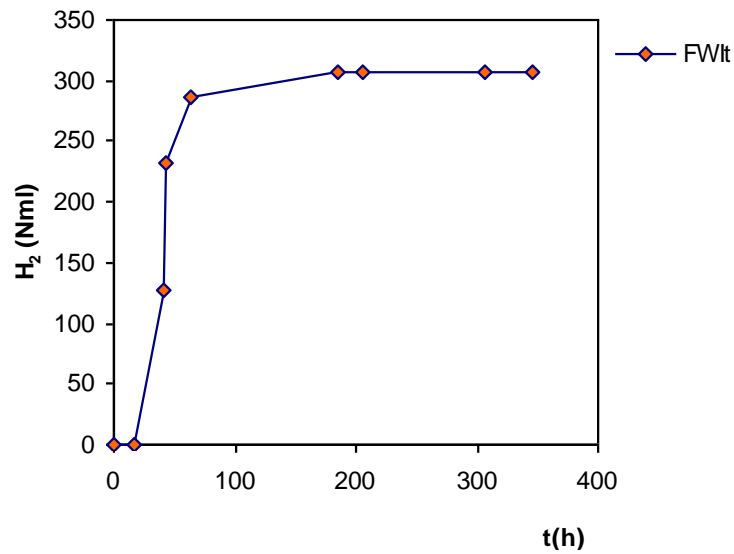


Figura 7.25 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> in FWI<sub>t</sub>

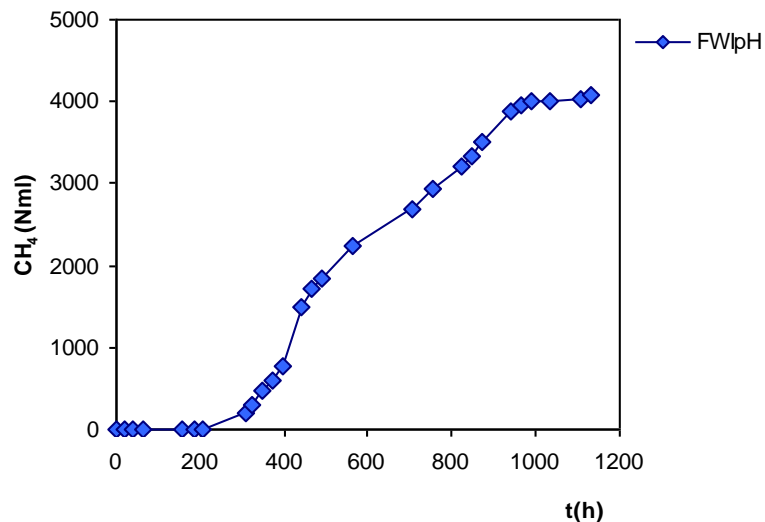


Figura 7.26 Profilo temporale della produzione di CH<sub>4</sub> in FWI<sub>pH</sub>

Tramite la correzione del pH in questo batch la produzione di H<sub>2</sub> si arresta dopo circa 63 h dall'avvio della prova.

Per quanto riguarda OF, è possibile concludere che i pretrattamenti non sono stati efficaci con produzioni massime di 15 ml di H<sub>2</sub> per OFI<sub>pH</sub>.

La presenza dell'inoculo scottato in OF (OFI<sub>t</sub>) non ha avuto gli effetti sperati, infatti a causa dell'elevata capacità tampone del materiale il pH è risalito in campo alcalino consentendo lo sviluppo dei metanigeni. Dopo 34 giorni si è ottenuta una produzione di 565,05 Nml di metano. Lo stesso discorso può essere fatto per OFI<sub>pH</sub>, dove nonostante la correzione del parametro, il pH tende ad attestarsi tra valori compresi tra 6,5 e 7, non consentendo la produzione di H<sub>2</sub>, ma quella di CH<sub>4</sub> (1136,72 Nml). Per entrambi questi batch, a parte una piccolissima produzione percentuale di H<sub>2</sub> (attorno al 15% solo per OFI<sub>pH</sub>), la percentuale riguardante il metano si attesta attorno ai valori già in precedenza riscontrati nel trattamento in condizioni umide (80%) (Tabella 7.13).

pH

Da queste prove appare evidente che questo parametro regola l'andamento qualitativo del biogas prodotto. Come già precedentemente descritto, il pretrattamento termico dell'inoculo e la correzione del pH negli istanti iniziali di avviamento della prova non provocano cambiamenti nella composizione del biogas, che risulta ancora composto da metano; si nota infatti dalla Figura 7.27 che a parte diminuzioni locali (avvenute per effetto dell'aggiunta dell'HCl) il pH resta compreso tra 7 e 8 sia in OFI<sub>pH</sub> che in OFI<sub>t</sub> (Figura 7.27). Per quanto riguarda i batch con FW, la correzione di pH è stata efficace: dopo le prime ore in cui il parametro è sceso verso i valori naturali del materiale, dopo le 200h esso è risalito entro valori compresi tra 7 e 8,5 (Figura 7.28) dando avvio alla fase metanigena.

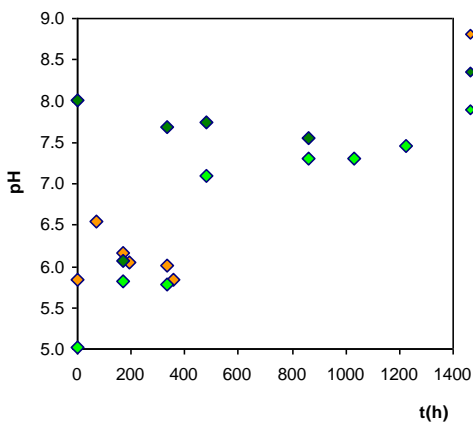


Figura 7.27 Profilo temporale del pH nei batch finalizzati alla produzione di H<sub>2</sub>

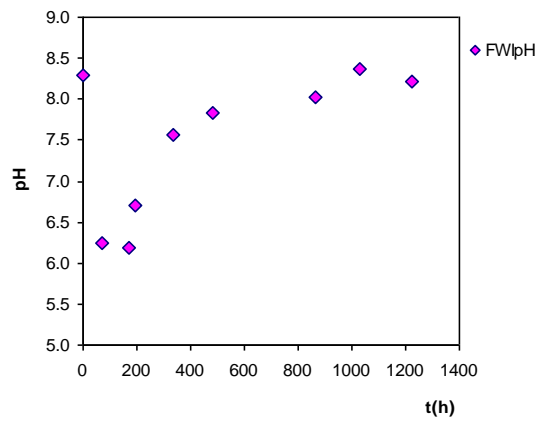
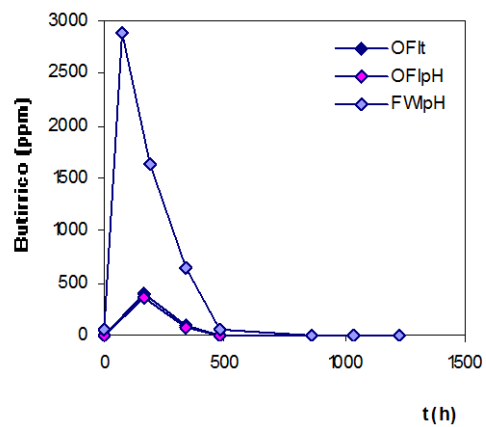
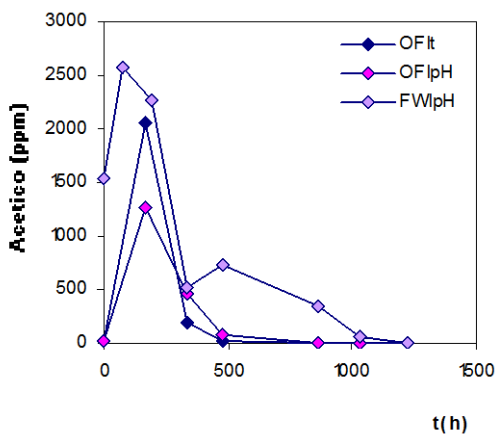


Figura 7.28 Profilo temporale del pH in FWI<sub>pH</sub>

Produzione di acidi grassi

Per il batch FWI<sub>pH</sub>, l'andamento delle concentrazioni rilevate per i VFA (Figura 7.29) assume un trend del tutto simile a quello dei batch col materiale OF.



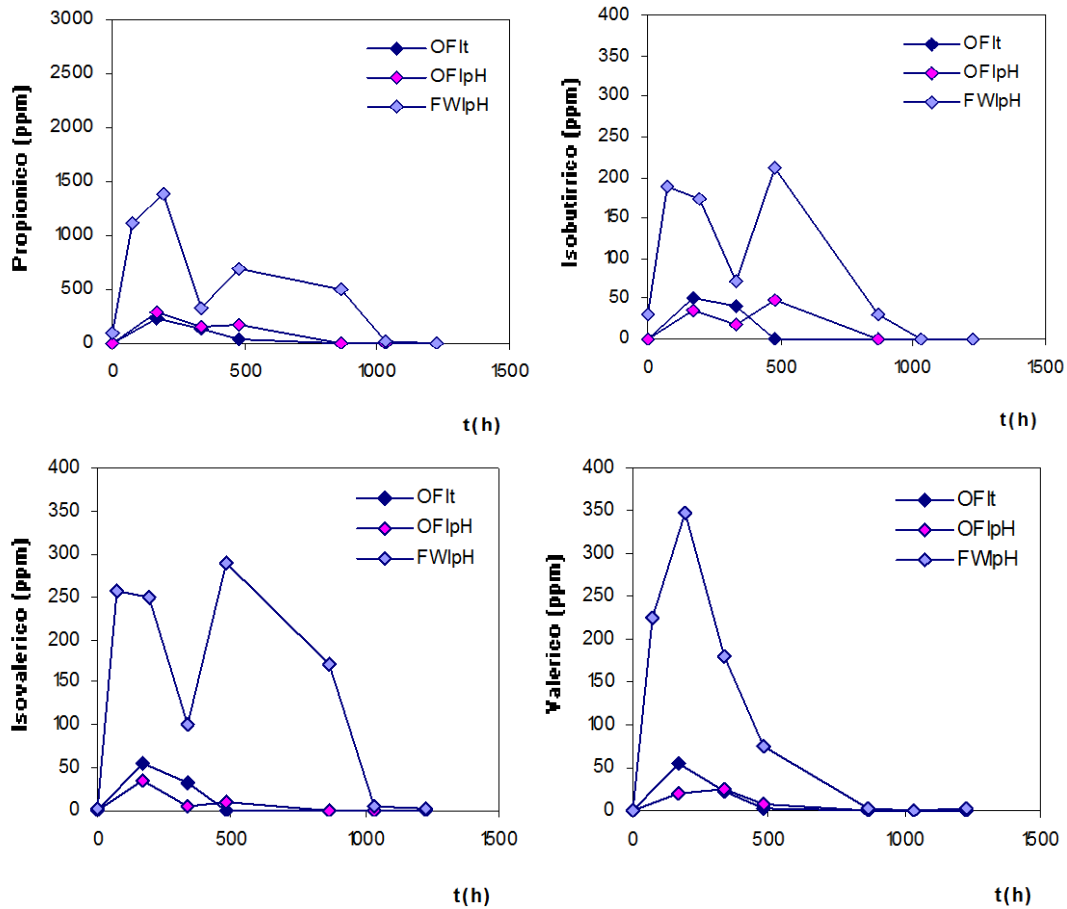


Figura 7.29 Profilo temporale dei VFA in OFI<sub>t</sub>, OFI<sub>pH</sub>, FWI<sub>pH</sub>

Si è osservato infatti un consumo complessivo degli acidi prodotti a partire dall'avvio della produzione di CH<sub>4</sub>. Nella Figura 7.29 sono mostrati gli andamenti temporali degli acidi grassi per il batch FWI<sub>pH</sub> e i batch con OF finalizzati alla produzione di H<sub>2</sub>. Si nota che, essendo i batch con OF entrati in fase metanigena, gli andamenti degli acidi nel tempo sono simili a quelli di FW. Tuttavia, le produzioni massime degli stessi in questo batch sono state complessivamente maggiori, dando luogo ad una maggiore produzione di metano.

Per il batch FWI<sub>t</sub> si è osservata una fermentazione di tipo misto, con prevalenza di acetico, butirrico e propionico (Figura 7.30). Proprio l'incremento della concentrazione di quest'ultimo (produzione massima pari a circa 1200 mg/kg) potrebbe aver contribuito all'interruzione della produzione di idrogeno: è noto infatti che la produzione di idrogeno è associata a elevate concentrazioni di acetico e più basse di butirrico, propionico ed etanolo (Venkata Mohan *et al.*, 2008). Concentrazioni di un ordine di grandezza inferiore sono state rilevate per l'isovalerico, l'isobutirrico e il valerico (entro i 200 mg/kg)

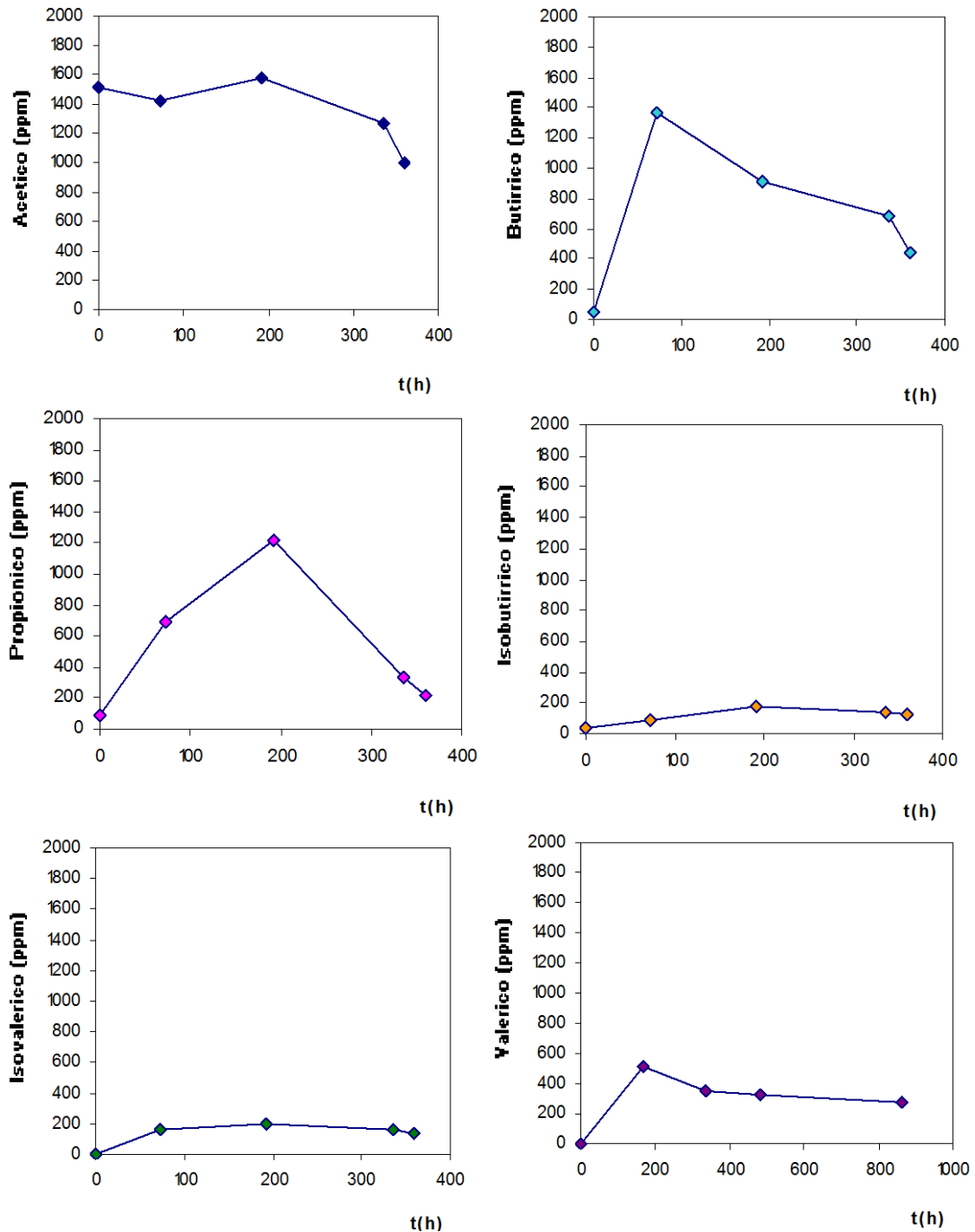


Figura 7.30 Profilo temporale dei VFA in FWI<sub>t</sub>

### 7.2.5 Confronti

In questo paragrafo verranno confrontati i risultati delle diverse prove, in termini di produzione di metano e idrogeno.

Innanzitutto è possibile osservare che entrambi i materiali hanno prodotto biogas con o senza la presenza dell'inoculo. Tuttavia, mentre il materiale FW produce naturalmente idrogeno e il metano può essere ottenuto solo correggendo il pH del reattore, il materiale OF ha prodotto solo metano, poiché nessun trattamento



e/o condizione ambientale ha avuto un effetto significativo sull'incremento della produzione di H<sub>2</sub>.

Relativamente al materiale FW si può osservare quanto segue:

- le migliori condizioni di digestione per il materiale FW per la produzione di H<sub>2</sub> appaiono quelle umide ed in presenza dell'inoculo scottato (111 Nml/gTOC<sub>0</sub>), mentre la digestione in condizioni secche e semiseche appaiono inappropriate per questo materiale, per via dell'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico;
- nel sistema l'inoculo ha avuto l'effetto di accelerare la produzione di H<sub>2</sub> (con il trattamento termico risulta ben evidente-Figura 7.31); in FWI<sub>w</sub> infatti la fase di produzione esponenziale è iniziata dopo circa 20 h dall'avviamento della prova ed è terminata attorno alle 63 h (in FW<sub>w</sub> la fase esponenziale inizia attorno le 50 h e termina verso le 156 h). In Figura 7.32 è rappresentata la produzione cumulata normalizzata di H<sub>2</sub> per tutte le prove condotte;

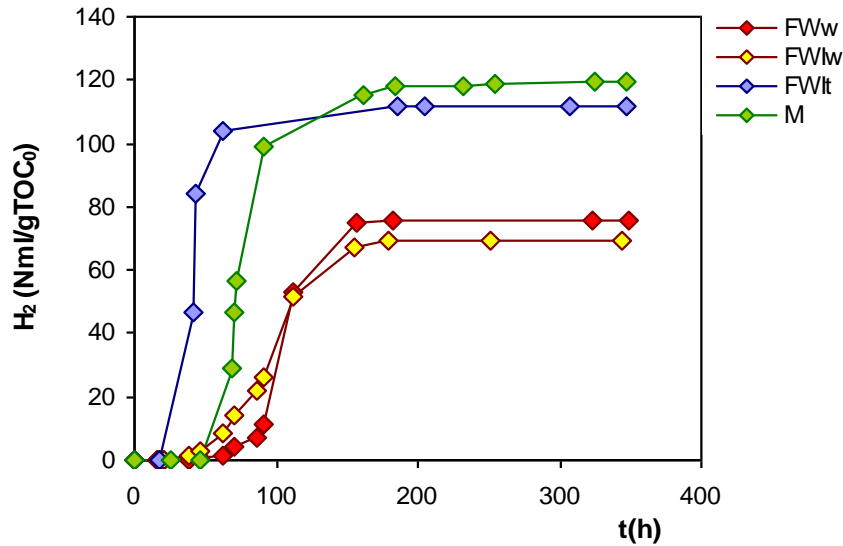


Figura 7.31 Profilo temporale della produzione normalizzata di H<sub>2</sub> nelle prove in cui è stata rilevata produzione significativa del gas

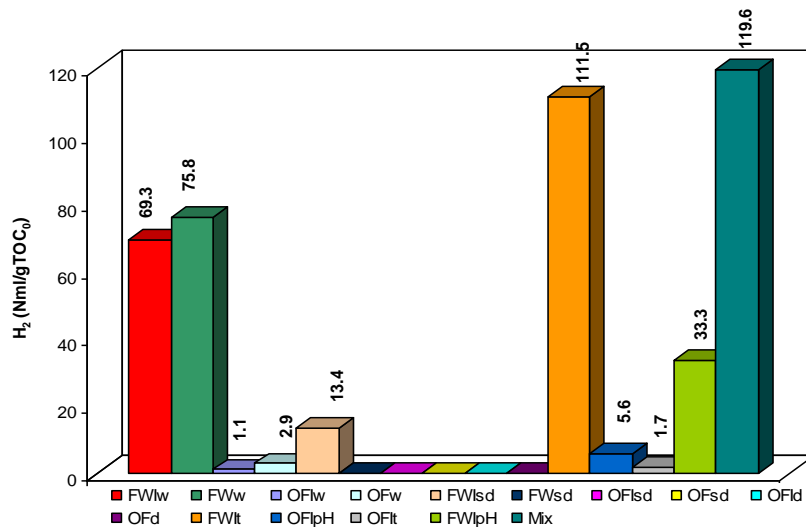


Figura 7.32 Produzione normalizzata cumulata di H<sub>2</sub> in tutte le prove batch realizzate

- le percentuali massime di idrogeno (Figura 7.33) ottenute dai batch col materiale FW sono dell'ordine del 40%, tuttavia il batch Mix, FWI<sub>t</sub> e FWI<sub>pH</sub> mostrano percentuali attorno al 50-60% e nonostante la correzione del pH, nella fase iniziale della prova il materiale tende naturalmente a produrre idrogeno;

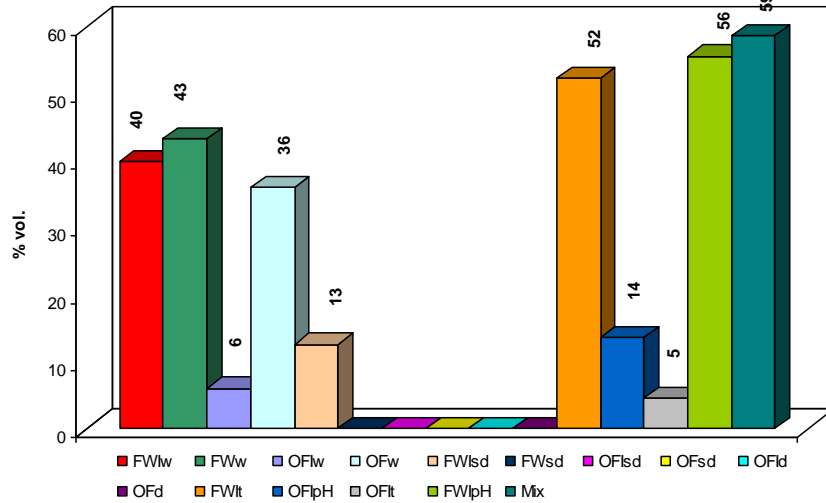


Figura 7.33 Produzione percentuale massima di H<sub>2</sub> nelle diverse prove realizzate

- il pH naturale dei batch con il materiale FW oscilla attorno ai valori di 5,3-6,5 ed è ottimale per la produzione di idrogeno (Figura 7.34), ma non per quella di metano.

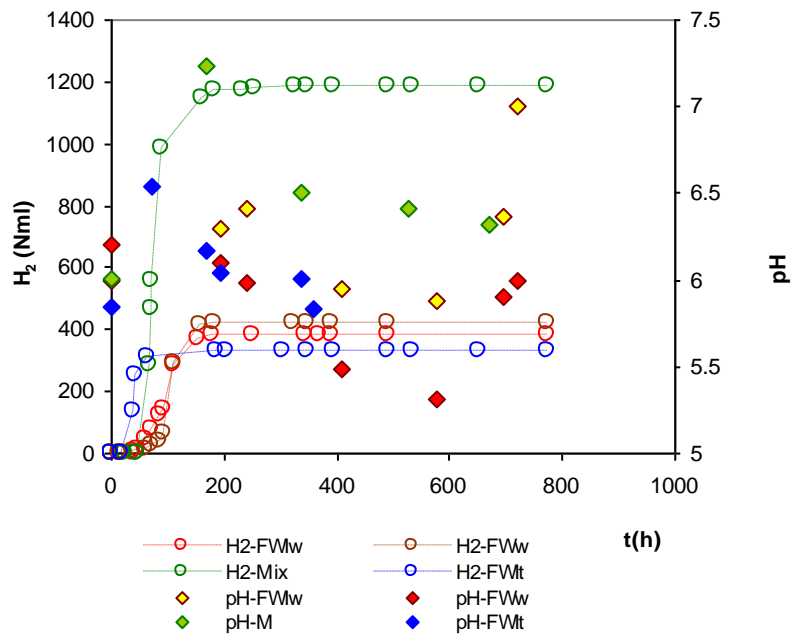
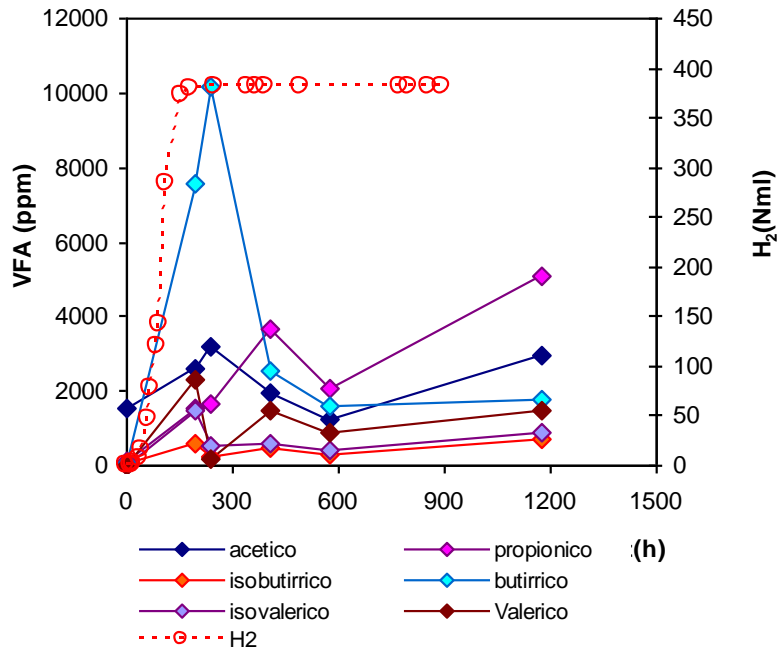


Figura 7.34 Profilo temporale del pH e della produzione di H<sub>2</sub> nelle prove con substrato FW

I principali prodotti della fermentazione a cui è associata la produzione di idrogeno sono risultati principalmente l'acetico e il butirrico. In Figura 7.35, è riportato a titolo esemplificativo la produzione dei VFA relativa ad  $FWI_w$ .



b)

Figura 7.35 Profilo temporale della produzione degli acidi grassi e della produzione di  $H_2$  nel batch  $FWI_w$

Solo tramite la correzione del pH (batch  $FWI_{pH}$ ) attorno a valori basici la fase metanigena ha preso avvio, con una concentrazione di  $CH_4$  pari a 1199,03 Nml/g $TOC_0$  e una percentuale massima di  $CH_4$  dell'87% (Figura 7.36 e Figura 7.37), superiore a quella di ogni altra prova con il materiale OF. In Figura 7.36 è riportato il confronto tra il profilo temporale della produzione di  $CH_4$  in  $FWI_{pH}$  e il batch omologo col materiale OF.

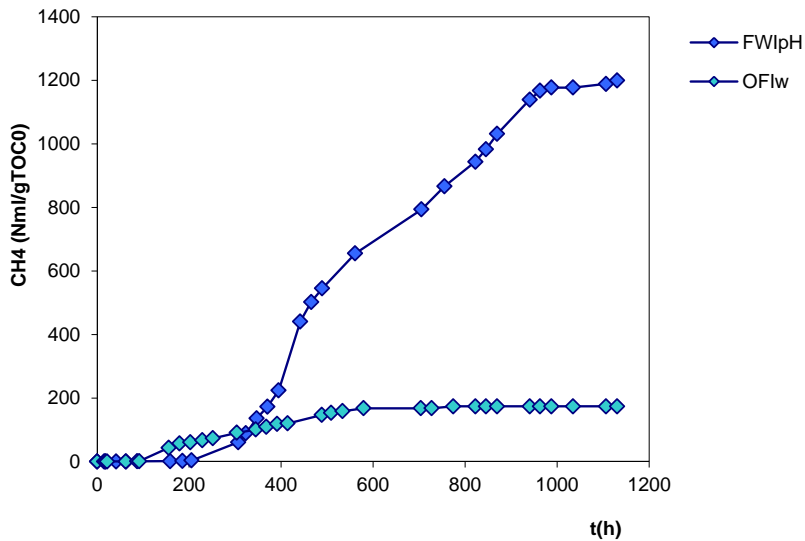


Figura 7.36 Profilo temporale della produzione normalizzata di  $CH_4$  in  $FWI_{pH}$  ed  $OFI_{pH}$

In tutte le altre prove relative ad FW le percentuali e produzioni di CH<sub>4</sub> risultano nulle o prossime allo zero.

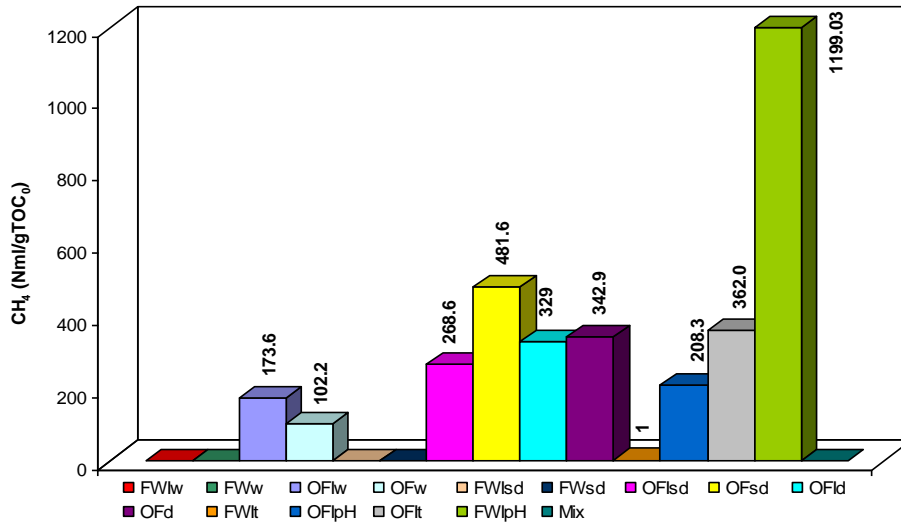


Figura 7.37 Produzione normalizzata cumulata di CH<sub>4</sub> in tutte le prove realizzate

Relativamente al materiale OF si può invece osservare quanto segue:

- a causa del suo pH naturale e della sua elevata capacità tampone, nei batch con il materiale OF il pH rimane sempre in un range idoneo per lo sviluppo dei metanigeni (compreso tra 6,5 e valori anche prossimi ad 8-Figura 7.38) con produzione di metano abbondante e produzione di idrogeno inferiore ai 10 Nml/gTOC<sub>0</sub>.

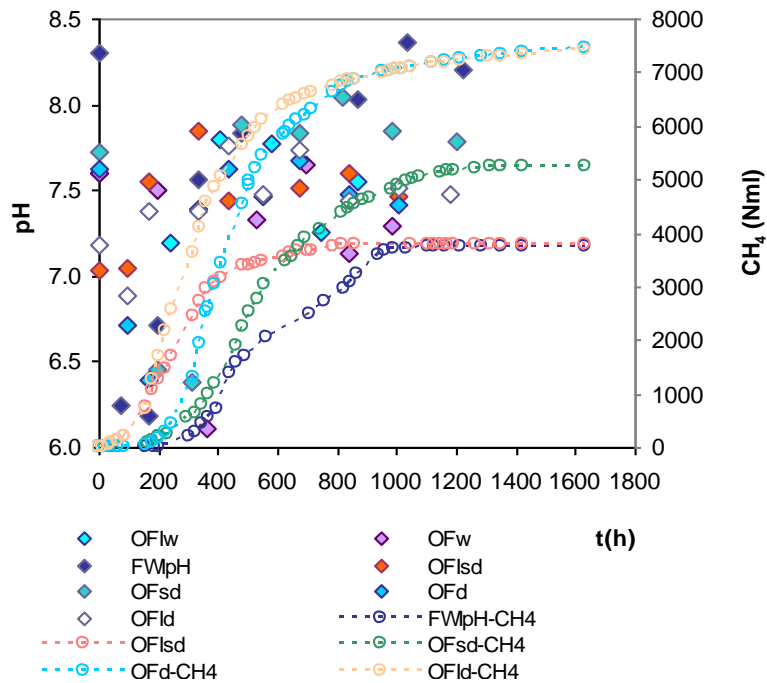


Figura 7.38 Profilo temporale del pH e della produzione di CH<sub>4</sub> nelle prove con substrato OF

Infatti, le percentuali riguardanti OF sono del tutto irrilevanti e comunque non significative, in quanto riferite ad una produzione trascurabile di biogas, come precedentemente illustrato in Figura 7.33. Appare evidente l'inefficacia della correzione del pH, il batch OFI<sub>pH</sub> ha raggiunto una produzione finale di CH<sub>4</sub> pari a 208,27 Nml/gTOC<sub>0</sub>, del tutto confrontabile con quelle ottenute senza alcun trattamento. Non ci sono significative differenze in relazione alle percentuali massime di metano raggiunte, comprese tutte tra il 70 e l' 80% (Figura 7.39);

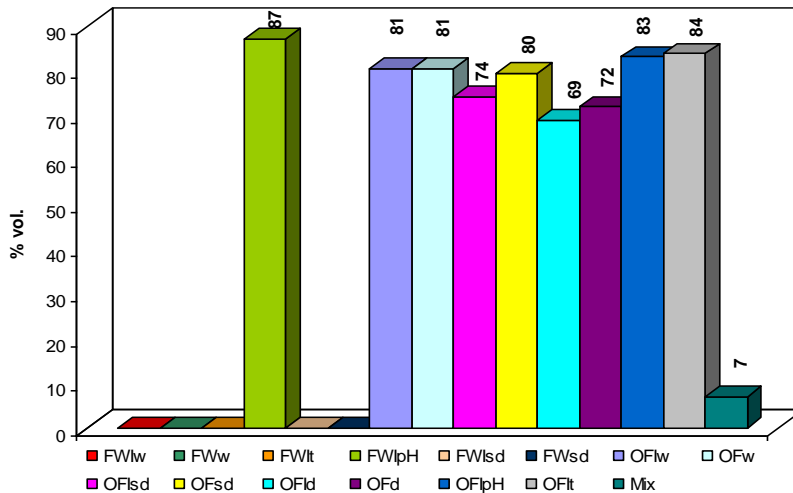


Figura 7.39 Produzione percentuale massima di CH<sub>4</sub> nelle diverse prove realizzate

- per quanto riguarda la produzione dei VFA è possibile osservare, a partire dall'avvio della fase metanigena un consumo complessivo degli acidi grassi prodotti nella precedente fase processo di produzione. A titolo di esempio è riportato l'andamento degli acidi grassi/CH<sub>4</sub> nella prova OFI<sub>d</sub> (Figura 7.40);

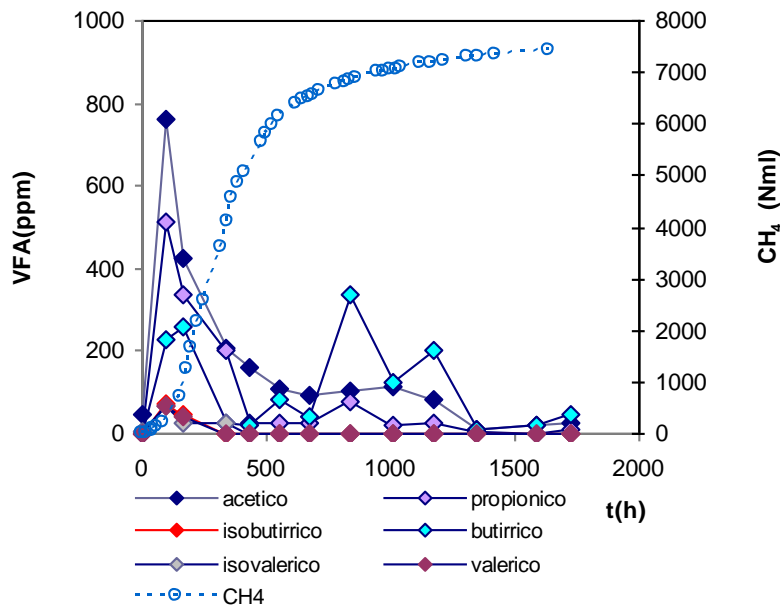


Figura 7.40 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di CH<sub>4</sub> nella prova OFI<sub>d</sub>

- le condizioni migliori per la produzione sono rappresentate da quelle semisecche e in assenza di inoculo ( $OF_{sd}$ ), dove si sono rilevati 481,57 Nml  $CH_4/gTOC_0$ . Del resto, anche nelle condizioni umide e secche la fase metanigena si è avviata in modo completo, infatti, in  $OFI_w$  e  $OF_w$  si sono avute produzioni pari rispettivamente a 173,65 e 102,20 Nml/ $gTOC_0$ , mentre per  $OFI_d$  e per  $OF_d$  la produzione di metano è risultata pari a 328,86 e 342,91 Nml/ $g TOC_0$  rispettivamente;
- il materiale OF non sembra risentire eccessivamente dell'effetto dell'aumento del carico organico, che per FW è causa dell'arresto della produzione di  $H_2$ ;
- per quanto riguarda l'effetto dell'inoculo, in tutte le condizioni si nota una minore durata della fase di acclimatazione dei microrganismi metanigeni.

I dati riguardanti la produzione di  $H_2$  sono stati interpolati con l'Equazione modificata di Gompertz. L'interpolazione è stata effettuata sui batch in cui la produzione del gas è risultata più consistente (cioè  $FWI_w$ ,  $FW_w$ ,  $FWI_t$ , Mix) e quindi il *fitting* di dati più numerosi risulta più significativo ( $R^2 > 0,99$ ). A titolo di esempio, si riporta in Figura 7.41 l'interpolazione relativa al batch  $FWI_w$ , mentre in Tabella 7.14 sono riportati i parametri dell'Equazione di Gompertz ottenuti per tutti i batch considerati.

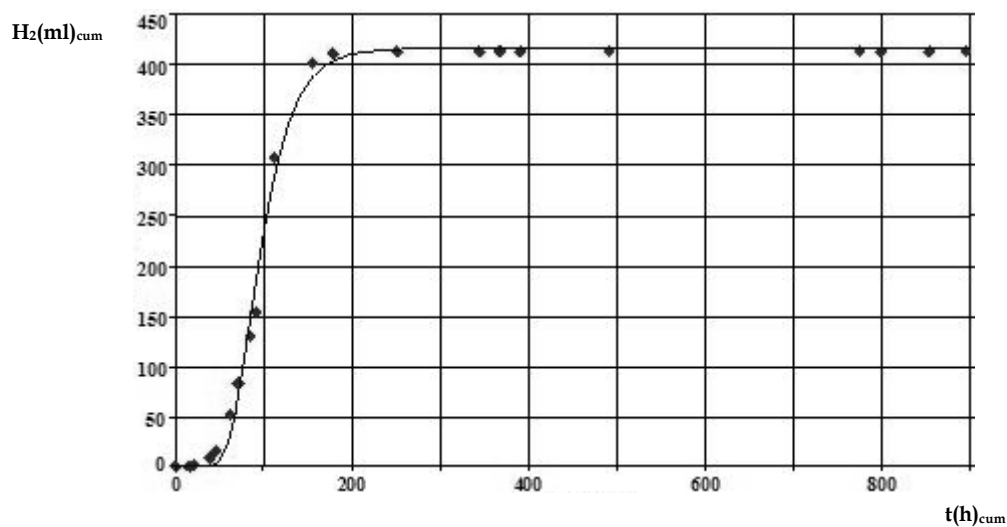


Figura 7.41 Interpolazione dei dati di produzione cumulata di  $FWI_w$

Batch	Rm (ml/h)	$\lambda$ (h)	Ps (ml)
$FWI_w$	5,85	60,45	416,48
$FW_w$	12,66	85,66	455,49
$FWI_t$	54,92	38,38	327,83
Mix	42,90	59,01	1276,06

Tabella 7.14 Parametri ottenuti tramite il modello di Gompertz relativi alla produzione di  $H_2$  nelle prove in condizioni umide

Il lag time ( $\lambda$ ) è inferiore per i batch con il fango di inoculo rispetto a quello senza inoculo ( $FW_w$ ), a conferma del fatto che, come detto, l'inoculo non influisce molto sulla produzione totale finale di biogas, ma solo sul tempo di acclimatazione dei batteri idrogeno-produttori. Questo effetto è molto evidente nel batch  $FWI_t$ : lo shock termico sul fango di inoculo, che ha lo scopo di inibire la biomassa

metanigena, ha come conseguenza la diminuzione del tempo di acclimatazione dei batteri idrogeno-produttori di circa 20 ore rispetto agli altri batch.

Il batch Mix ha tempi di acclimatazione del tutto analoghi ad  $FWI_w$ , anche se in esso non è presente l'inoculo, ma ha un *rate* di produzione nettamente più elevato, con produzione assoluta maggiore di  $FWI_w$  come ricavato anche dalle produzioni non normalizzate ottenute sperimentalmente. I *rate* ottenuti per Mix sono del tutto confrontabili con quelli ottenibili nel caso di pretrattamento termico dell'inoculo.

Per quanto riguarda  $OFI_t$  e  $OFI_{pH}$ , il *lag time* è piuttosto breve e pari a poche ore dall'inizio delle prove; tuttavia il volume massimo cumulato di gas ottenuto è molto basso e non ha consentito di eseguire un *fitting* significativo dei dati mediante l'equazione di Gompertz.

Per le altre prove non riportate in tabella non è stata valutata l'interpolazione dei dati di produzione cumulata di  $H_2$  mediante l'equazione di Gompertz, dal momento che si è riscontrata una produzione molto bassa o trascurabile del gas.

### 7.3 PROVE IN BATCH CON DROGAGGIO DI FERRO SUL MATERIALE FW

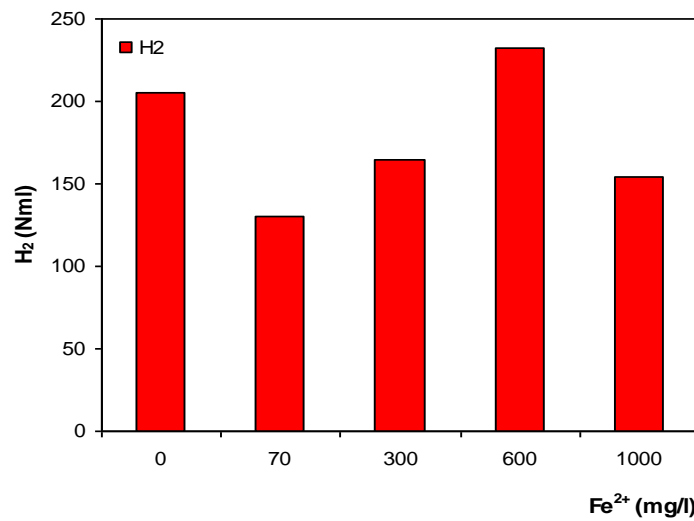
Di seguito verranno riportati i risultati delle prove in batch eseguite con drogaggio di ferro. Le prove hanno avuto durata settimanale, in quanto mirate alla sola produzione di  $H_2$ . Come già detto precedentemente, le prove inizialmente sono state condotte in reattori sprovvisti di agitazione; tuttavia a causa di problemi legati alla mancanza di omogeneizzazione nel sistema, con conseguenti problemi nel processo di produzione, sono state in seguito realizzate in reattori provvisti di agitazione.

Oltre al monitoraggio della composizione del biogas ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ), degli acidi grassi e del pH monitorati nel corso del tempo, sono stati valutati i solidi totali, i solidi volatili e il contenuto di carbonio organico totale all'inizio e alla fine del processo di digestione.

La produzione cumulata di biogas analizzata per ogni sistema è stata successivamente normalizzata rispetto al valore del carbonio organico totale iniziale nel batch ( $TOC_0$  espresso in g), per poter confrontare i risultati di tutte le prove.

#### 7.3.1 Prove in reattore non miscelato

Le prove realizzate senza agitazione hanno avuto le seguenti concentrazioni: 0, 70, 300, 600, 1000 mg/l. In Figura 7.42 è riportata la massima produzione di  $H_2$  ottenuta nei diversi batch.



**Figura 7.42 Produzioni cumulate massime di H<sub>2</sub> nelle prove realizzate**

Da studi di letteratura condotti su glucosio (Wang e Wan, 2008) è stato rilevato un effetto stimolante la produzione di H<sub>2</sub> per concentrazioni comprese tra 300 e 600 mg/l di Fe<sup>2+</sup> e una diminuzione del processo produttivo per concentrazioni superiori ai 1000 mg/l.

Tuttavia, come si può notare dal grafico in Figura 7.43, la produzione ottenuta è stata simile per tutte le prove analizzate.

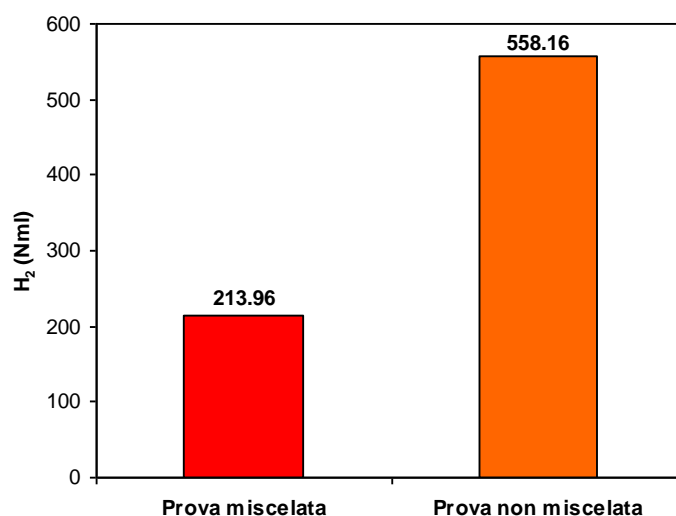


**Figura 7.43 Stratificazione all'interno del batch**

Parallelamente al processo produttivo si è osservata all'interno dei reattori una separazione di fasi legata ad una scarsa omogeneizzazione all'interno del batch così che il ferro, presente in fase liquida, non è venuto completamente a contatto con il substrato di crescita presente in fase solida.

Non potendo in questo modo valutare gli effetti reali del ferro sul processo fermentativo, è stata realizzata una prova con concentrazione pari a 600 mg/l di Fe<sup>2+</sup> analoga alla precedente tenuta in agitazione mediante agitatore magnetico, per verificare che il problema fosse legato alla mancanza di miscelazione del batch. I risultati sono riportati in Figura 7.44.





**Figura 7.44** Confronto tra le prove con e senza agitazione con concentrazione di Fe<sup>2+</sup> pari a 600 mg/l

Come si può notare dal grafico la produzione di idrogeno per il batch tenuto in agitazione è raddoppiata rispetto a quello senza agitazione, dimostrando la necessità di ripetere le prove in reattore miscelato e l'importanza di un sistema di omogeneizzazione al fine di valutare correttamente la produttività del rifiuto e l'effetto esercitato dal ferro sul metabolismo batterico.

### 7.3.2 Prove in reattore miscelato

In questo paragrafo sono riportati i risultati relativi alle prove con il drogaggio di ferro realizzate nei reattori provvisti di agitazione meccanica.

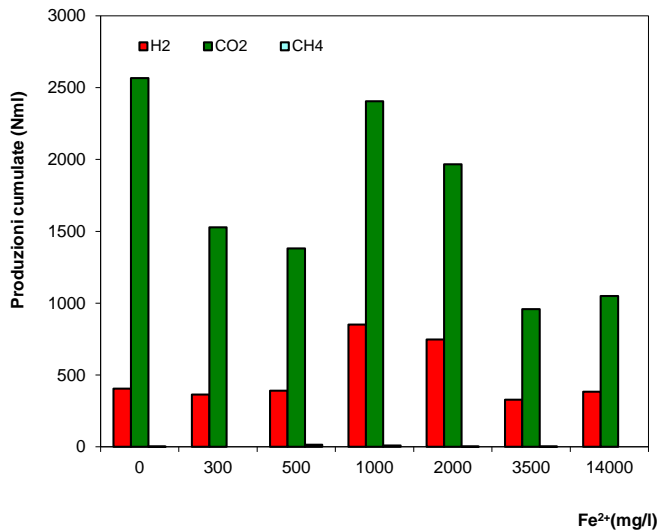
#### Produzione di biogas

Nella Tabella 7.15 sono riportati i parametri relativi alle condizioni iniziali dei batch in condizioni umide. Il TOC verrà preso in esame più in dettaglio nel paragrafo riguardante i bilanci del carbonio (par. 7.10)

Nella Figura 7.45 sono indicate le produzioni cumulative di idrogeno, metano e anidride carbonica espresse in Nml, affiancate dalla Tabella 7.16, in cui sono mostrate le massime percentuali di idrogeno in volume raggiunte.

Prova	pH <sub>0</sub>	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
Fe <sup>2+</sup> =0 mg/l	5,49	86,51	93,22	14,99
Fe <sup>2+</sup> =300 mg/l	5,09	81,27	92,36	13,08
Fe <sup>2+</sup> =500 mg/l	5,44	75,27	93,09	13,95
Fe <sup>2+</sup> =1000 mg/l	5,65	74,45	93,42	14,97
Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/l	5,21	74,47	93,23	13,22
Fe <sup>2+</sup> = 3500 mg/l	5,10	71,7	92,41	12,45
Fe <sup>2+</sup> = 14000 mg/l	4,83	59,86	89,42	14,64

**Tabella 7.15** Dati iniziali dei batch a diverse concentrazioni di ferro



Prova	H <sub>2</sub> (%)
Fe <sup>2+</sup> =0 mg/l	33
Fe <sup>2+</sup> =300 mg/l	30
Fe <sup>2+</sup> =500 mg/l	29
Fe <sup>2+</sup> =1000 mg/l	36
Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/l	34
Fe <sup>2+</sup> = 3500 mg/l	38
Fe <sup>2+</sup> = 14000 mg/l	37

**Tabella 7.16 Percentuali in volume massime di idrogeno**

**Figura 7.45 Produzioni cumulate e di gas nelle prove a diversa concentrazione di ferro**

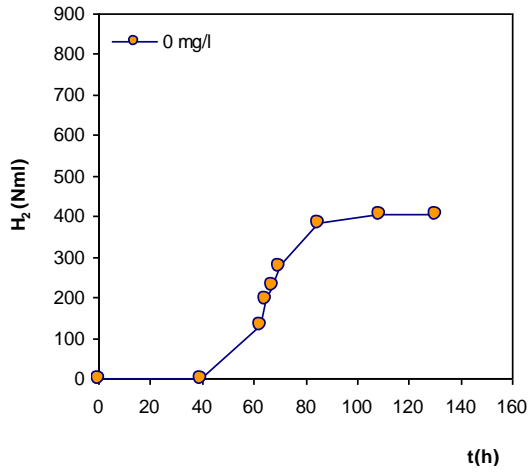
Come si nota dalla Figura 7.45 le percentuali di idrogeno massime raggiunte risultano simili nelle diverse prove realizzate e oscillano tra il 30 e il 38 %.

Differenti appaiono invece le produzioni cumulate di idrogeno massime raggiunte. Per le concentrazioni di ferro pari a 300 e 500 mg/l la produzione cumulata di H<sub>2</sub> raggiunta non sembra essere influenzata dalla presenza del metallo; infatti, quest'ultima appare dello stesso ordine di grandezza per entrambi i batch (363,7 e 389,8 Nml, rispettivamente) e poco differente da quella ottenuta dal test di controllo (403,92 Nml). Le produzioni più elevate, pari a 850,8 e 746,8 Nml sono state rilevate nei batch in cui la concentrazione di Fe<sup>2+</sup> è pari a 1000 e 2000 mg/l, rispettivamente, mentre concentrazioni più elevate di ferro (i.e. 3500 e 14000 mg/l) non sembrano contribuire positivamente alla produzione di idrogeno che risulta paragonabile a quella raggiunta dal test di controllo e dai batch con le concentrazioni più basse del metallo.

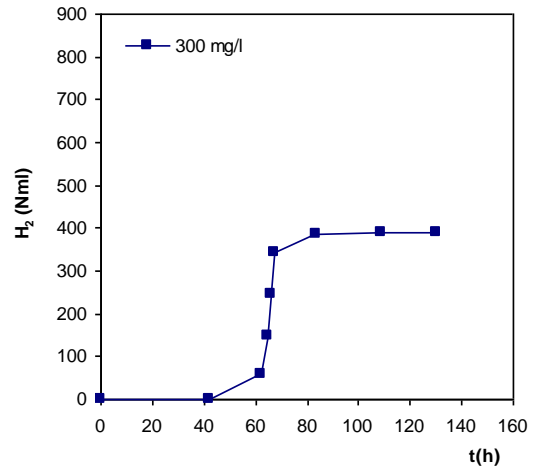
Nella Figura 7.46 sono riportate le produzioni cumulate di idrogeno nel tempo per le prove a diversa concentrazione di ferro realizzate.

Osservando l'evoluzione temporale della produzione di idrogeno nelle diverse prove si può notare tuttavia che l'intervallo di tempo tra l'avvio della prova e l'inizio della crescita esponenziale degli idrogeno-produttori, nel batch a 500 mg/l appare (Figura 7.46 c) inferiore rispetto alle prove 0 e 300 mg/l (circa 40 h- Figura 7.46 a-b).

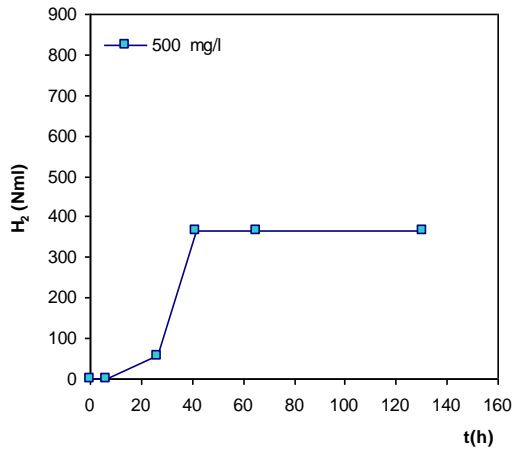
Ciò potrebbe essere dovuto ad un possibile effetto stimolante esercitato dalla crescente concentrazione di ferro. Un tempo di acclimatazione di circa 15 e 23 h è stato osservato nei batch a concentrazione di ferro pari a 1000 e 2000 mg/l (Figura 7.46 d-e), in cui come già detto sono state osservate le produzioni più elevate. L'avvio della produzione nei batch a concentrazione di ferro più elevata è avvenuto invece attorno alle 40 ore, analogamente ai batch a 0 e 300 mg/l (Figura 7.46 f-g).



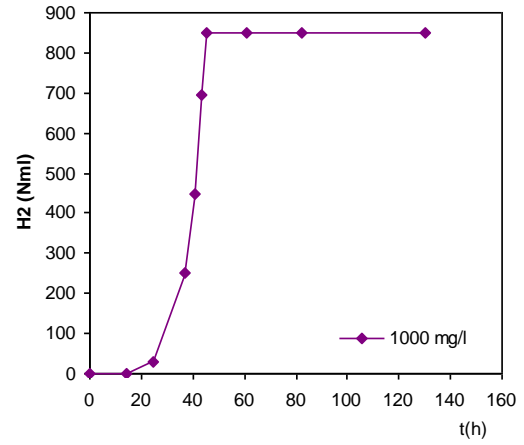
a)



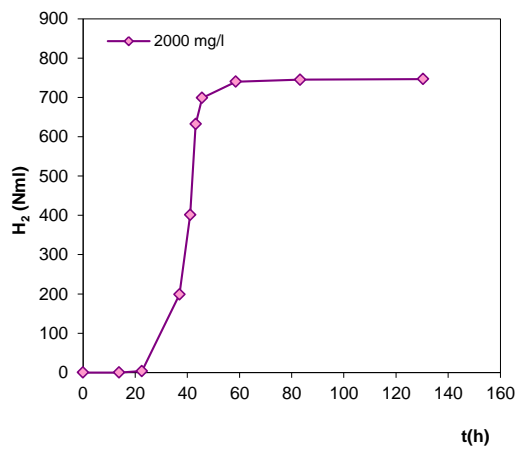
b)



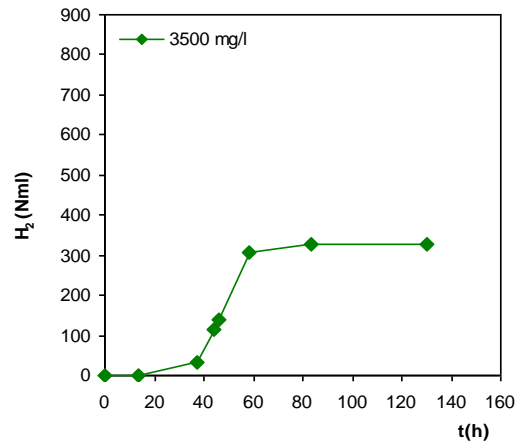
c)



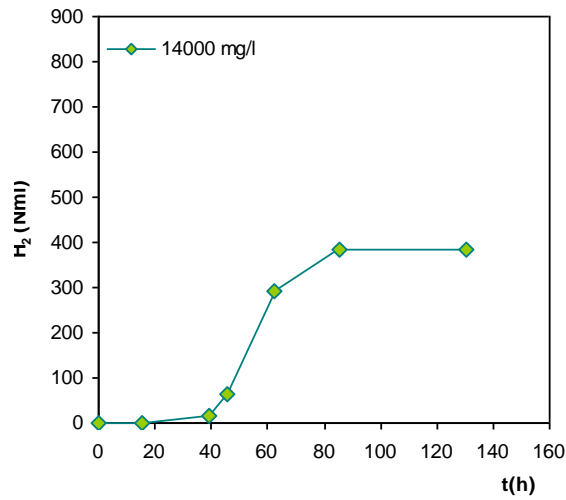
d)



e)



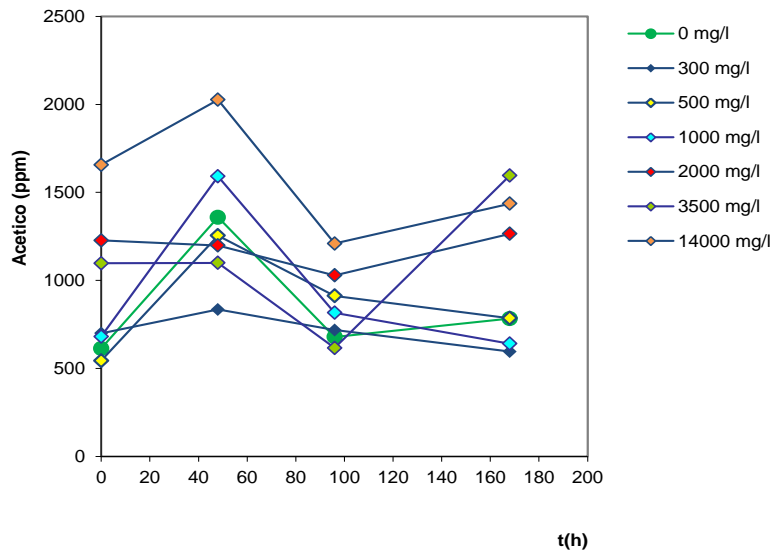
f)



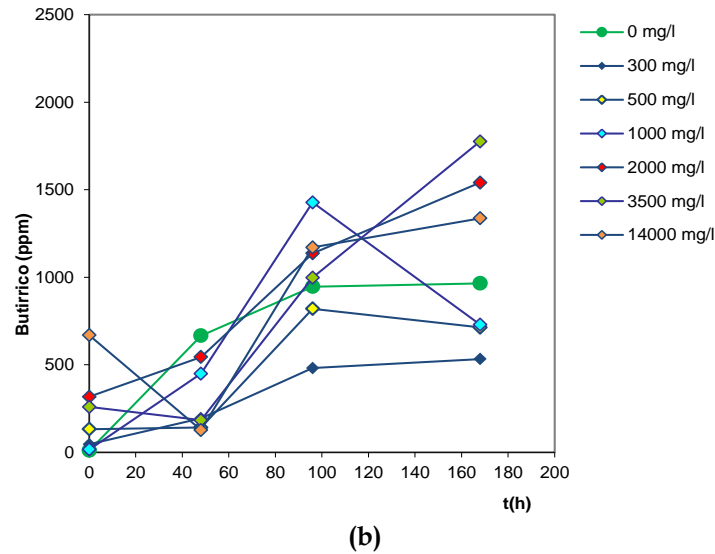
g)  
**Figura 7.46** Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nel batch test di controllo (a); Fe<sup>2+</sup>=300 mg/l (b); Fe<sup>2+</sup>=500 mg/l (c); Fe<sup>2+</sup>=1000 mg/l (d); Fe<sup>2+</sup>=2000 mg/l (e); Fe<sup>2+</sup>=3500 mg/l (f); Fe<sup>2+</sup>=14000 mg/l (g)

Produzione di acidi grassi e pH

Come dimostrato dai risultati ottenuti da altri studi sperimentali sugli effetti di Fe<sup>2+</sup> sulla produzione di H<sub>2</sub> da glucosio e saccarosio (Wang e Wan, 2008; Lee *et al.*, 2001), i principali metaboliti solubili rilevati sono stati acido acetico e butirrico, con una minor produzione di acido propionico (Figura 7.47 a-b). L'idrogeno potrebbe essere prodotto a seguito del loro consumo (fermentazione acetico-butirrica).



(a)



**Figura 7.47** Profilo temporale della produzione di acetico (a) e butirrico (b) nei batch a diversa concentrazione di ferro

Le produzioni di acido acetico si attestano attorno a valori compresi tra 550-1600 ppm per tutti i batch; analogo discorso vale per il butirrico, anche se le produzioni iniziali risultano inferiori. Solo per il batch con la più alta concentrazione di ferro la produzione di acetato ha raggiunto un valore pari a circa 2000 ppm. Nel batch a 1000 e 2000 mg/l in particolare è possibile osservare una produzione molto simile di acetico, mentre per quanto riguarda il butirrico è possibile notare un trend crescente nella prova a 2000 mg/l.

Wang e Wan (2008) nel loro recente studio sulla produzione fermentativa di  $H_2$  hanno sottolineato che la diminuzione della produzione del gas può essere legata ad un incremento di acido propionico all'interno del digestato. In effetti, il tasso di conversione dell'acido propionico in acido acetico e idrogeno è molto basso; ciò può provocare l'accumulo dell'acido all'interno del sistema, reprimendo l'attività dei batteri idrogeno-produttori e quindi la quantità di idrogeno. Le produzioni dell'acido propionico (Figura 7.48) sono molto più basse di quelle degli acidi precedentemente descritti in tutte le prove (sempre comprese entro i 700 ppm), con valori minimi rilevati nei batch con 1000 e 2000 mg/l di ferro (inferiori a 300 e 550 ppm, rispettivamente), i quali hanno mostrato la più alta produzione di  $H_2$ .

Le produzioni di acido isovalerico e acido isobutirrico (Figura 7.49) risultano per tutte le prove sempre inferiori ai 200 ppm.

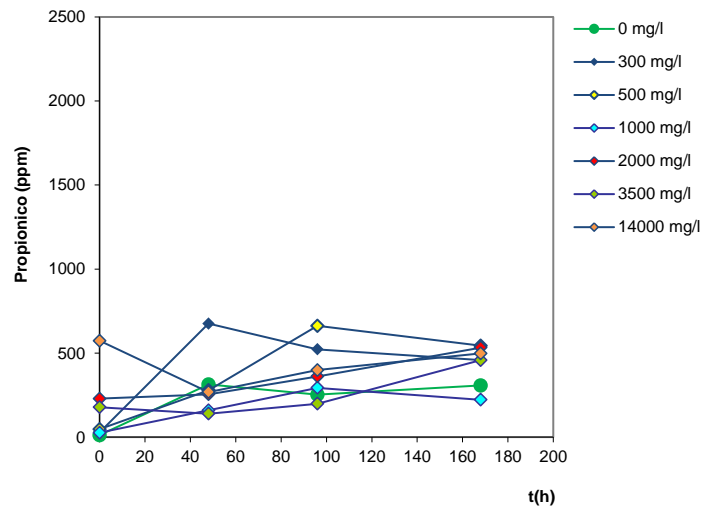
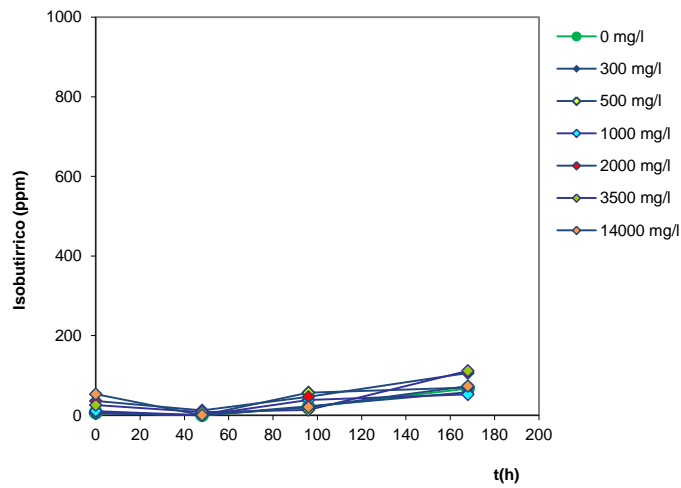
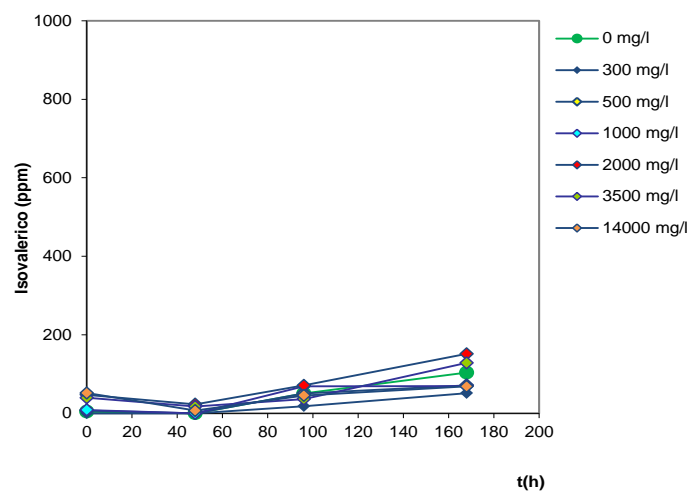


Figura 7.48 Profilo temporale della produzione di acido propionico nei batch a diversa concentrazione di ferro



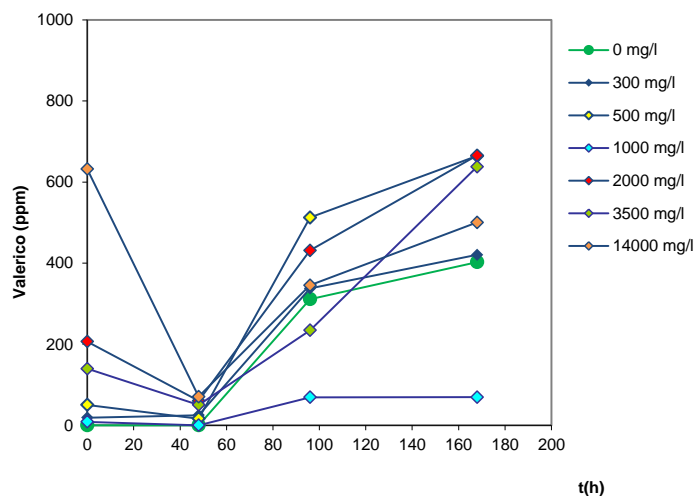
(b)



(a)

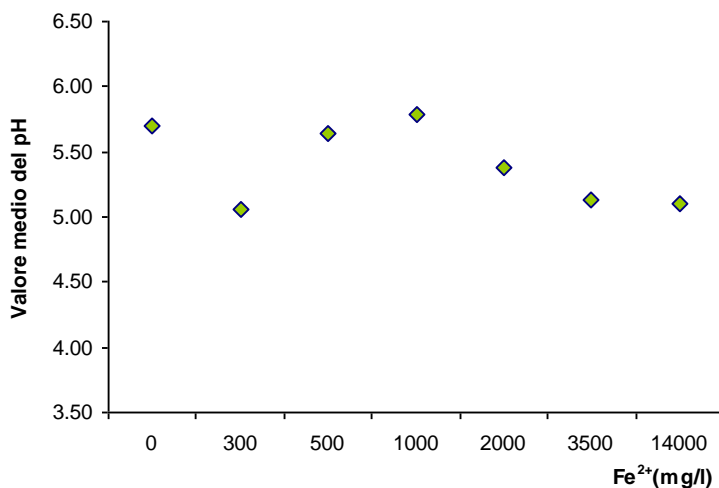
Figura 7.49 Profilo temporale della produzione degli acidi isobutirrico (a) e isovalerico (b) nei batch a diversa concentrazione di ferro

E' stata rilevata invece una produzione di valerico poco al di sotto dei 700 ppm nelle prove a maggiore concentrazione di ferro e nella prova a 2000 mg/l al termine della fase di maggiore produzione di H<sub>2</sub>, come mostrato in Figura 7.50.



**Figura 7.50 Profilo temporale della produzione dell'acido valerico nei batch a diversa concentrazione di ferro**

Per quanto riguarda il pH, tale parametro è risultato praticamente indipendente dalla concentrazione di ferro presente all'interno dei batch: oscilla sempre tra valori prossimi a 5 e 6 in tutti i reattori. Solo alcuni valori del parametro relativamente alle prove a 3500 e 14000 mg/l risultano inizialmente leggermente inferiori a 5. In Figura 7.51 è riportato il valore medio del pH in funzione del tempo nelle diverse prove.



**Figura 7.51 pH medio registrato nelle prove in funzione della concentrazione di ferro**

#### Calcolo del bilancio del ferro

Si riportano nella Figura 7.52 le concentrazioni del ferro (in mg/kg) ottenute sui campioni corrispondenti al momento di avvio (t<sub>0</sub>) e alla fine del processo di digestione (t<sub>f</sub>) per effettuare il bilancio del ferro relativamente a tutte le prove batch realizzate (tutti i valori sono riferiti al peso umido).

L'analisi effettuata allo spettrofotometro ad assorbimento atomico ha evidenziato che, come previsto, la concentrazione di ferro presente inizialmente nel batch si ritrova inalterata al termine del processo di digestione. Il metallo, infatti, sia esso inglobato nella biomassa, adsorbito o in soluzione, dopo attacco acido sul materiale, è stato completamente portato in soluzione e rilevato alla lettura analitica dello strumento.

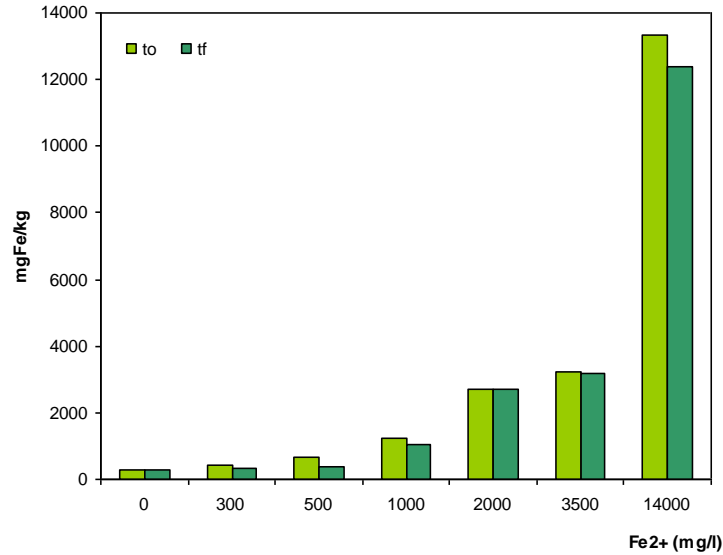


Figura 7.52 Bilancio del ferro

### 7.3.3 Confronti

Si riportano di seguito i grafici relativi al confronto delle prove batch effettuate relativamente alla produzione normalizzata di idrogeno rispetto al contenuto di carbonio iniziale nel batch (Figura 7.53 e Figura 7.54).

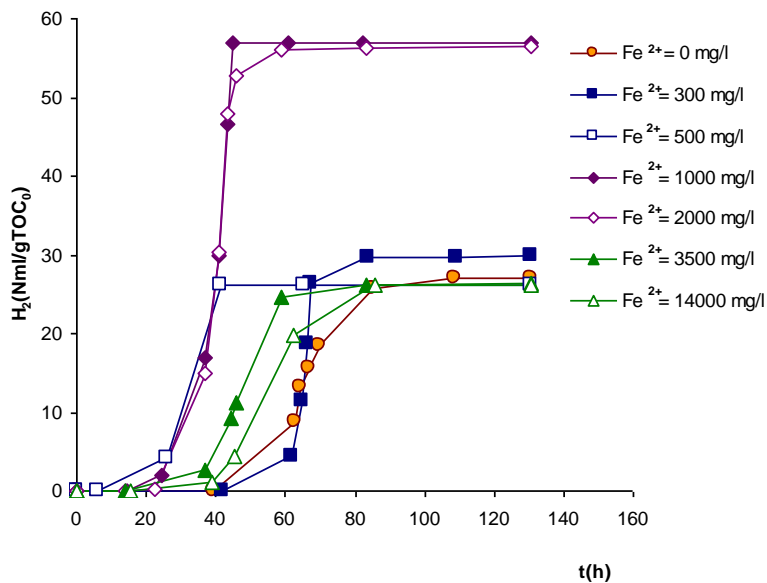
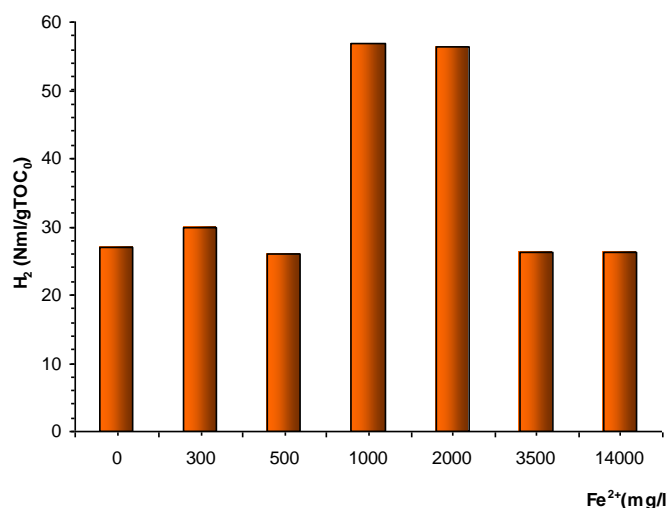


Figura 7.53 Produzione cumulativa normalizzata di H<sub>2</sub> nelle diverse prove con drogaggio di ferro



I risultati hanno mostrato che le rese di idrogeno nei reattori sono state dello stesso ordine di grandezza in corrispondenza delle più basse concentrazioni di ferro (0, 300 e 500 mg/l) pari a 26,94, 26,81 e 26,07 Nml/gTOC<sub>0</sub>, rispettivamente. Per i batch a concentrazione di Fe<sup>2+</sup> a 1000 e 2000 mg/l la produzione normalizzata ottenuta ha raggiunto valori pari a 56,85 e 56,48 Nml/gTOC<sub>0</sub> rispettivamente.



**Figura 7.54 Produzioni normalizzate finali raggiunte nelle prove a diversa concentrazione di ferro**

Per concentrazioni di ferro superiori a 2000 mg/l (pari a 3500 e 14000 mg/l), la resa di idrogeno si è assestata a valori simili a quelli raggiunti a più basse concentrazioni di ferro (circa 26 Nml/gTOC<sub>0</sub>). L'elaborazione tramite il modello di Gompertz ha permesso di ottenere le informazioni riportate in Tabella 7.17.

Prova	Ps (ml)	λ(h)	Rm (ml/h)	r <sup>2</sup>
Fe <sup>2+</sup> =0 mg/l	436,76	46,01	23,47	0,9717
Fe <sup>2+</sup> =300 mg/l	425,52	41,81	67,59	0,9863
Fe <sup>2+</sup> =500 mg/l	394,29	25,26	67,01	0,9999
Fe <sup>2+</sup> =1000 mg/l	938,50	14,39	94,18	0,9828
Fe <sup>2+</sup> = 2000 mg/l	816,81	22,85	85,52	0,9902
Fe <sup>2+</sup> = 3500 mg/l	360,19	37,81	19,44	0,9957
Fe <sup>2+</sup> = 14000 mg/l	419,33	41,48	16,58	0,9997

**Tabella 7.17 Parametri ottenuti tramite il modello di Gompertz relativi alle diverse prove effettuate**

E' possibile notare una diminuzione del tempo di acclimatazione per i microrganismi idrogeno-produttori (compreso tra le 14 e le 25 ore) per le prove che hanno mostrato la maggiore produzione del gas e per la prova con drogaggio pari a 500 mg/l.

Ciò potrebbe essere dovuto ad un possibile effetto stimolante esercitato dalla crescente concentrazione di ferro entro il valore di 2000 mg/l. L'avvio della produzione nei batch a concentrazione di ferro più elevata (oltre i 2000 mg/l) è avvenuto invece attorno alle 40 ore, analogamente ai batch a 0 e 300 mg/l. Per quanto riguarda il *rate* i valori più elevati sono stati ottenuti per le prove con drogaggio del metallo pari a 1000 e 2000 mg/l; nonostante infatti, anche le prove

a 300-500 mg/l abbiano tassi di produzione più elevati rispetto al bianco il cumulato finale raggiunge valori paragonabili a quello del test di controllo.

Il ferro sembra dunque stimolare la produzione di idrogeno entro un certo range di concentrazione. Il range compreso entro i 1000-2000 mg/l di Fe<sup>2+</sup> nello studio sperimentale condotto risulta essere più elevato di quello di alcuni studi simili condotti su zuccheri semplici (Wang e Wan, 2008; Lee *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005); ciò potrebbe essere dovuto alla specificità e complessità del substrato reale utilizzato che già naturalmente contiene una quantità di ferro significativa a cui i microorganismi potrebbero già essere acclimatati, essendo conseguentemente in grado di tollerare dosaggi più elevati del metallo.

#### 7.4 PROVE IN BATCH CON VARIAZIONE DEL CARICO ORGANICO SUL MATERIALE FW

Come già anticipato nel capitolo precedente, è stato necessario realizzare tali prove a causa del fatto che il materiale FW ha mostrato un calo nelle rese di produzione nelle condizioni individuate precedentemente come ottimali.

Tali prove hanno mostrato una notevole instabilità nell'andamento del pH, con conseguente necessità di utilizzare agenti tamponanti; inoltre, a causa del cambiamento delle caratteristiche qualitative del materiale è stato necessario effettuare delle variazioni del carico organico.

In queste prove sono state prese in considerazione solo le produzioni degli acidi grassi maggiormente prodotti (etanolo, acetico, butirrico e propionico).

##### 7.4.1 Prova batch B<sub>1</sub> (L/S=4 l/kg)

Si ricorda che la prova B<sub>1</sub> è stata effettuata utilizzando le condizioni operative che sono state individuate nella prima fase della sperimentazione sul materiale FW come ottimali (condizioni di digestione ad umido, presenza di inoculo scottato, rapporto L/S=4 l/kg con 200 grammi di FW. Nella Tabella 7.18 sono riportate le condizioni iniziali del batch.

Parametro	Valore
L/S (l/kg)	4
pH	5,57
ST (%)	6,39
U <sub>t</sub> (%)	93,60
SV (%)	90,59
TOC <sub>0</sub> (g)	13,01

Tabella 7.18 Dati iniziali batch B<sub>1</sub>

In Figura 7.55 è riportato l'andamento del pH nel tempo. Si nota un notevole abbassamento del pH nelle prime ore di avviamento della prova e un'instabilità complessiva del parametro con una diminuzione fino al valore 4,53 nelle prime 34 ore. Al fine di riportare il pH a livelli ottimali per il processo fermentativo sono state eseguite delle iniezioni di NaOH al 30% all'interno del batch. Sono stati somministrati complessivamente 13 ml di NaOH (8 tra le 24 e le 26 ore, 5 ml dopo 48 ore) portando il pH a 5,8 dopo 53 ore, con un trend crescente nelle ore successive fino al valore di 6,67 in corrispondenza delle 96 ore.

In Figura 7.56 sono riportati gli andamenti degli acidi grassi durante la prova.

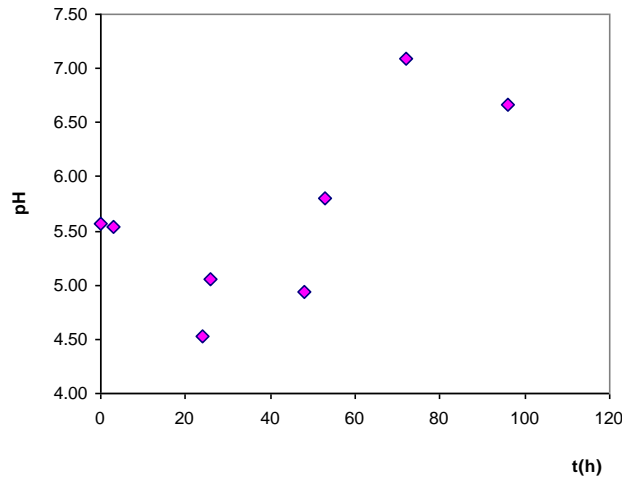


Figura 7.55 Profilo temporale del pH nella prova B<sub>1</sub>

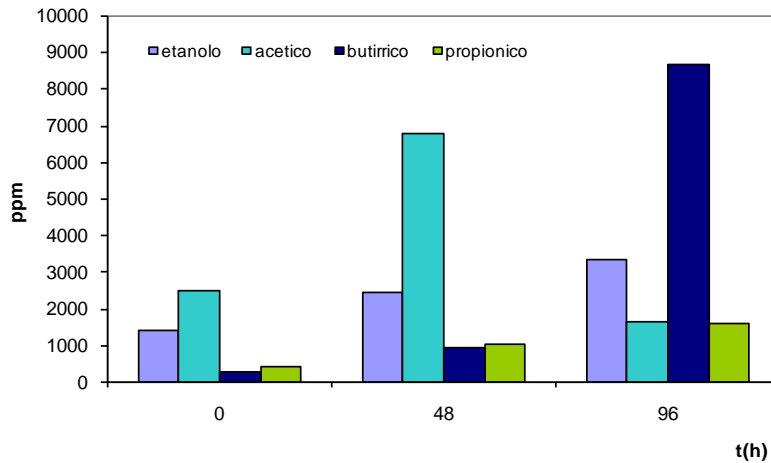


Figura 7.56 Profilo temporale degli acidi grassi volatili nella prova B<sub>1</sub>

L'acido acetico ha raggiunto dopo 48 ore una concentrazione di 6786 ppm, mentre l'acido butirrico ha raggiunto dopo 96 ore una concentrazione di 8689 ppm. In questa prova è avvenuta una produzione di biogas trascurabile. Ciò potrebbe essere legato all'eccessiva acidificazione prodotta all'interno del reattore come dimostrato dai valori raggiunti dall'acido acetico e butirrico. Una forte acidificazione, dimostrata anche dai valori iniziali del pH, e l'elevata quantità di NaOH somministrata, potrebbero essere la causa dell'inibizione del processo fermentativo.

#### 7.4.2 Prova batch B<sub>2</sub> (L/S=8 l/kg)

Vista l'inibizione provocata dall'eccessiva acidificazione avvenuta utilizzando 200 grammi di materiale, si è deciso di realizzare la medesima prova con un carico pari a 100 grammi di FW (L/S=8 l/kg).

Nella Tabella 7.19 sono riportate le condizioni iniziali del batch; da notare l'abbassamento dei valori ST, SV e TOC<sub>0</sub> rispetto alla prova B<sub>1</sub>. Ad inizio prova sono stati disciolti nel batch 7 gr di CaCO<sub>3</sub>, con lo scopo di effettuare un

tamponamento a lungo termine all'interno del reattore, evitandone l'acidificazione. Ad ogni prelievo di liquido è stato misurato il pH, il cui andamento durante la prova è mostrato in Figura 7.57.

Parametro	Valore
L/S (l/kg)	8
pH	6,15
ST (%)	3,20
U <sub>t</sub> (%)	96,79
SV (%)	69,72
TOC <sub>0</sub> (g)	6,13

Tabella 7.19 Dati iniziali batch B<sub>2</sub>

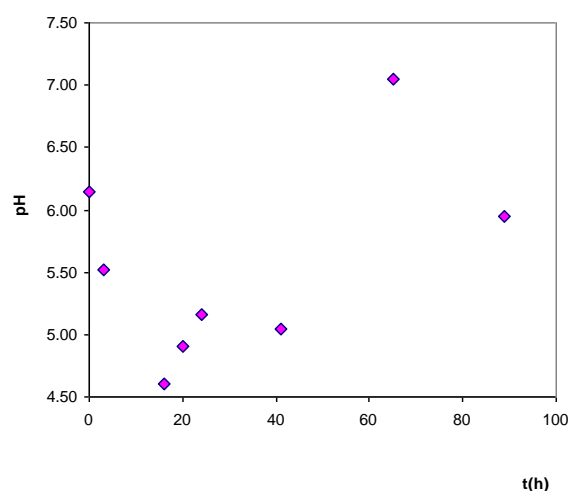


Figura 7.57 Profilo temporale del pH nella prova B<sub>2</sub>

Nonostante il CaCO<sub>3</sub> disciolto in batch, il pH ha raggiunto valore 4,61 e per riportarlo a valori compresi nel range ottimale per la produzione di H<sub>2</sub> sono stati aggiunti nel batch complessivamente 5 ml di NaOH (3 ml tra le 3 e le 20 ore, 1,5 ml dopo 24 ore, 0,5 ml dopo 41 ore). Anche in questa prova non si è prodotta una quantità rilevante di biogas, l'andamento del parametro è rimasto instabile nella prova.

Nella Figura 7.58 è riportato l'andamento degli acidi grassi maggiormente prodotti in funzione del tempo. Rispetto alle prove con 200 grammi di FW, la produzione di acidi grassi è sostanzialmente diminuita passando dalle massime produzioni dell'acetico e del butirrico comprese tra i 7000 e gli 8000 ppm della precedente prova, a un valore massimo di circa 3000 ppm. Tuttavia non è stata rilevata una produzione di biogas significativa, probabilmente a causa delle oscillazioni del pH che non consentono l'avvio di una produzione stabile.

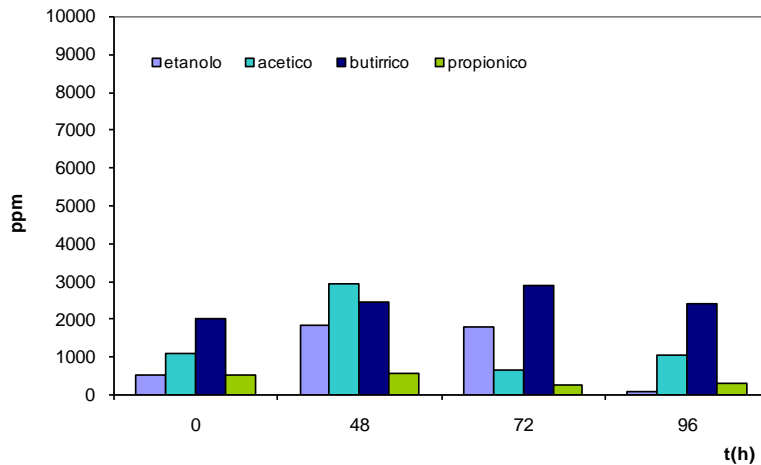


Figura 7.58 Profilo temporale degli acidi grassi volatili nella prova B<sub>2</sub>

### 7.4.3 Prova batch B<sub>3</sub> (L/S=16 l/kg)

Un'ulteriore prova con aumento del rapporto di diluizione è stata condotta per cercare di trovare le nuove condizioni operative per la digestione del materiale FW. Nella Tabella 7.20 sono riportate le condizioni iniziali nel batch.

Parametro	Valore
L/S (l/kg)	16
pH	5,32
ST (%)	2,03
U <sub>t</sub> (%)	97,96
SV (%)	62,49
TOC <sub>0</sub> (g)	5,02

Tabella 7.20 Dati iniziali batch B<sub>3</sub>

Nella prova si è avviata una produzione di biogas, il cui andamento durante la prova è mostrato in Figura 7.58.

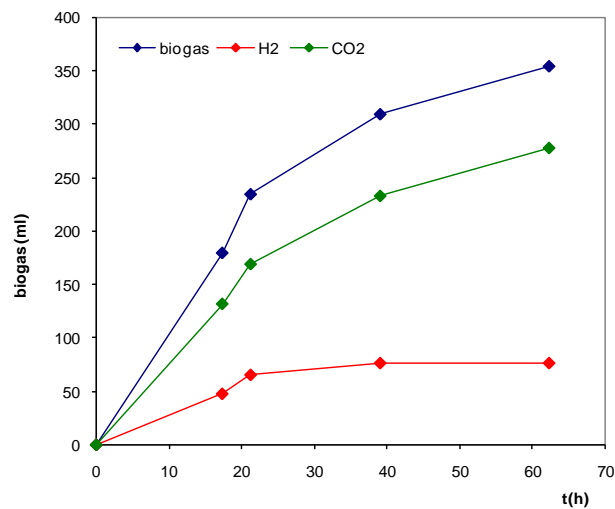


Figura 7.59 Profilo temporale della produzione cumulata di biogas nel batch B<sub>3</sub>

Rispetto alla prova B<sub>2</sub> si è riscontrata una produzione maggiore di biogas, anche se molto bassa. Dopo 21 ore il biogas raggiunge il valore di 235 ml cumulati, per poi stabilizzarsi dopo 62 ore con una produzione complessiva di 355 ml, di cui 76 ml di H<sub>2</sub>.

Tuttavia le analisi della composizione percentuale del biogas effettuate al GC hanno mostrato complessivamente una diminuzione della presenza di H<sub>2</sub> nel biogas, accompagnata da un arricchimento in CO<sub>2</sub>, che si attesta tra valori percentuali variabili tra il 73% e l'85%, man a mano che diminuisce l'idrogeno rilevato all'interno del biogas. Una percentuale di H<sub>2</sub> pari a circa il 27% di H<sub>2</sub> è stata rilevata nelle prime 17 ore, raggiungendo una percentuale massima del 32% nelle 21 ore. A fine prova il biogas risulta essere composto per il 100% da CO<sub>2</sub>.

L'andamento del pH è riportato in Figura 7.60.

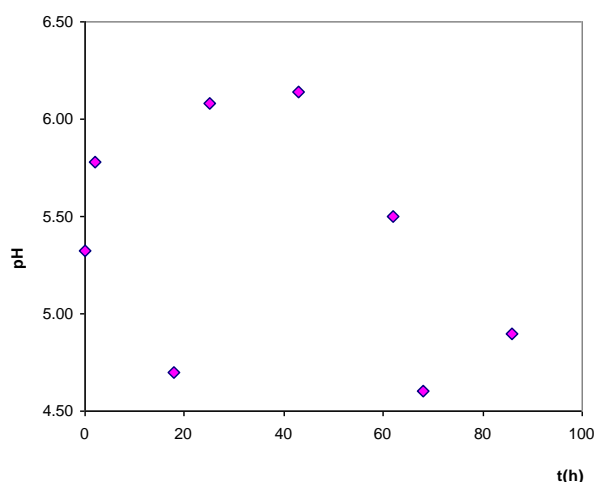


Figura 7.60 Profilo temporale del pH nella prova B<sub>3</sub>

Il pH, pari a 5,32 ad inizio prova, ha subito un incremento nelle 2 ore successive grazie all'aggiunta in batch di 7 grammi di CaCO<sub>3</sub>. Tuttavia nelle 18 ore si è abbassato fino a 4,7. Dopo l'aggiunta di 1 ml di NaOH diluita al 40% si è riportato a valori intorno al 6,10 per poi abbassarsi nuovamente fino al valore di 4,6. La produzione di H<sub>2</sub> maggiore si è avuta entro le 20 ore, prima del primo decremento del pH. Relativamente agli acidi grassi si è osservata una riduzione drastica delle produzioni nel tempo (minori di 1200 ppm) legate all'abbassamento del carico, come mostrato in Figura 7.61.

#### 7.4.4 Considerazioni conclusive in merito alle prove con variazioni di carico

La produzione di biogas, seppur avviatasi con il progressivo abbassamento di carico, è risultata di gran lunga inferiore rispetto ai precedenti test di digestione sullo stesso materiale.

La ragione di ciò è probabilmente risieduta in cambiamenti qualitativi della matrice FW (a seguito di cambiamenti nelle politiche-gestionali dell'impianto stesso come illustrato nel paragrafo 4.3), che hanno portato non solo alla necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi, ma anche alla necessità di diminuire

il carico organico all'interno del batch. Tuttavia la riduzione dello stesso (di un quarto rispetto al valore originariamente utilizzato) accompagnata dal cambiamento qualitativo della matrice ha comportato ovviamente una riduzione della produzione sia di biogas che di H<sub>2</sub>.

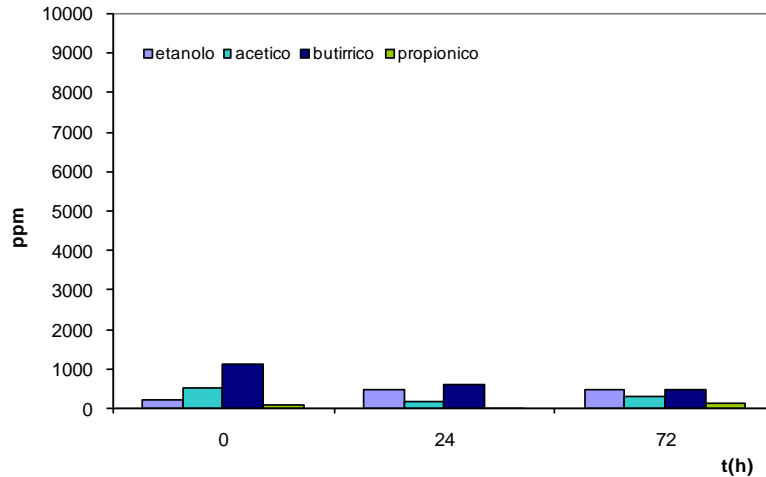


Figura 7.61 Andamento degli acidi grassi volatili nella prova B<sub>3</sub>

Nella prova con rapporto L/S=4 l/kg (FWI<sub>w</sub>) infatti la produzione totale di biogas era risultata di circa 1500 Nml, di cui circa 380 Nml di H<sub>2</sub>; la prova B<sub>3</sub> realizzata con un quarto del carico organico ha prodotto complessivamente circa 330 Nml di biogas di cui 70 Nml di H<sub>2</sub>.

Sembra infatti che i microrganismi H<sub>2</sub>-produttori abbiano difficoltà a svilupparsi nell'ambiente di crescita che viene a crearsi. Inoltre, a differenza delle prime prove realizzate su FW, in questo caso è stato necessario aggiungere agenti tamponanti all'interno del sistema di digestione. Risulta importante sottolineare che l'impiego di un materiale completamente reale all'interno di una sperimentazione finalizzata alla produzione di vettori energetici può comportare, come è accaduto nel presente contesto, la possibilità di andare incontro a difficoltà operative legate alla variazione delle caratteristiche del rifiuto. Del resto, è naturale aspettarsi che in un sistema integrato reale che preveda la raccolta della frazione organica e il suo impiego per la produzione di biogas, tali variazioni risulterebbero controllate a monte del sistema. E' bene però sottolineare che, utilizzando un substrato reale, anche modeste variazioni della matrice organica possono generare ripercussioni rilevanti sul sistema microbiologico tali da determinare l'arresto del processo o la diminuzione della resa di produzione, come è avvenuto in questa sede.

Sulla base di quanto emerso, si è deciso di abbandonare l'utilizzo di FW e di effettuare nuove prove in batch con il materiale M, il quale per la sua stessa origine è costituito da sostanze più rapidamente biodegradabili (pasta, verdura, carne, ecc.) e dalla quasi totale assenza di impurità.

## 7.5 PROVE IN BATCH PER LA PRODUZIONE DI H<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> SUL MATERIALE M

Di seguito, sono descritti i risultati delle prove in batch realizzate sul materiale M con carico pari a 100 e 200 g di materiale. Si ricorda che le prove condotte con il carico minore (M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>-M<sub>4</sub>) hanno avuto differente durata in relazione alla stabilizzazione della produzione di biogas e alla variazione delle condizioni che sono state adottate per favorire la generazione di idrogeno e metano. Le prove con carico pari a 200 g (M<sub>1</sub>-200g ed M<sub>2</sub>-200g) sono state condotte successivamente e sono state finalizzate alla produzione di solo idrogeno

### 7.5.1 Prove con carico organico pari a 100g

#### Produzione di biogas nelle prove M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>

Nella Tabella 7.21 sono riportate le condizioni iniziali del batch per le prove M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> che risultano molto simili tra di loro e consentono quindi un confronto tra i risultati ottenuti. Si ricorda che le prove sono state condotte in condizioni analoghe; dopo il primo stadio dedicato alla produzione di H<sub>2</sub>, è stata gradualmente aggiunta NaOH con lo scopo di portare il pH in condizioni idonee all'avvio della fase metanigena.

Prova	pH <sub>0</sub>	ST <sub>0</sub> (%)	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
M <sub>1</sub>	6,05	2,98	74,93	97,02	15,36
M <sub>2</sub>	6,72	3,27	58,71	96,73	16,32

Tabella 7.21 Dati iniziali delle prove M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>

Nella Figura 7.62 sono indicate le produzioni cumulative di idrogeno, metano e anidride carbonica espresse in Nml, affiancate dalla Tabella 7.33 in cui sono mostrate le massime percentuali di idrogeno in volume raggiunte.

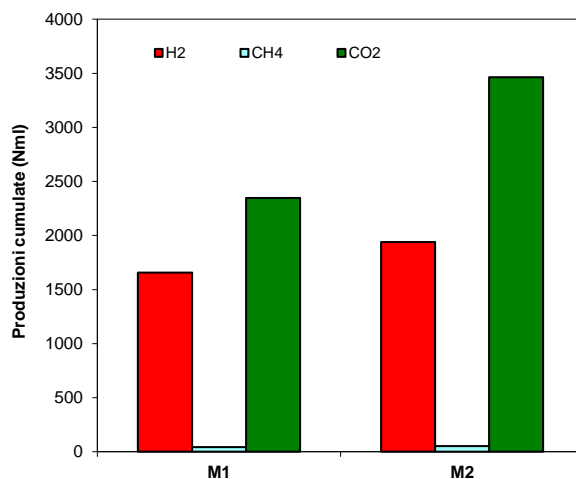


Figura 7.62 Produzioni cumulative di gas nelle prove M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>

Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
M <sub>1</sub>	56	22
M <sub>2</sub>	52	16

Tabella 7.22 Percentuali in volume massime di idrogeno e metano

Le prove hanno avuto un andamento complessivo molto simile. E' possibile osservare, infatti, che sebbene la produzione di biogas sia maggiore per la prova



M<sub>2</sub> (5390,81 Nml) rispetto alla prova M<sub>1</sub> (4048,88 Nml), le produzioni cumulative di H<sub>2</sub> sono molto simili pari a 1657,93 e 1939,72 Nml, rispettivamente (Figura 7.63).

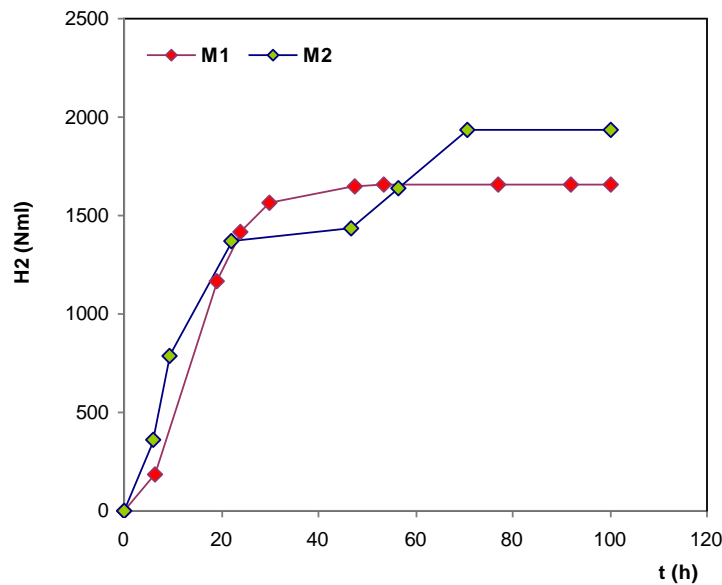


Figura 7.63 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nei batch M<sub>1</sub> ed M<sub>2</sub>

Sia il tempo di avviamento della produzione del gas che il raggiungimento del picco di produzione del gas sono simili e pari a circa 6 h e 20 ore, rispettivamente per entrambi i test.

Il leggero aumento osservato riguardo alla produzione di H<sub>2</sub> per la prova M<sub>2</sub> potrebbe essere legato alla correzione con la soda effettuata durante le prove per evitare l'inibizione del processo fermentativo e favorire la successiva fase di metanogenesi. Tuttavia, mentre per la prova M<sub>1</sub>, la correzione avvenuta al termine della fase di produzione dell'idrogeno e in due step successivi, ha previsto la somministrazione di 1 ml di NaOH (per un totale di 3 ml) nella prova M<sub>2</sub> sono stati inseriti 12 ml del reagente dosati in modo più dilazionato durante la prova. E' possibile, infatti, notare nel grafico di Figura 7.63 una doppia rampa relativa alla produzione di H<sub>2</sub>: al termine della prima fase di stabilizzazione del gas (46,75 h), l'aggiunta del reagente ha consentito tramite l'innalzamento del pH di ottenere una nuova fase esponenziale, meno accentuata della prima, che ha consentito di ottenere un aumento nella produzione di H<sub>2</sub>.

Tuttavia l'impiego del reagente non ha sortito effetti rilevanti sulla produzione di CH<sub>4</sub> che si avvia, ma raggiunge valori molto bassi per entrambe le prove (43,86 e 52,06 Nml)

#### Produzione di acidi grassi e andamento del pH nelle prove M<sub>1</sub> ed M<sub>2</sub>

Per quanto riguarda la produzione di acidi grassi per entrambe le prove è possibile osservare corrispondentemente all'aumento della produzione di H<sub>2</sub>, un aumento dell'acido acetico e butirrico (Figura 7.64 a-b).

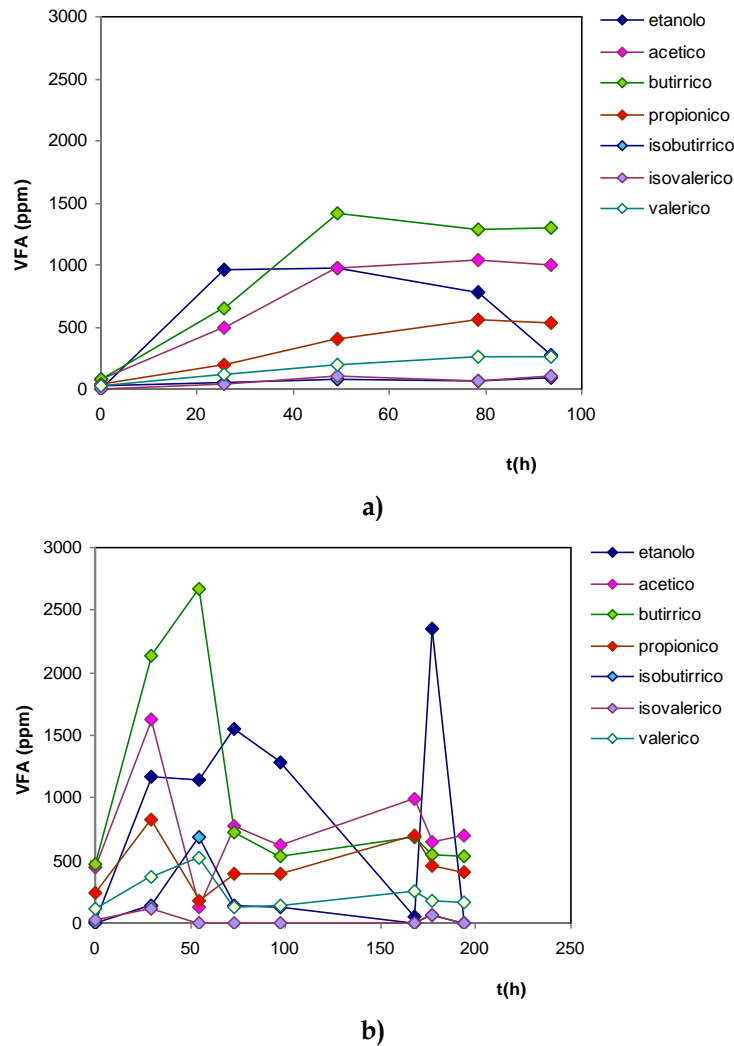
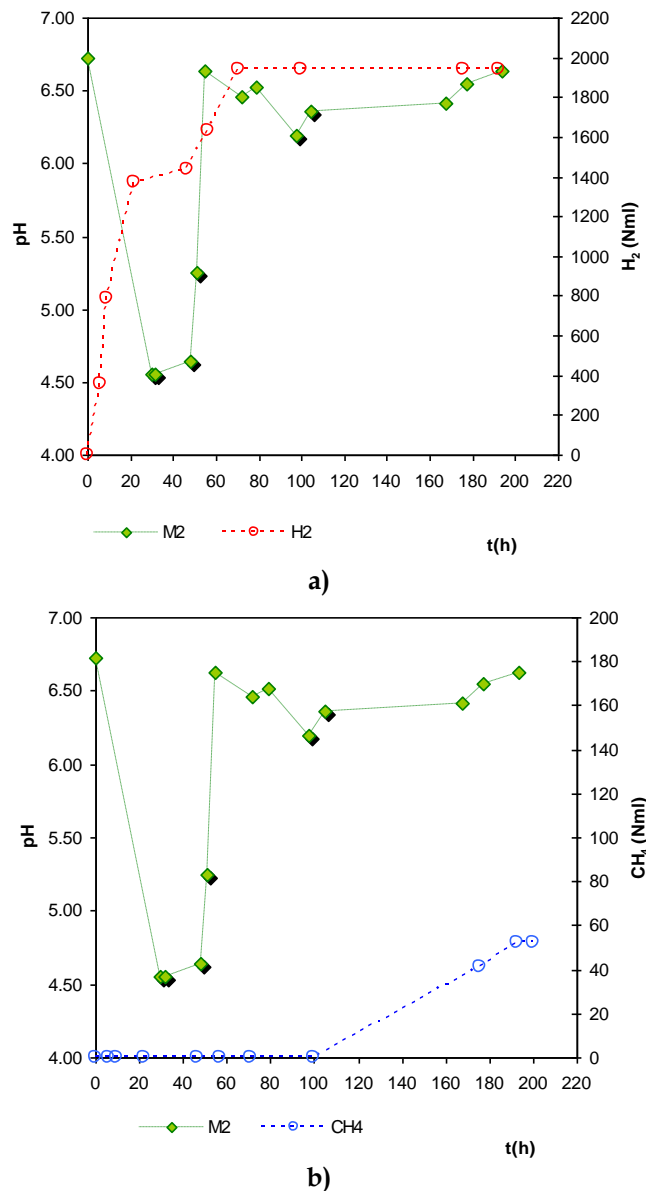


Figura 7.64 Profilo temporale degli acidi grassi nellaprova M<sub>1</sub> (a) e nella prova M<sub>2</sub> (b)

In particolare è quest'ultimo a raggiungere nella fase di acidogenesi le produzioni maggiori pari a circa 1400 ppm in M<sub>1</sub> e 2600 ppm per M<sub>2</sub>. E' possibile osservare nella prima prova anche un aumento della produzione di etanolo nella prima fase di avvio del processo. Complessivamente tuttavia le produzioni dei metaboliti prodotti in M<sub>1</sub> sono risultate inferiori (entro i 1500 ppm) a quelle prodotte in M<sub>2</sub> (prossime ai 2600 ppm).

A causa delle maggiori produzioni degli acidi sopra indicati, si è osservata un maggiore abbassamento del pH nella prova M<sub>2</sub> (Figura 7.65 a-b).

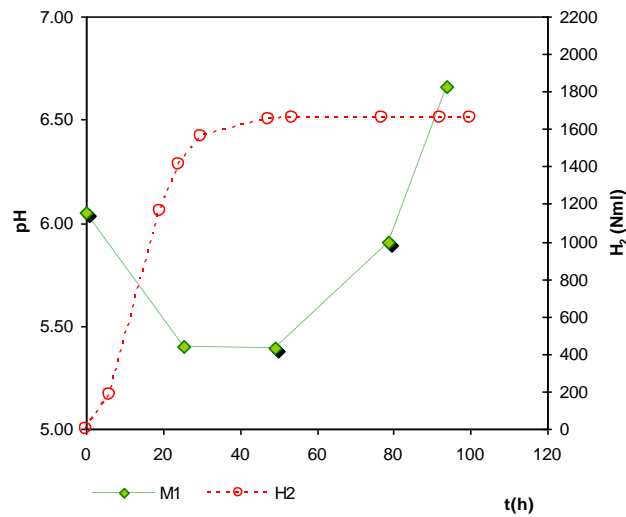
Nella fase di maggiore produzione dell'H<sub>2</sub> si osserva una diminuzione del pH che raggiunge un valore prossimo a 4,5. Come riscontrato in altri studi (Hwang *et al.*, 2004), in relazione alle variazioni di pH è accertato che i metaboliti prodotti nella fermentazione subiscono delle variazioni, legate ai cambiamenti metabolici dei microrganismi presenti nel sistema. E' possibile infatti che nella seconda fase di produzione, l'idrogeno prodotto sia legato a fermentazioni di tipo acetico-etanolica.



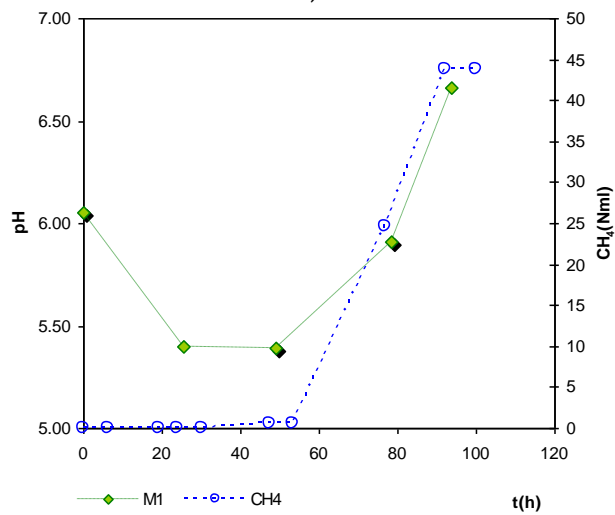
**Figura 7.65** Profilo temporale del pH e dell'idrogeno (a) e del pH e del metano (b) nella prova M<sub>2</sub>

Nel grafico sono stati evidenziati i punti corrispondenti alle iniezioni di NaOH (complessivamente sono stati aggiunti 13 ml di NaOH, a dosi di 2-3 ml): si nota la seconda rampa di produzione del gas in corrispondenza dell'aumento di pH dal valore 4,5 ai valori ottimali per la produzione di H<sub>2</sub>. Tramite l'aggiunta del reagente è stato possibile aumentare il pH che nell'ultima fase della prova oscilla attorno al valore di 6,5. In questa fase è stato possibile avviare in corrispondenza delle 100 ore la metanogenesi, tuttavia non in modo completo.

Per M<sub>1</sub> il pH nella fase di produzione di H<sub>2</sub> presenta una diminuzione meno accentuata; tuttavia l'aggiunta complessiva di 3,5 ml di soda (nei punti evidenziati nel grafico in Figura 7.66), pur innalzando il valore del parametro a 6,5 hanno garantito l'avviamento della metanigena attorno alle 50 ore, ma appare evidente che la produzione non si sviluppa in modo completo.



a)



b)

Figura 7.66 Profilo temporale del pH e dell'idrogeno (a) e del pH e del metano (b) nella prova M<sub>1</sub>

### Produzione di biogas nella prova M<sub>3</sub>

In questo paragrafo vengono riportati i risultati relativamente alla prova M<sub>3</sub>. Si ricorda che la prova è stata condotta aggiungendo 200 ml di inoculo non scottato al termine della produzione di idrogeno per favorire l'instaurarsi della fase di metanogenesi. A tale scopo, anche in questo caso, si è corretto il pH mediante soda al termine della prima fase del processo di digestione.

Nella Tabella 7.23 sono indicati i valori iniziali della prova, i quali risultano del tutto simili alle prime due prove realizzate.

Prova	pH <sub>0</sub>	ST <sub>0</sub> (%)	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
M <sub>3</sub>	6,55	7,75	88,67	92,25	17,26

Tabella 7.23 Dati iniziali della prova M<sub>3</sub>

Anche in questo caso la produzione di biogas si è avviata rapidamente raggiungendo una produzione finale pari a 6755,83 Nml, maggiore delle prove precedentemente descritte (Figura 7.67). La produzione di idrogeno nel batch è

avvenuta dopo circa 13 ore, quindi leggermente più tardi rispetto ai test precedenti, ma il picco produttivo si verifica all'incirca in corrispondenza delle 20 ore (Figura 7.68 a). La percentuale massima prodotta (46% dopo 13 ore-Tabella 7.24) risulta inferiore rispetto a quelle raggiunte in  $M_1$  e  $M_2$ , tuttavia il cumulato riscontrato (22237,43 Nml) è risultato leggermente superiore. In corrispondenza della diminuzione della produzione di idrogeno (dopo circa 64 ore), sono stati aggiunti 200 ml di inoculo non scottato somministrando gradualmente in dosaggi di 2-3 ml soda fino alla fine della prova.

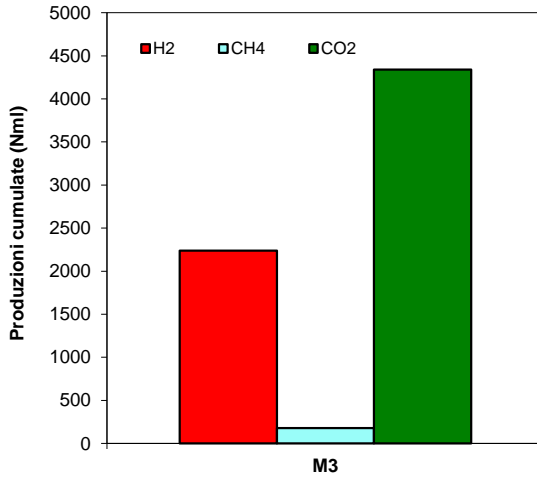
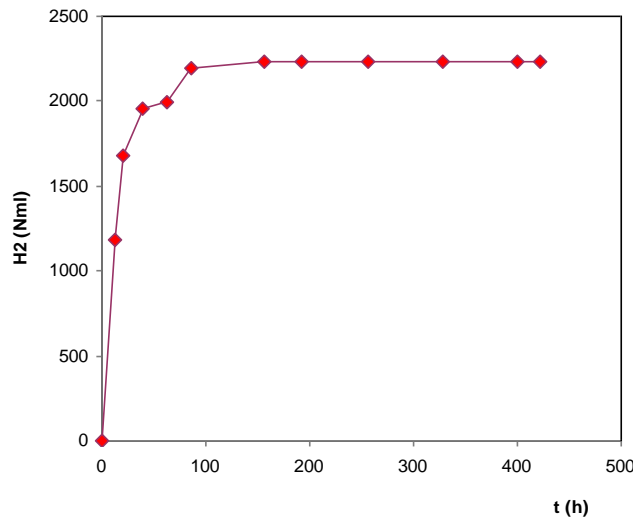


Figura 7.67 Produzioni cumulate di gas nella prova  $M_3$

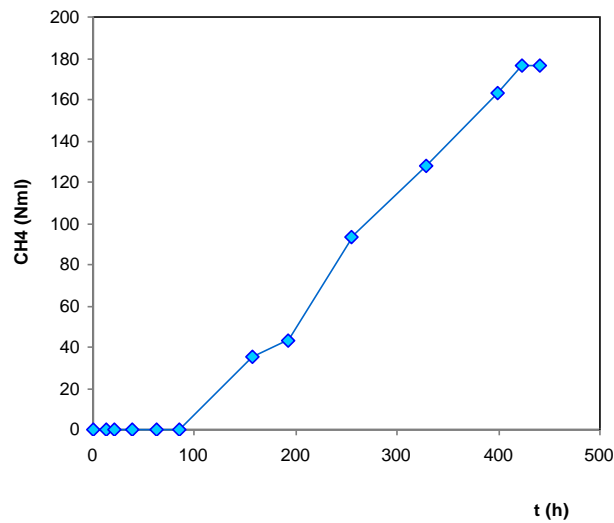
Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
$M_3$	46	33

Tabella 7.24 Percentuali in volume massime di idrogeno e metano

In questa prova si è verificata una maggiore produzione di metano rispetto alle altre prove (191,58 Nml, Figura 7.68 b), riscontrata tramite un trend pressoché costante delle percentuali di metano prodotto nel biogas.



a)



b)

Figura 7.68 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> (a) e di CH<sub>4</sub> (b) nel batch M<sub>3</sub>

Produzione di acidi grassi e andamento del pH nella prova M<sub>3</sub>

Gli acidi grassi mostrano un andamento molto simile tra loro. Quelli principalmente prodotti nella prima fase del processo sono l'acetico, il butirrico, il propionico, l'isobutirrico e l'isovalerico, le cui massime produzioni raggiungono valori attorno ai 1500 ppm. Produzioni prossime ai 1000 ppm sono raggiunte dall'etanolo e dal acido valerico (Figura 7.69).

Come nella prova M<sub>2</sub> nella prova M<sub>3</sub>, a seguito della produzione di H<sub>2</sub> si è verificato un notevole abbassamento del pH; tuttavia analogamente alla prova precedentemente descritta, l'aggiunta di soda ha consentito di ottenere un secondo picco produttivo in corrispondenza delle 85 ore innalzando il parametro a valori prossimi a 5,5. In Figura 7.70 sono evidenziati i punti dove è stato effettuato il dosaggio (la quantità totale è stata pari a 11 ml).

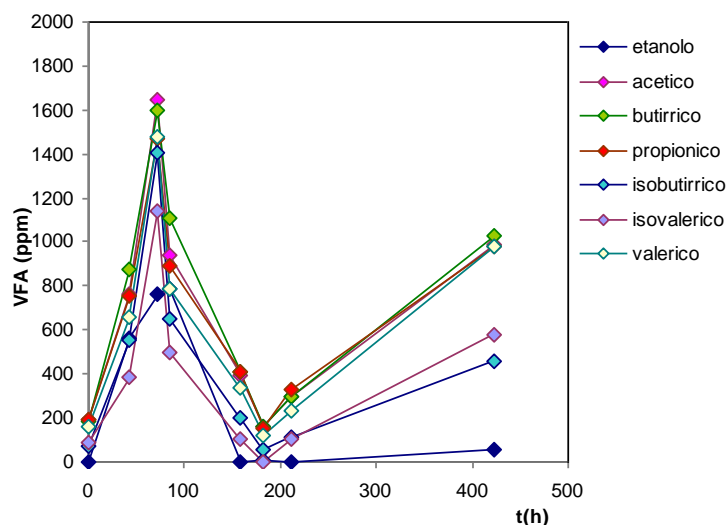


Figura 7.69. Profilo temporale degli acidi grassi nella prova M<sub>3</sub>

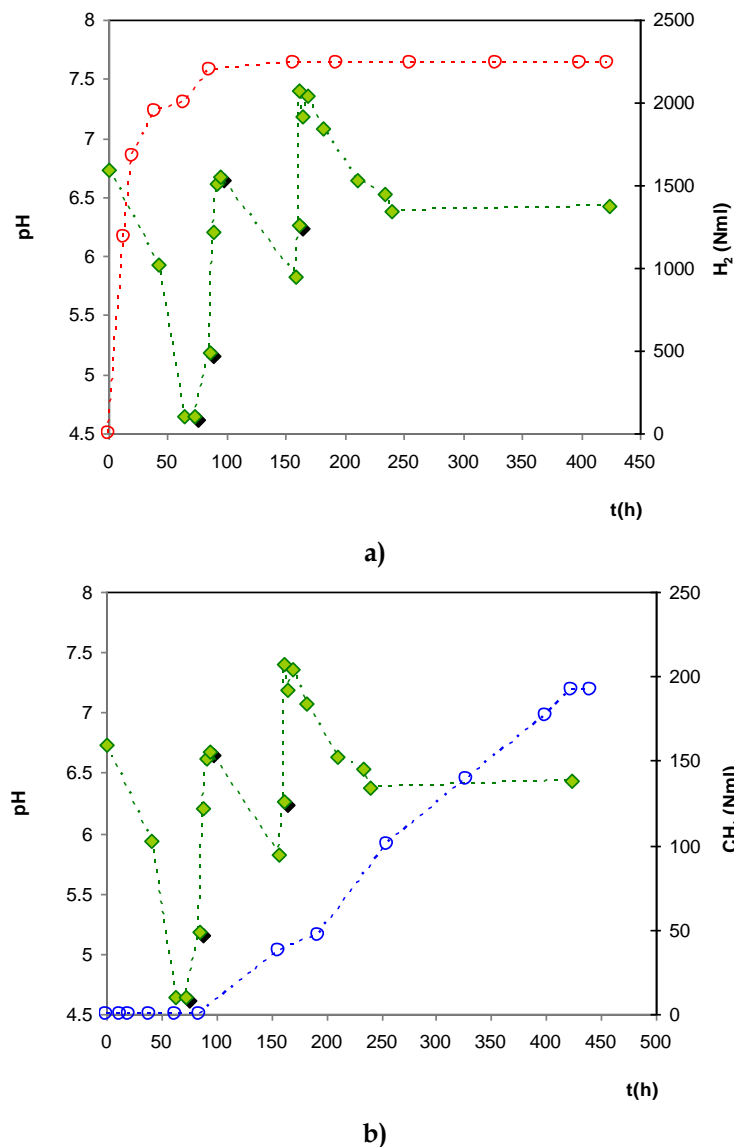


Figura 7.70 Profilo temporale del pH e dell'idrogeno (a) e del pH e del metano (b) nella prova M<sub>3</sub>

A seguito di questa fase è possibile osservare che il pH è stato aumentato a valori compresi tra 6 e 7,5 con lo scopo di favorire l'avvio della metonogenesi. Nonostante l'aumento della produzione del CH<sub>4</sub>, probabilmente la mancanza di stabilità nel pH è la causa dell'incompleto avvio della fase metanigena.

#### Produzione di biogas nella prova M<sub>4</sub>

In questi paragrafi sono discussi i risultati della prova M<sub>4</sub>; si ricorda che la prova è stata condotta sin dall'inizio con un inoculo anaerobico non scottato con lo scopo di favorire l'avvio e la produzione del metano nella fase finale del processo di digestione. Per quanto concerne la correzione del pH, in questo caso si è utilizzato come agente tamponante il carbonato di calcio, anziché soda. Nella Tabella 7.25 sono riportate le condizioni iniziali del batch.

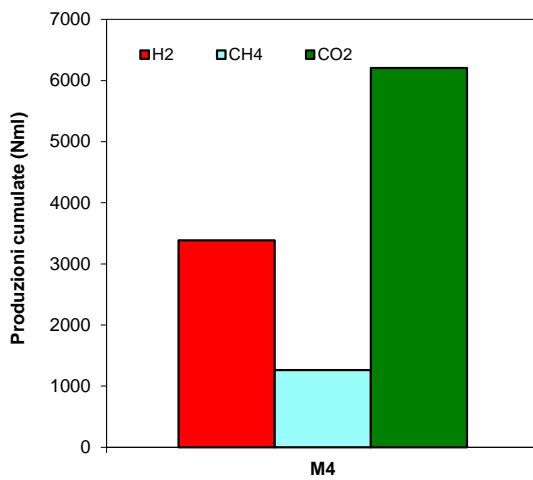
Prova	pH <sub>0</sub>	ST <sub>0</sub> (%)	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
M <sub>3</sub>	5,79	3,38	84,63	96,62	14,05

Tabella 7.25 Dati iniziali della prova M<sub>4</sub>

La prova ha mostrato una produzione molto maggiore di biogas (10850,83 Nml) rispetto a tutte le prove precedenti; quest'ultimo è composto inoltre da volumi di metano (1261,11 Nml) e di idrogeno (3383,71 Nml) maggiori (Figura 7.71).

Com'è possibile notare dalla Tabella 7.26 anche la percentuale di metano massima raggiunta è più elevata (66%) rispetto a tutte le altre prove.

La produzione di idrogeno inizia attorno alle 9 ore (Figura 7.72), tuttavia in questo caso si è deciso di effettuare la prima somministrazione di carbonato già in corrispondenza del raggiungimento del primo picco di produzione (intorno alle 30 ore).



Prova	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)
M <sub>4</sub>	47	66

Tabella 7.26 Percentuali in volume massime di idrogeno e metano ottenute

Figura 7.71 Produzioni cumulate di gas nella prova M<sub>4</sub>

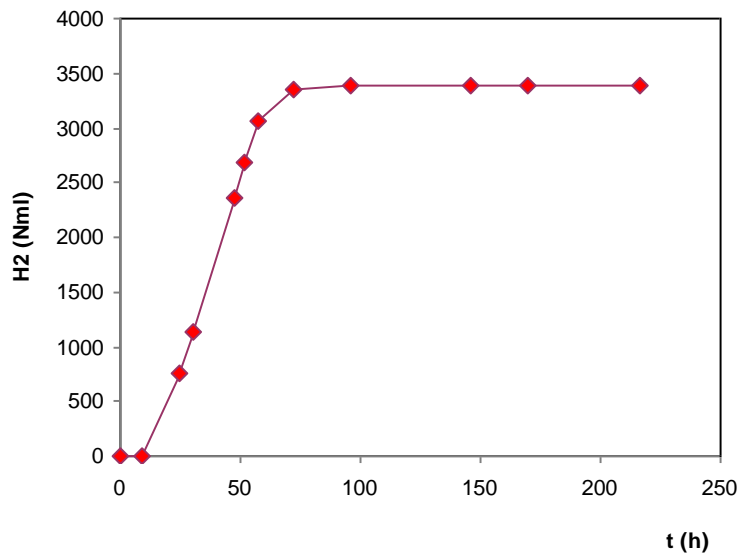


Figura 7.72 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub>



Ciò ha consentito una maggiore stabilità produttiva nel processo di produzione del gas, evitando l'abbassamento del pH, come avvenuto nelle precedenti prove. Le successive aggiunte di  $\text{CaCO}_3$ , oltre che a favorire una produzione più duratura dell'idrogeno (nel biogas è stato rilevato in percentuale pari al 34% intorno alle 72 ore), hanno permesso di avviare una produzione di metano più consistente, grazie ad una maggiore stabilità del pH raggiunta (Figura 7.73). Del resto anche l'impiego dell'inoculo anaerobico deve aver contribuito positivamente allo sviluppo dei batteri metanigeni all'interno del sistema.

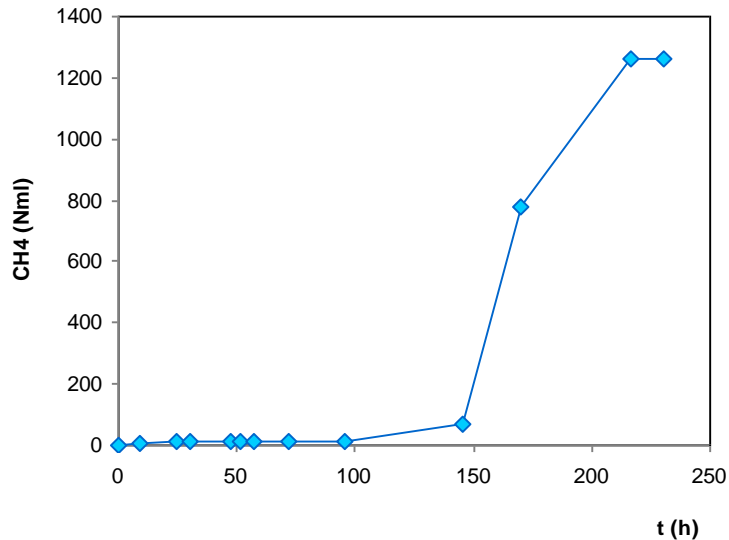


Figura 7.73 Profilo temporale della produzione di  $\text{CH}_4$  nel batch  $\text{M}_4$

Produzione di acidi grassi e andamento del pH nella prova  $\text{M}_4$

Gli acidi grassi presentano in questa prova un andamento molto simile tra loro e alla prova  $\text{M}_3$  (Figura 7.74); tuttavia la produzione maggiore nella prima fase del processo di digestione è associata all'etanolo, che presenta una produzione iniziale maggiore (circa 1400 ppm) rispetto a quella dell'acetico e al butirrico.

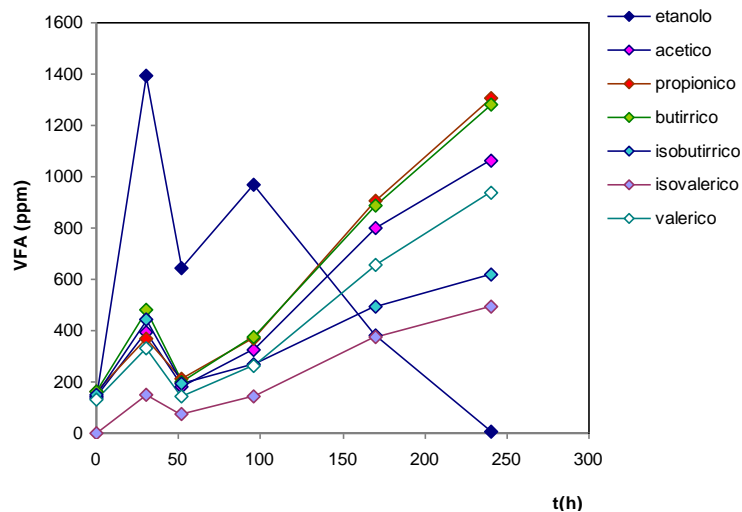
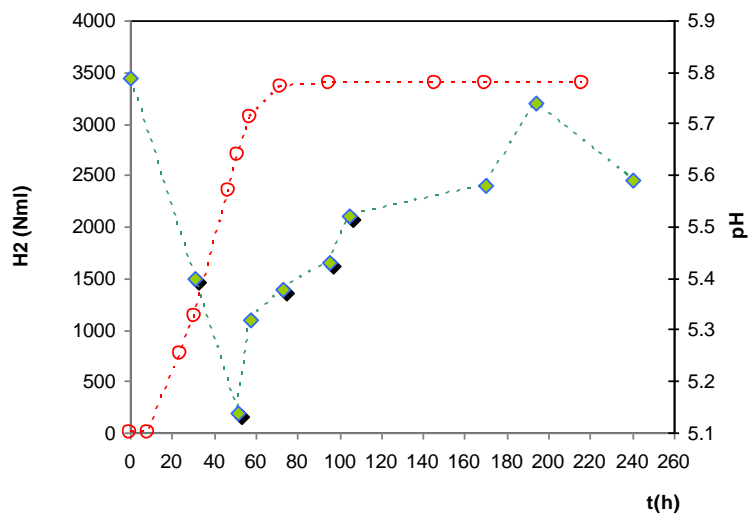


Figura 7.74 Profilo temporale degli acidi grassi nella prova  $\text{M}_4$

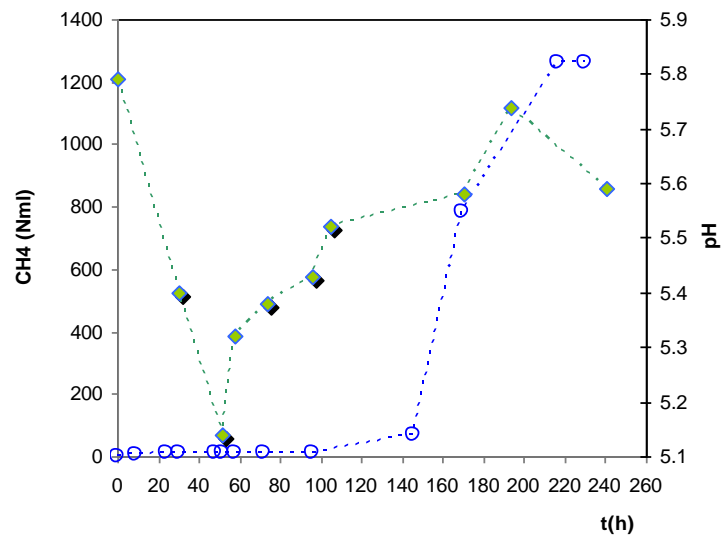
Si è notata in questa prova una comparabile produzione di isobutirrico e propionico. Le produzioni raggiunte per questi acidi sono dell'ordine dei 400 ppm. Nella prima fase del processo quindi la produzione di H<sub>2</sub> sembra essere collegata ad una fermentazione etanolica. Del resto anche il primo abbassamento del pH entro valori prossimi a 5 sembra essere coerente con fermentazioni di questo tipo (Hwang et al., 2004).

A partire dalle 170 h è possibile notare un aumento degli acidi, in particolare del propionico e come noto l'idrogeno non viene prodotto quando i percorsi metabolici dei microrganismi danno origine a quest'acido; la produzione di etanolo corrispondentemente decresce.

Come già detto le aggiunte di CaCO<sub>3</sub> hanno consentito di mantenere piuttosto stabile il pH, evitando un abbassamento eccessivo del parametro soprattutto durante la fase di acidogenesi, in cui resta compreso tra 5,8 e 5,4 (Figura 7.75).



a)



b)

Figura 7.75 Profilo temporale del pH e dell'idrogeno (a) e del pH e del metano (b) nella prova M<sub>4</sub>

Nonostante non siano stati raggiunti valori superiori a 6, la fase metanigena si è avviata maggiormente in questa prova rispetto alle altre, anche probabilmente grazie all'impiego dell'inoculo anaerobico utilizzato sin dall'inizio della prova.

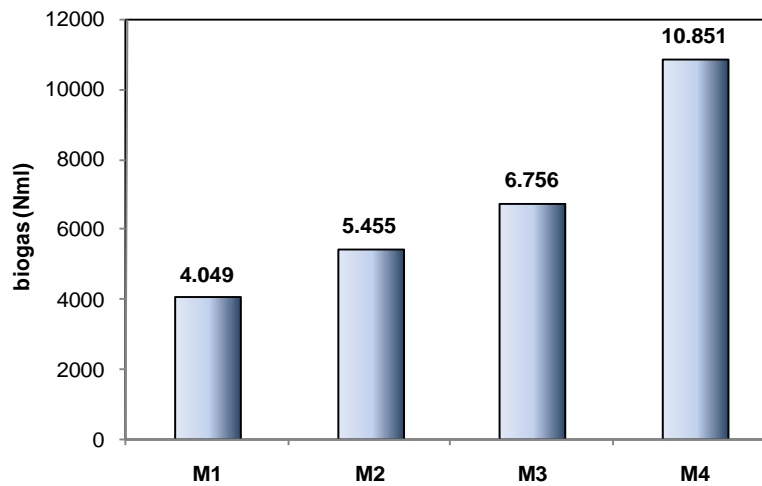
### 7.5.2 Confronti relativi alle prove con carico organico pari a 100 g

Lo scopo delle prove precedentemente discusse è stato quello di mettere in evidenza i parametri che più influenzano il processo di digestione degli scarti domestici utilizzati come substrato di crescita nel processo di digestione anaerobica, evidenziando le eventuali criticità del processo di produzione di idrogeno e metano. La Tabella 7.27 riassume le principali differenze operative delle prove realizzate.

Prova	Inoculo scottato	Aggiunta di inoculo successiva	Inoculo anaerobico	Correzione con NaOH	Correzione con CaCO <sub>3</sub>
M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub>	x	-	-	x	-
M <sub>3</sub>	x	x	-	x	-
M <sub>4</sub>	-	-	x	-	x

Tabella 7.27 Principali caratteristiche operative delle prove effettuate

Dalla Figura 7.76 a) si evince che la quantità complessiva di biogas rilevata varia in relazione al tipo di prova effettuata ed in particolare cresce in caso di aggiunta di inoculo anaerobico (rispetto a quello aerobico) e di correzione di pH mediante CaCO<sub>3</sub> (anziché NaOH). Lo stesso si può dire in relazione al volume cumulato totale in termini di idrogeno e metano (Figura 7.76 b).



a)

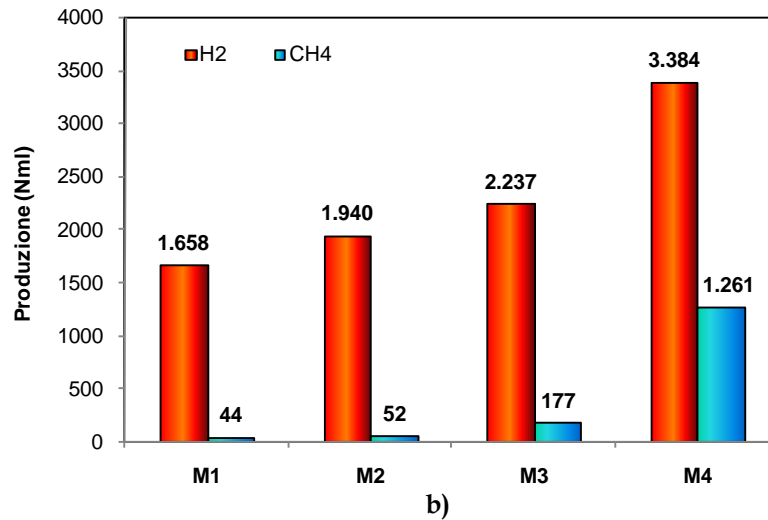
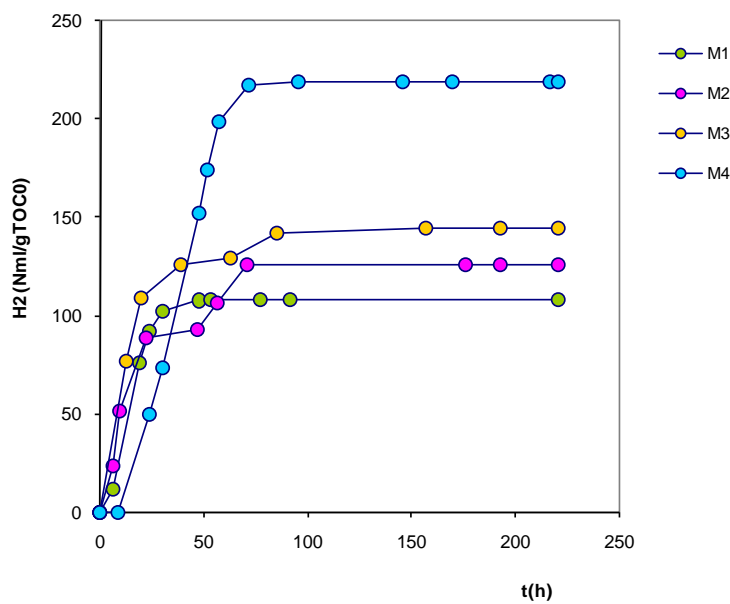


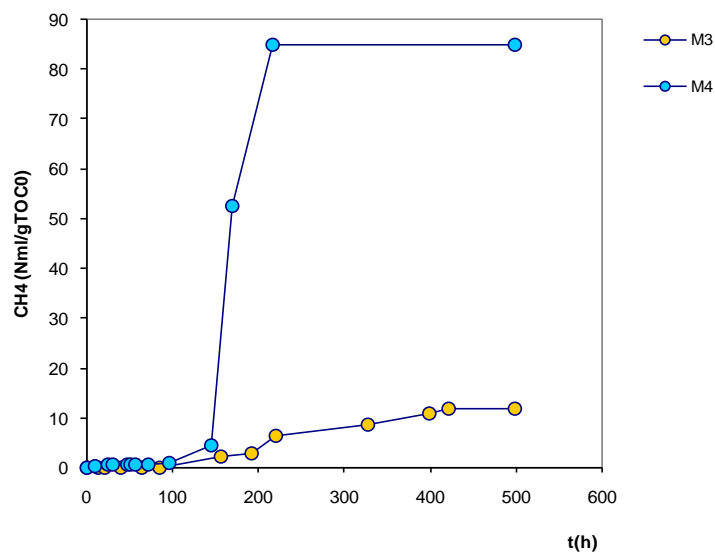
Figura 7.76 Produzione finale del metano e dell'idrogeno (a) e del biogas (b) nelle prove realizzate sul materiale M

Complessivamente la produzione di idrogeno finale ottenuta varia tra un massimo del 41% nella prova M<sub>1</sub> ad un minimo del 31% nella prova M<sub>4</sub> in termini di composizione percentuale del biogas ottenuto (da notare che la prova M<sub>4</sub> ha prodotto circa 11 l di biogas). Considerando che le prove hanno avuto durata variabile tra i 5 e i 17 giorni (in relazione anche ai fenomeni inibitori che possono essersi verificati nel reattore in fase metanigena), le produzioni di biogas sono state molto elevate.

Come mostrato in Figura 7.77 a) e b) le produzioni normalizzate di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> normalizzate rispetto ai grammi di TOC iniziale nel batch (per il metano sono rappresentate solo le prove più significative in termini di produzione del gas), che confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M<sub>4</sub> mostra il rendimento maggiore con una produzione di H<sub>2</sub> pari a circa 220 Nml/g TOC<sub>0</sub> e di CH<sub>4</sub> pari a circa 85 Nml/g TOC<sub>0</sub>.



a)



b)

Figura 7.77 Profilo temporale delle produzioni normalizzate dell'idrogeno (a) e del metano (b) nelle prove realizzate sul materiale M

Per quanto riguarda la fase *lag* relativa ai microrganismi idrogeno-produttori in Tabella 7.28 sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione con il modello di Gompertz. Si noti che l'interpolazione per le prove M<sub>2</sub> ed M<sub>3</sub> non tiene conto della seconda rampa di produzione dell'H<sub>2</sub>.

Prova	Ps (ml)	$\lambda$ (h)	Rm (ml/h)	r <sup>2</sup>
M <sub>1</sub>	1803,14	4,95	96,12	0,9997
M <sub>2</sub>	1641,34	2,51	119,97	0,9873
M <sub>3</sub>	2145,27	3,04	130,84	0,9996
M <sub>4</sub>	3712,36	17,09	96,61	0,9965

Tabella 7.28 Parametri ottenuti tramite il modello di Gompertz relativi alle diverse prove effettuate

Le prove M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> mostrano un tempo di acclimatazione per i microrganismi dello stesso ordine di grandezza, mentre la prova M<sub>4</sub> mostra un tempo di avviamento maggiore probabilmente per il fatto che l'inoculo è anaerobico e non scottato; nonostante ciò una volta avviata, la produzione potenziale raggiunge comunque valori più elevati. Per quanto riguarda il *rate* di produzione non ci sono differenze sostanziali, in quanto l'ordine di grandezza è piuttosto simile tra le diverse prove.

La differente resa in termini di produzione può essere ricondotta alle diverse condizioni in cui sono state realizzate le prove. I test M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub> mostrano, infatti, valori simili tra loro sia in termini di idrogeno che di metano (inferiori rispetto a quelli delle prove M<sub>4</sub>). Sia per quanto riguarda la produzione di H<sub>2</sub> sia per quella di CH<sub>4</sub>, appare indispensabile a causa della natura stessa del materiale impiegato l'utilizzo di un agente tamponante il pH, sia per prolungare la fase di produzione dell'H<sub>2</sub>, che tenderebbe naturalmente ad esaurirsi a causa dell'abbassamento del pH raggiunto in corrispondenza dei picchi produttivi del gas, sia per consentire al termine della produzione dello stesso l'avvio della fase metanigena. Tra gli agenti tamponanti è il CaCO<sub>3</sub> ad assolvere meglio a questa funzione, in quanto

risulta più efficace nella sua azione tamponante a lungo termine favorendo, un maggior sviluppo e più elevata stabilità nel tempo delle produzioni percentuali di entrambi i gas. Sebbene l'aggiunta di inoculo non scottato nella prova M<sub>3</sub> al termine della produzione di H<sub>2</sub>, ha permesso di ottenere una maggiore produzione di CH<sub>4</sub>, l'utilizzo del fango anaerobico in M<sub>4</sub> ha consentito di sviluppare maggiormente l'ultima fase del processo di digestione, anche se quest'ultima risulta caratterizzata da una maggiore difficoltà di avviamento rispetto alla prima fase in tutte le prove.

Si può chiaramente osservare che non si riscontrano notevoli differenze nell'andamento dei VFA nei vari test: si registra un trend crescente nella fase di produzione di idrogeno in cui si attestano le maggiori produzioni (in particolare di acido acetico e butirrico), abbastanza variabili nelle diverse prove; tale fase è seguita in generale da una diminuzione degli acidi grassi volatili dovuta all'avvio della metanogenesi. La prova M<sub>1</sub> mostra produzioni massime dell'ordine dei 2500 ppm, mentre le prove M<sub>2</sub> ed M<sub>3</sub> presentano range massimi minori (intorno ai 1500 ppm). La prova M<sub>4</sub> mostra nella prima fase del processo dei valori notevolmente minori rispetto alle altre prove (dell'ordine dei 500 ppm), ciò si traduce in una minore acidificazione dell'ambiente di digestione, con conseguente minore abbassamento del pH rispetto alle prime prove (Figura 7.78).

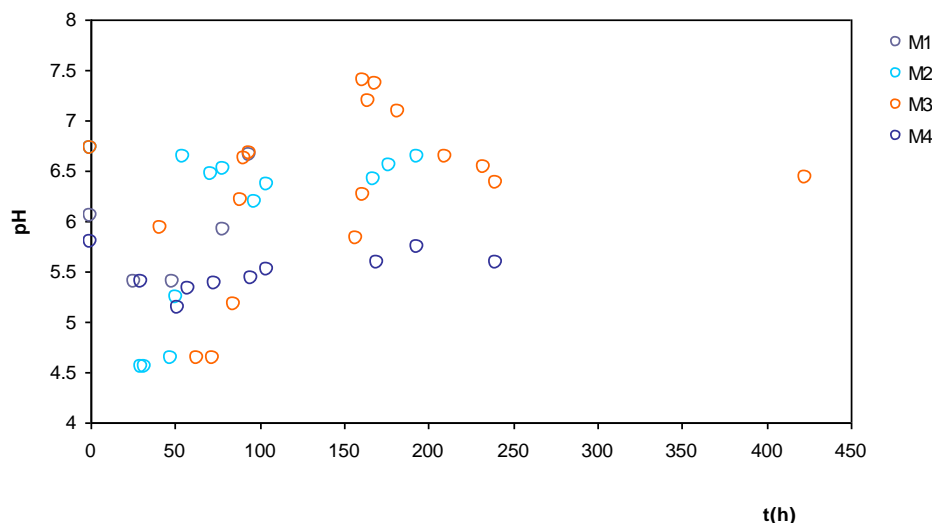


Figura 7.78 Profilo temporale del pH nelle diverse prove realizzate su M

In relazione al parametro infatti si notano sia delle caratteristiche comuni che delle differenze per quanto concerne l'andamento dello stesso nel tempo in funzione della produzione di biogas nelle diverse prove svolte.

Il pH è infatti soggetto a un continuo cambiamento, dato dal passaggio tra i vari stadi del processo di digestione anaerobica e dalla progressiva correzione mediante agenti tamponanti; tuttavia tale fluttuazione non si verifica nel medesimo range di valori per tutti i test. Ad esempio, durante la fase di acidogenesi, nelle prove M<sub>2</sub> e M<sub>3</sub> il pH diminuisce fino al valore di 4,5, al contrario, in M<sub>4</sub> invece come già sottolineato, l'aggiunta anticipata del CaCO<sub>3</sub> ha consentito di evitare sia l'abbassamento del pH iniziale e di ottenere una maggiore stabilità dello stesso fino alla fine della prova (il parametro raggiunge un valore prossimo a 6). Nella fase metanigena si registra un andamento

oscillatorio nel tempo del pH tra 6-e 6,5 sia nella prova M<sub>3</sub> che M<sub>2</sub>. In ogni caso deve essere considerato necessariamente in relazione alla maggiore produzione di metano di M<sub>4</sub> l'impiego del fango anaerobico, sin dall'inizio della prova.

### 7.5.3 Prove con carico organico pari a 200g

#### Produzione di biogas nelle prove M<sub>1</sub>-200g e M<sub>2</sub>-200g

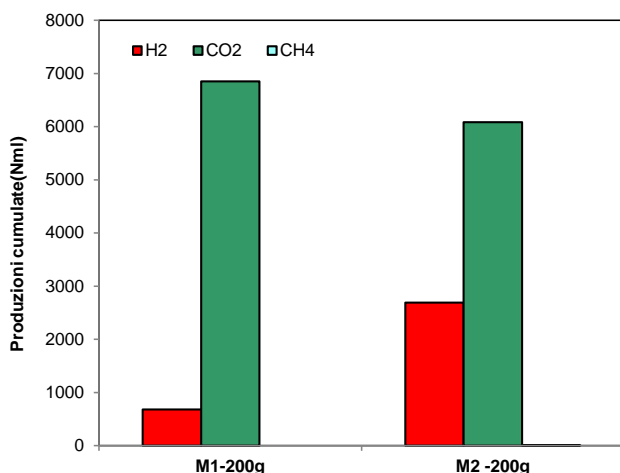
Nella Tabella 7.29 sono riportate le condizioni iniziali del batch per le prove M<sub>1</sub>-200g e M<sub>2</sub>-200g che risultano molto simili tra di loro. Si ricorda che le prove sono state condotte in condizioni analoghe, la sostanziale differenza è legata all'aggiunta di quantitativi diversi di CaCO<sub>3</sub> all'avviamento della prova e durante il processo di fermentazione.

Prova	pH <sub>0</sub>	ST <sub>0</sub> (%)	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
M <sub>1</sub> -200g	5,35	7,76	86,42	92,24	21,83
M <sub>2</sub> -200g	6,28	8,8	82,38	91,2	16,13

Tabella 7.29 Dati iniziali delle prove M<sub>1</sub>-200 g e M<sub>2</sub>-200 g

Si nota infatti che nella prova M<sub>2</sub>-200g l'aggiunta iniziale di 14 g/l circa di reagente ha prodotto un aumento di pH maggiore.

Nella Figura 7.79 sono indicate le produzioni cumulative di idrogeno, metano e anidride carbonica espresse in Nml, affiancate dalla Tabella 7.33 in cui sono mostrate le massime percentuali di idrogeno in volume raggiunte.



Prova	H <sub>2</sub> (%)
M <sub>1</sub> -200g	23
M <sub>2</sub> -200g	43

Tabella 7.30 Percentuali in volume massime di idrogeno

Figura 7.79 Produzioni cumulative nelle prove M<sub>1</sub>-200g e M<sub>2</sub>-200g

Le prove hanno avuto un andamento complessivo molto differente e strettamente collegato ai processi di acidificazioni che si sono innescati durante la prima fase fermentativa di acidogenesi. E' possibile osservare (Figura 7.80), che sebbene la produzione di biogas sia maggiore per la prova M<sub>2</sub>-200g (7535,17 Nml) rispetto alla prova M<sub>1</sub>-200 g (8775,66 Nml), tale aumento è risultato pari a circa il 14%, mentre una differenza sostanziale si è rilevata in termini di produzioni cumulative di H<sub>2</sub>: nella prova M<sub>2</sub>-200g è aumentata di circa il 75% rispetto alla prova M<sub>1</sub>-200g raggiungendo un cumulato pari a 2691,37 Nml.

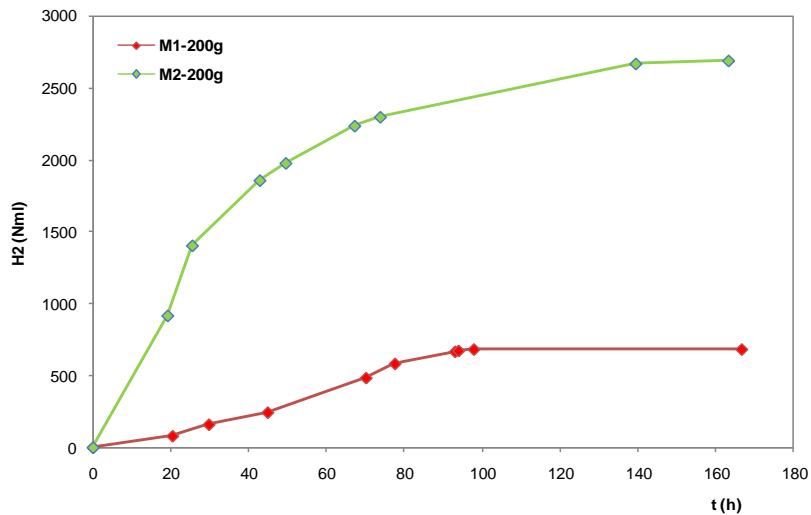


Figura 7.80 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nei batch M<sub>1</sub>-200g ed M<sub>2</sub>-200g

Sia il tempo di avviamento della produzione del gas che il raggiungimento del picco di produzione del gas sono molto differenti: nella prima prova l'avviamento produttivo è molto lento (il picco percentuale massimo si è verificato dopo circa 45 h) ed inoltre si raggiungono percentuali produttive del gas molto basse (la massima rilevata è pari al 22%); nella seconda prova invece la percentuale massima di H<sub>2</sub> si è verificata già prima delle 20 h e con valori più elevati (43%).

Produzione di acidi grassi e andamento del pH nelle prove M<sub>1</sub>-200g ed M<sub>2</sub>-200g

Il consistente aumento osservato riguardo alla produzione di H<sub>2</sub> per la prova M<sub>2</sub>-200g è indubbiamente legato all'andamento del pH all'interno dei reattori batch. Nella prova M<sub>1</sub>-200g la correzione iniziale minore non è riuscita a far fronte all'eccessiva acidificazione che si è verificata durante la fase acidogenica legata all'aumento del carico organico, la quale ha condotto il pH verso valori poco superiori a 4 (Figura 7.81).

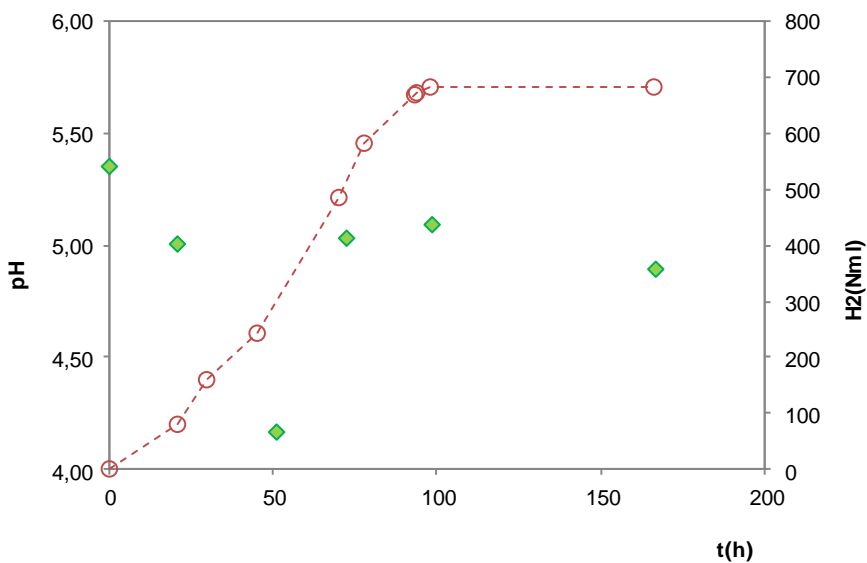


Figura 7.81 Profilo temporale del pH e dell'idrogeno M<sub>1</sub>-200g



Tali condizioni non risultano ottimali per i microrganismi idrogeno-produttori, ma anzi possono causare all'interno del sistema degli shift-metabolici tali da innescare meccanismi di solventogenesi, in cui la produzione di H<sub>2</sub> non si verifica.

La correzione del pH effettuata in corrispondenza delle 50 h circa dall'avviamento del processo ha riportato il parametro attorno a valori prossimi a 5, consentendo di raggiungere una produzione comunque molto bassa del gas. L'acidificazione eccessiva legata all'aumento del carico è evidente anche in relazione all'andamento dei VFA (Figura 7.82); l'acido principalmente prodotto nella fase iniziale del processo fermentativo è risultato l'acetico, il quale raggiunge attorno alle 50 h circa (istante di massima diminuzione del pH) un picco pari a circa 9200 ppm; durante la fase di diminuzione dell'H<sub>2</sub> è possibile notare tra i metaboliti un aumento della produzione di acido propionico.

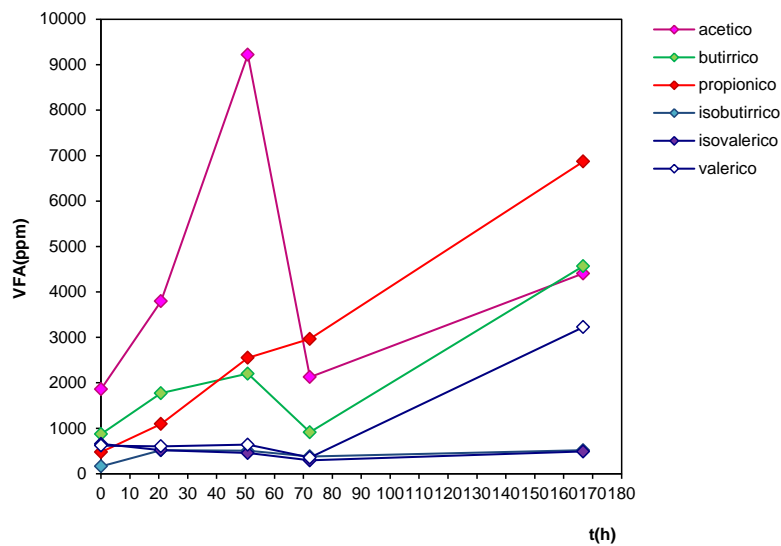


Figura 7.82 Profilo temporale degli acidi grassi nella prova M<sub>1</sub>-200g

Per quanto riguarda la prova M<sub>2</sub>-200g, anche in questo caso rispetto alle precedenti prove in batch con carico dimezzato si è verificata una maggiore acidificazione (Figura 7.83). Tuttavia, alla luce delle criticità emerse dalla prova M<sub>1</sub>-200g si è deciso in questo caso di intervenire sin da inizio prova per evitare bruschi abbassamenti del pH che potessero inibire la produzione di H<sub>2</sub>. La correzione iniziale maggiore ha consentito infatti di raggiungere una produzione cumulata maggiore del gas; durante la fase esponenziale di crescita del gas si nota infatti che il pH diminuisce raggiungendo valori di poco inferiori a 5. Del resto le due successive correzioni di pH effettuate in corrispondenza delle 44 h e delle 68 h circa (14 g complessivi di agente tamponante) hanno consentito di sostenere la produzione del gas per un maggior tempo consentendo di ottenere risultati confrontabili in termini produttivi rispetto alle prove con carico minore, date anche le maggiori criticità riscontrate nel processo.

Per quanto riguarda la produzione di acidi grassi nella prova è possibile osservare corrispondentemente all'aumento della produzione di H<sub>2</sub>, un aumento dell'acido acetico e butirrico (Figura 7.84).

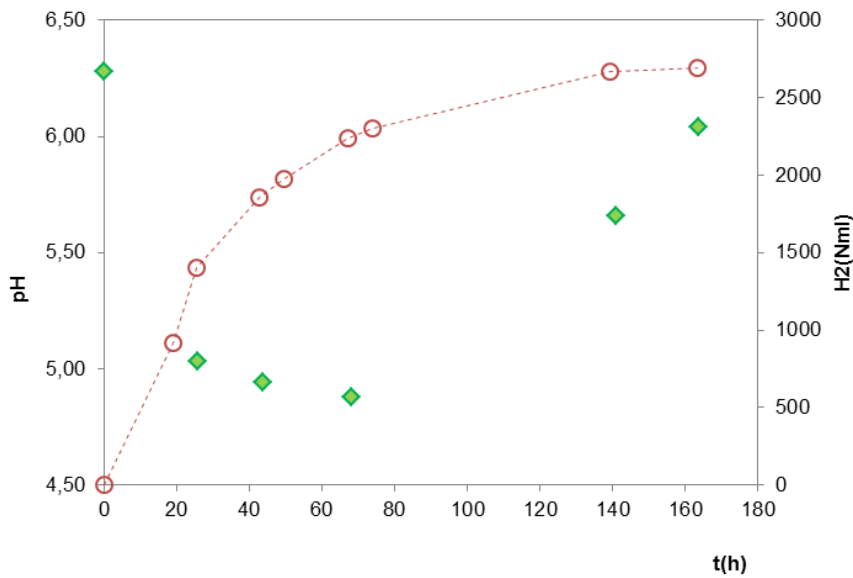


Figura 7.83 Profilo temporale del pH nella prova M<sub>2</sub>-200g

Anche in questo caso la produzione massima degli acidi è risultata dell'ordine dei 9000 ppm

Complessivamente le produzioni degli altri metaboliti prodotti in entrambe le prove sono risultate comprese entro i 1000 ppm.

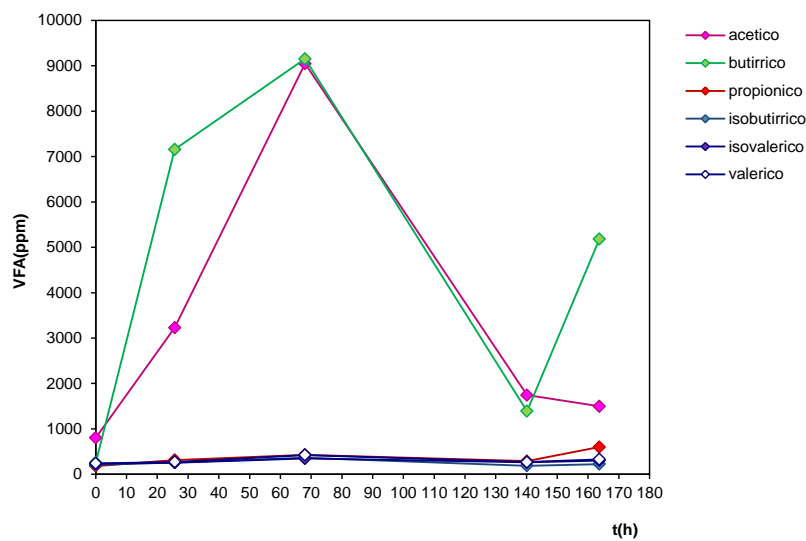


Figura 7.84 Profilo temporale degli acidi grassi nella prova M<sub>2</sub>-200g

### 7.5.1 Confronti relativi alle prove con carico organico pari a 200 g

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno a partire dagli scarti di origine domestica, utilizzando un carico organico doppio rispetto alle prove precedentemente condotte con il medesimo materiale.

L'obiettivo è stato dunque quello di valutare la possibilità di condurre il processo di fermentazione finalizzato alla produzione di H<sub>2</sub> con un carico pari a 200 g di substrato organico e successivamente dopo aver accertato la fattibilità di processo

della fase batch valutare la possibilità di realizzare il processo in semicontinuo con tale carico mettendone in evidenza le eventuali criticità.

Dalla Figura 7.85 si evince che sebbene la quantità complessiva di biogas rilevata sia maggiore di circa il 14% per la prova M<sub>2</sub>-200g rispetto alla prova M<sub>1</sub>-200g, una differenza sostanziale si è rilevata in termini di produzioni cumulate di H<sub>2</sub> che ha raggiunto un cumulo pari a 2691,37 Nml nella seconda prova (nella prova M<sub>1</sub>-200g la produzione ha raggiunto i 682,94 Nml).

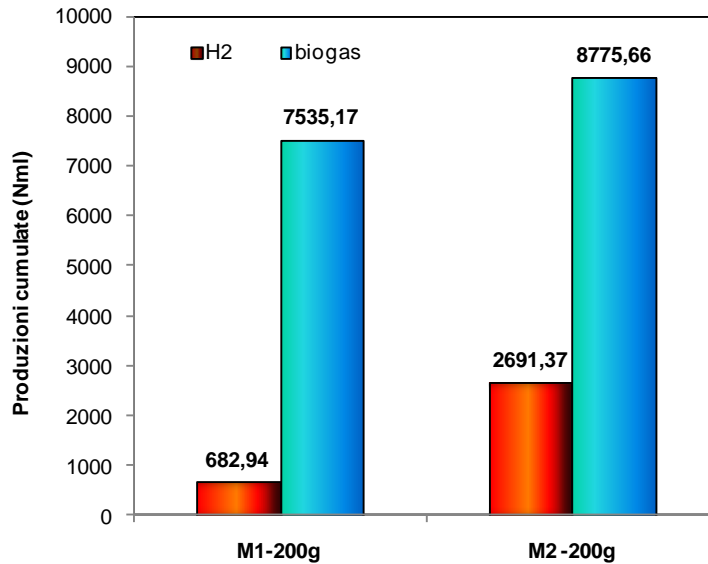


Figura 7.85 Produzione finale di biogas e di idrogeno nelle prove M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-200g

Complessivamente la produzione percentuale di idrogeno finale ottenuta sul totale del biogas è risultata pari a circa il 31% nella prova M<sub>2</sub>-200g e al 9% nella prova M<sub>1</sub>-200g. Come mostrato in Figura 7.86 le produzioni normalizzate di H<sub>2</sub> normalizzate rispetto ai grammi di TOC iniziale nei batch e confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M<sub>2</sub>-200g mostra il rendimento maggiore con una produzione di H<sub>2</sub> pari a circa 167 Nml/g TOC<sub>0</sub>.

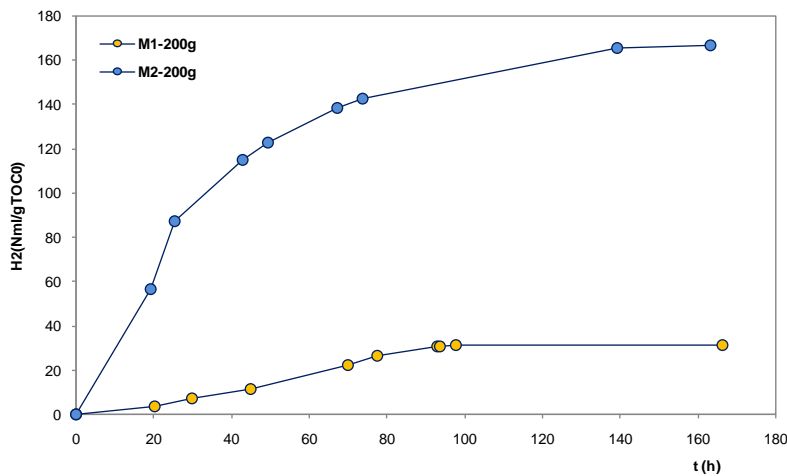


Figura 7.86 Profilo temporale delle produzioni normalizzate dell'idrogeno nelle prove M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-200g

La principale criticità riscontrata nelle prove è legata alla maggiore acidificazione del processo che si è verificata durante le prime fasi del processo di digestione legata all'aumento del carico organico. Tale fenomeno è stato rilevato in termini di aumento della concentrazione degli acidi acetico e butirrico che hanno raggiunto concentrazioni di molto superiori a quelle rilevate nelle prove omologhe con carico dimezzato. Tuttavia, la maggiore correzione iniziale effettuata unitamente alle due correzioni effettuate durante il corso della seconda prova hanno consentito di ottenere nella prova M<sub>2</sub>-200g una produzione di H<sub>2</sub> maggiore rispetto a quella ottenuta nelle prova omologhe con carico pari a 100 g di M (M<sub>1</sub> e M<sub>2</sub>-Figura 7.87).

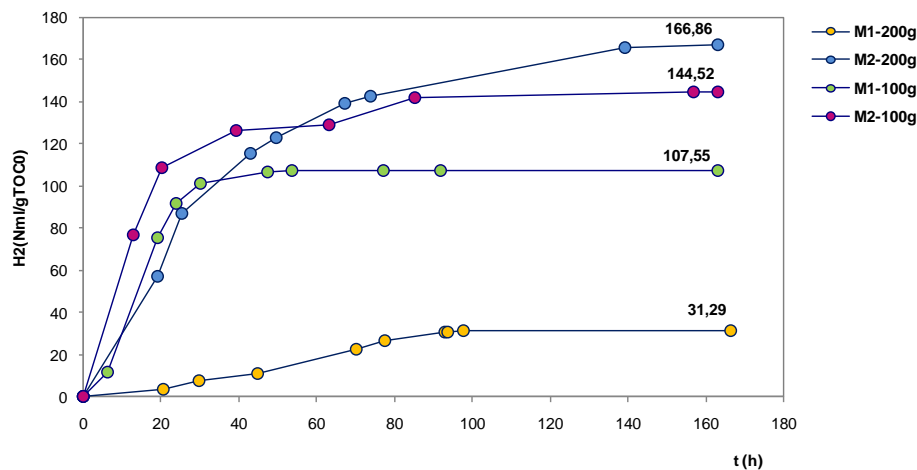


Figura 7.87 Profilo temporale delle produzioni normalizzate dell'idrogeno nelle prove realizzate sul materiale M con carico pari a 100 g e 200 g

Nella Figura 7.88 è mostrato il confronto tra i due andamenti del pH; in essa è possibile osservare la minore diminuzione del pH nella seconda prova.

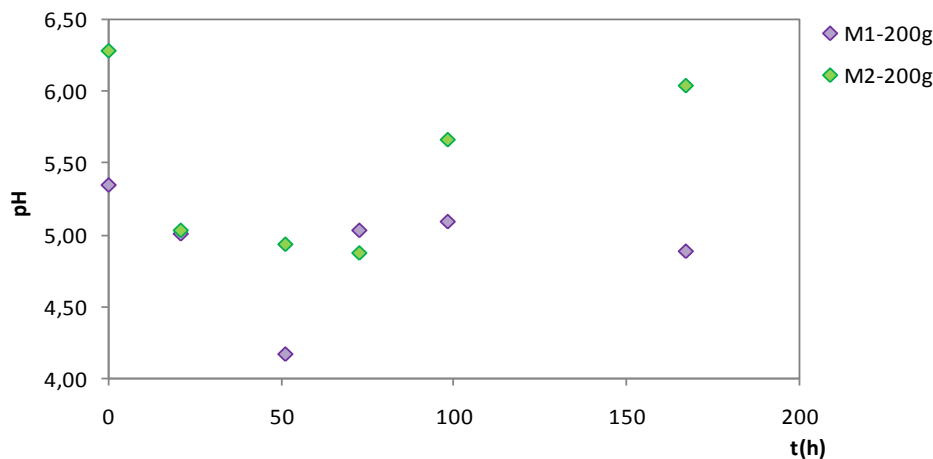


Figura 7.88 Confronto tra l'andamento del pH nelle due prove M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-200g

Per quanto riguarda la fase *lag* relativa ai microrganismi idrogeno-produttori in Tabella 7.31 sono riportati i dati ottenuti tramite l'elaborazione con il modello di Gompertz. Si noti che è stato riportato il confronto con le prove omologhe con carico inferiore (M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-100g).

Prova	Ps (ml)	$\lambda$ (h)	Rm (ml/h)	r <sup>2</sup>
M <sub>1</sub> -100g	1803,14	4,95	96,12	0,9997
M <sub>2</sub> -100g	1641,34	2,51	119,97	0,9873
M <sub>1</sub> -200g	652,27	22,32	10,65	0,9996
M <sub>2</sub> -200g	2638,22	3,96	90,32	0,9995

**Tabella 7.31 Parametri ottenuti tramite il modello di Gompertz relativi alle diverse prove effettuate**

Dal confronto tra le prove M<sub>2</sub>-200 g ed M<sub>1</sub>-100g si osserva che il tempo di acclimatazione dei microrganismi e il *rate* di produzione sono molto simili, segno che nell'ultima prova con carico maggiorato (M<sub>2</sub>-200g) si sono istaurate condizioni del tutto simili a quelle del batch con carico minore. Nella prova M<sub>1</sub>-200g invece la difficoltà di controllo del pH e la conseguente immediata acidificazione già a partire dallo stadio iniziale ha generato un rallentamento notevole del tempo di acclimatazione dei microrganismi, il quale risulta essere di molto superiore rispetto alle prove con carico pari a 100 g; inoltre anche la velocità di produzione risulta ridotta di molto rispetto sia alla prova omologa M<sub>2</sub>, che a quelle con carico inferiore.

## 7.6 PROVE IN BATCH CON DROGAGGIO DI NICHEL SUL MATERIALE M

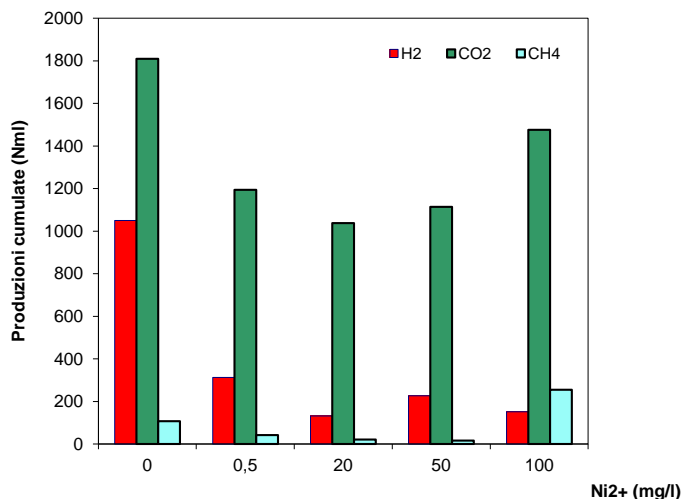
### Produzione di biogas

In questo paragrafo sono riportati i risultati relativi alle prove con il drogaggio di nichel effettuate sulla matrice M in reattori provvisti di agitazione meccanica. Come mostrato in Tabella 7.32 i parametri relativi alle condizioni iniziali dei batch in condizioni umide sono molto simili. Il TOC verrà preso in esame più in dettaglio nel paragrafo riguardante i bilanci del carbonio.

Prova	pH <sub>0</sub>	SV <sub>0</sub> (%)	Ut (%)	TOC <sub>0</sub> (g)
Ni <sup>2+</sup> =0 mg/l	6,82	70,11	96,44	4,73
Ni <sup>2+</sup> =0,5 mg/l	5,82	88,18	94,46	4,87
Ni <sup>2+</sup> =5 mg/l	5,88	76,38	95,34	5,06
Ni <sup>2+</sup> =20 mg/l	5,90	69,22	96,82	4,94
Ni <sup>2+</sup> = 50 mg/l	5,72	74,37	95,63	4,76
Ni <sup>2+</sup> = 100 mg/l	5,62	74,28	95,58	4,74

**Tabella 7.32 Dati iniziali dei batch a diverse concentrazioni di nichel**

Nella Figura 7.89 sono indicate le produzioni cumulative di idrogeno, metano e anidride carbonica espresse in Nml, affiancate dalla Tabella 7.33 in cui sono mostrate le massime percentuali di idrogeno in volume raggiunte.



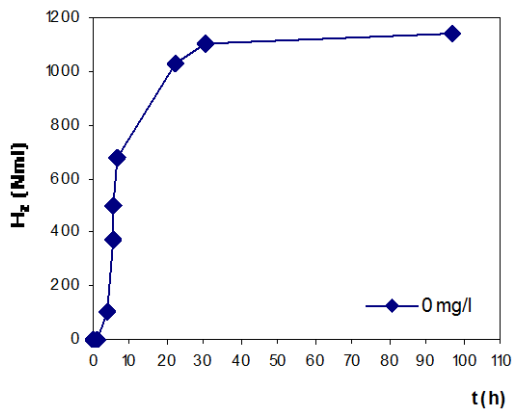
Prova	H <sub>2</sub> (%)
Ni <sup>2+</sup> =0 mg/l	48
Ni <sup>2+</sup> =0,5 mg/l	32
Ni <sup>2+</sup> =5 mg/l	39
Ni <sup>2+</sup> =20 mg/l	16
Ni <sup>2+</sup> = 50 mg/l	25
Ni <sup>2+</sup> = 100 mg/l	14

**Tabella 7.33 Percentuali in volume massime di idrogeno**

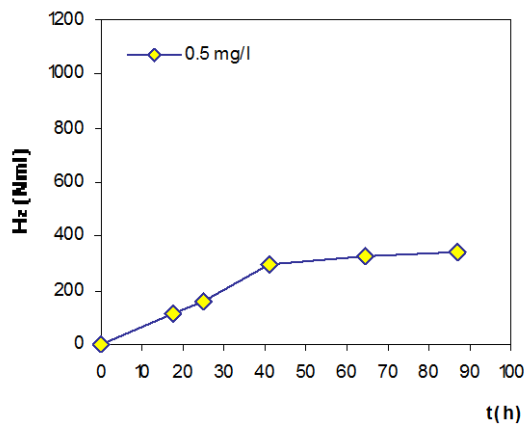
**Figura 7.89 Produzioni cumulate di gas nelle prove a diversa concentrazione di nichel**

Nessuna prova ha mostrato un miglioramento in termini di rese di produzione dell'H<sub>2</sub> al variare della concentrazione di nichel; al contrario la resa tende a diminuire sin dalle concentrazioni più basse di drogaggio del nichel. La produttività del bianco, infatti, è risultata notevolmente più elevata (1049,25 Nml) rispetto alle altre prove: già nelle prove a concentrazione pari a 0,5 e 5 mg/l si osserva un dimezzamento della produttività che raggiunge nella prova 100 mg/l un valore pari a circa 150 Nml. Si osserva anche una diminuzione notevole della percentuale di idrogeno all'interno del biogas per concentrazioni di nichel superiori a 5 mg/l. Alla fine di ogni prova è stato rilevato un avvio della fase metanigena.

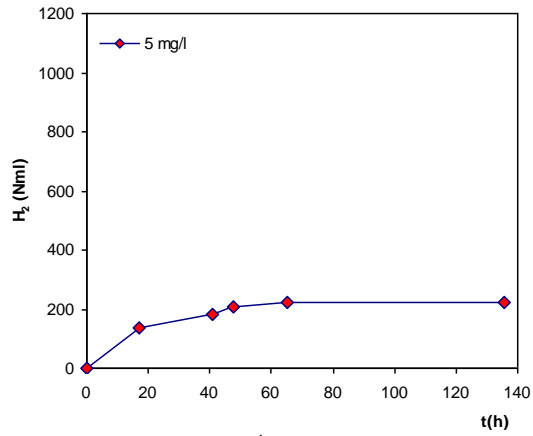
L'immediato effetto di inibizione esplicito dal nichel potrebbe essere legato al fatto che il rifiuto è caratterizzato da un quantitativo molto basso del metallo (al di sotto del limite di rilevabilità dello spettrofotometro ad assorbimento atomico, impiegato nell'analisi), diversamente da quanto accade per il ferro sul materiale FW; pertanto la biomassa batterica che si sviluppa, in modo particolare quella idrogeno-produttrice, potrebbe essere molto sensibile a quantitativi minimi del metallo all'interno dell'ambiente di crescita. Dalla rappresentazione delle produzioni cumulate di idrogeno nel tempo per le prove a diversa concentrazione di nichel realizzate (Figura 7.90) si osserva che, unitamente alla diminuzione della produzione di H<sub>2</sub> si verifica un aumento del tempo di acclimatazione dei microrganismi H<sub>2</sub>-produttori (compreso tra le 20-25 h) per le concentrazioni superiori a 20 mg/l di nichel.



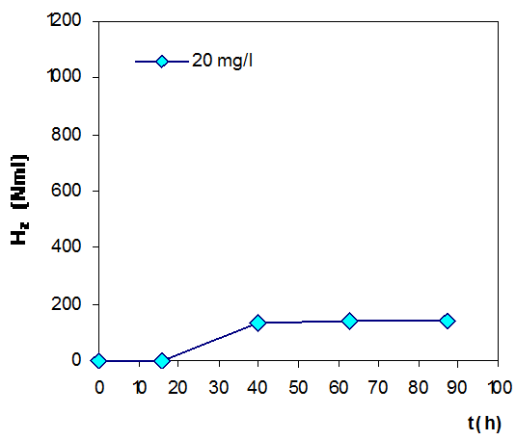
a)



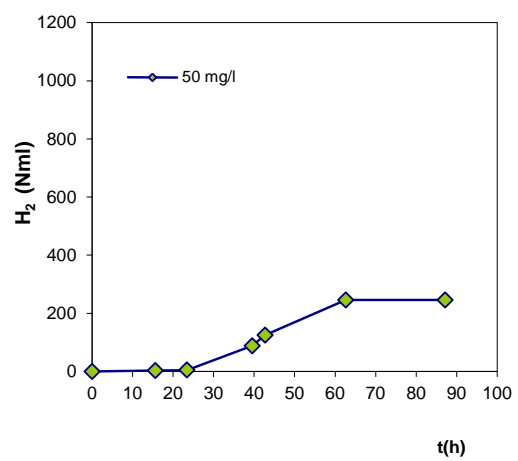
b)



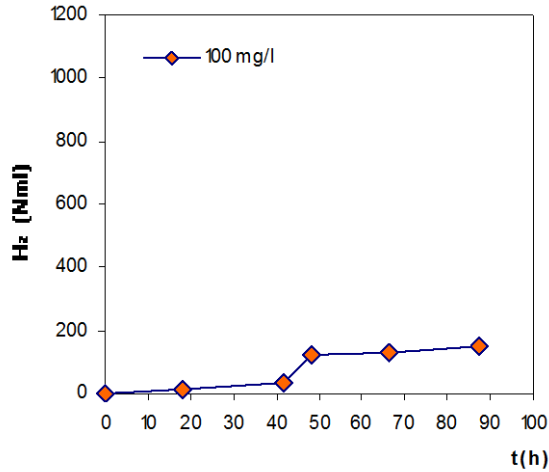
c)



d)



e)



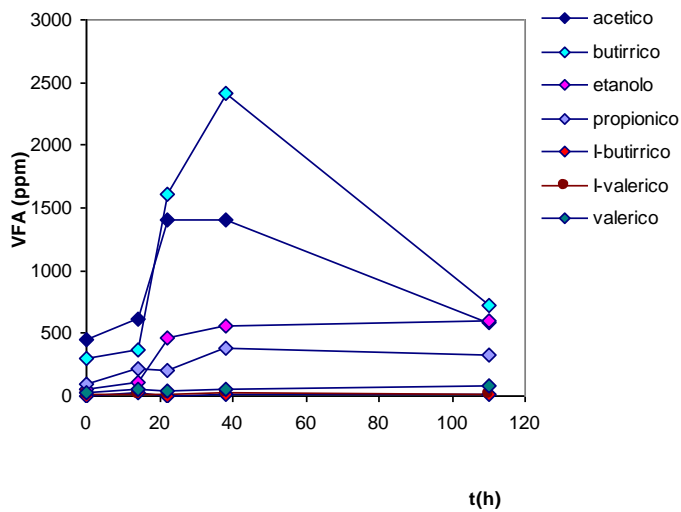
f)

Figura 7.90 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nel batch; test di controllo (a); Ni<sup>2+</sup>=0,5mg/l (b); Ni<sup>2+</sup>=5mg/l (c); Ni<sup>2+</sup>=20 mg/l (d); Ni<sup>2+</sup>=50 mg/l (e); Ni<sup>2+</sup>=100 mg/l (f)

Produzione di acidi grassi e pH

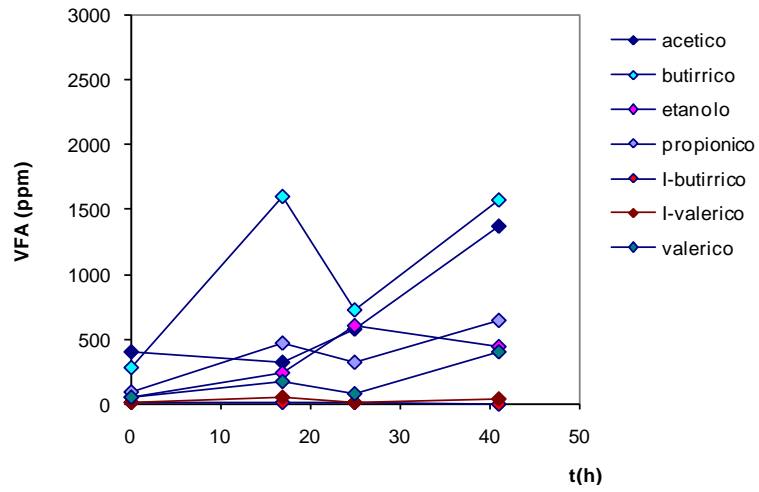
Come nelle prove precedentemente descritte relativamente ai VFA, le maggiori produzioni totali sono state rilevate per gli acidi acetico e butirrico ( Figura 7.91).

E' possibile osservare un trend crescente nel tempo per l'acetico tutte le prove, tuttavia i batch con la maggiore produzione di idrogeno (con la minore concentrazione di nichel) hanno mostrato i valori più alti di produzione (intorno ai 1400 ppm) rispetto alle altre prove. Le prove con concentrazioni pari a 50 e 100 mg/l hanno mostrato dei valori più bassi dell'acido (inferiori a 900 ppm). Anche per il butirrico si osserva un andamento complessivamente crescente nelle prove; la produzione massima è stata rilevata per il bianco (circa 2400 ppm), mentre anche in questo caso le prove con dosaggi maggiori di nichel presentano una produzione più bassa dell'acido.

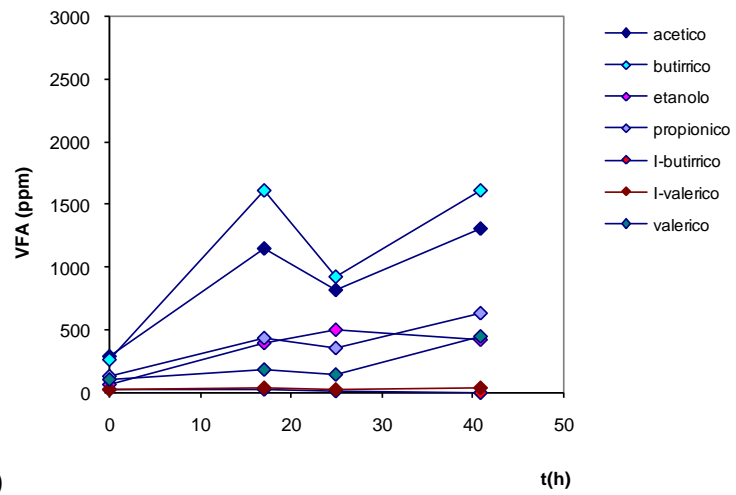


a)

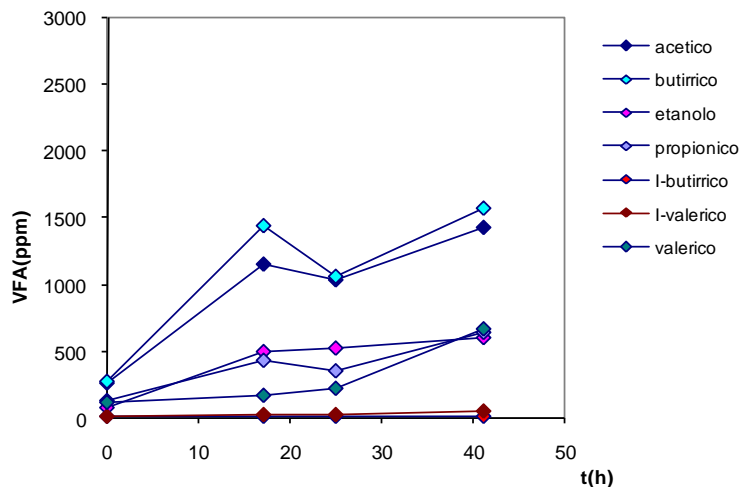




b)



c)



d)

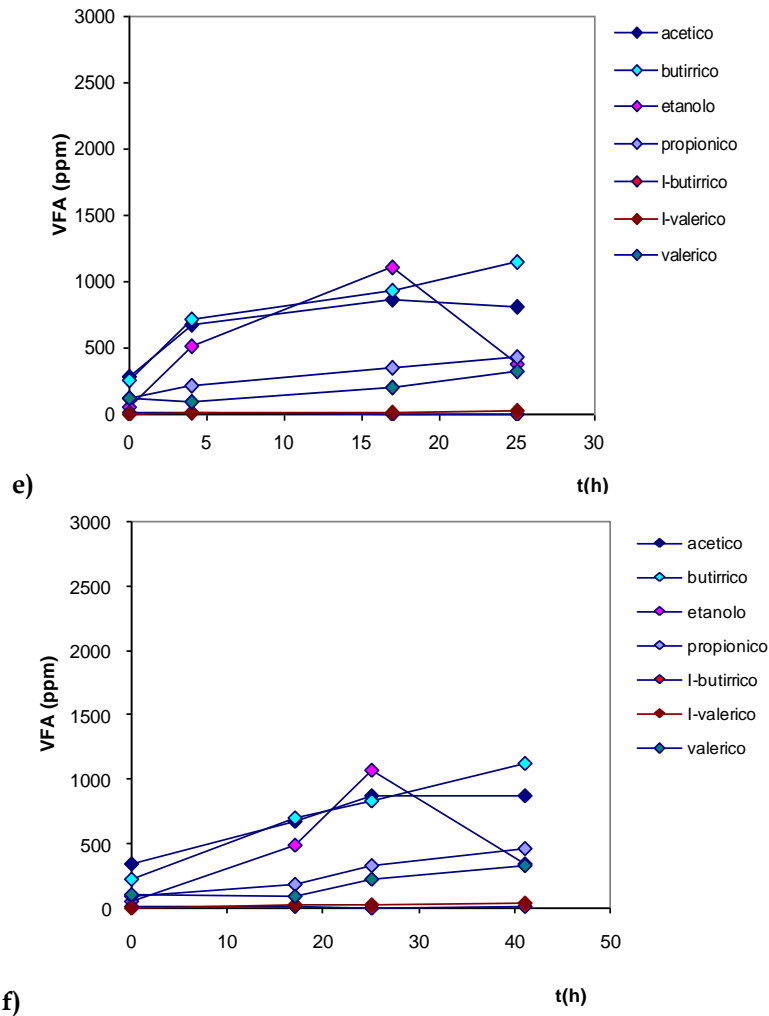


Figura 7.91 Profilo temporale della produzione di acido acetico e butirrico nel test di controllo (a);  $Ni^{2+}=0,5mg/l$  (b);  $Ni^{2+}=5mg/l$  (c);  $Ni^{2+}=20 mg/l$  (d);  $Ni^{2+}=50 mg/l$  (e);  $Ni^{2+}=100 mg/l$  (f)

L'acido propionico risulta poco variabile nel tempo e la concentrazione dello stesso è risultata sempre inferiore ai 700 ppm; la diminuzione dell'attività dei batteri idrogeno-produttori e quindi della quantità di idrogeno prodotta non sembra pertanto dovuta all'accumulo dell'acido all'interno del sistema. In corrispondenza delle prove a 50 e 100 mg/l è stato osservato un aumento dell'etanolo (che raggiunge un valore massimo in queste prove compreso tra i 1000 e i 1100 ppm); quest'ultimo è stato rilevato nel digestato a concentrazioni inferiori ai 200 ppm nella fase di maggiore produzione di  $H_2$  nel test di controllo e nel batch drogato con 0,5 mg/l di nichel.

Per quanto riguarda l'isovalerico e l'isobutirrico, sono state rilevate produzioni minori di 55 ppm durante il corso delle prove; per il valerico sono state rilevate produzioni dell'ordine dei 200 ppm in tutte le prove, eccetto nell'ultimo step temporale per il quale si è riscontrato un aumento della sua concentrazione, in particolare per la prova con 20 mg/l di nichel (Figura 7.91).

E'probabile che un effetto inibitorio sia esplicito sui principali metaboliti prodotti, al crescere della concentrazione di nichel, in particolare per

concentrazioni del metallo superiori ai 20 mg/l. In tali condizioni è possibile notare infatti una diminuzione nella produzione totale dell'acetato e del butirrato, corrispondentemente alla diminuzione della produzione di H<sub>2</sub>.

Per quanto riguarda il pH è stata rilevata anche in questo caso una bassa variabilità dello stesso in relazione alla concentrazione del nichel. Il parametro risulta compreso tra valori prossimi a 4,5-4,8 (nella fase iniziale) e 5,7. Sono presenti in letteratura (Fang and Liu, 2001; Noike e Mizuno, 2000; Zoetemeyer *et al.*, 1982; Chen *et al.*, 2002) molti casi come il presente in cui sono state individuate per tali pH fermentazioni di tipo acetico-butirrico connesse alla produzione biologica di H<sub>2</sub>. In Figura 7.92 è possibile osservare la stabilità del valore medio del parametro per le diverse prove analizzate al variare della concentrazione di nichel.

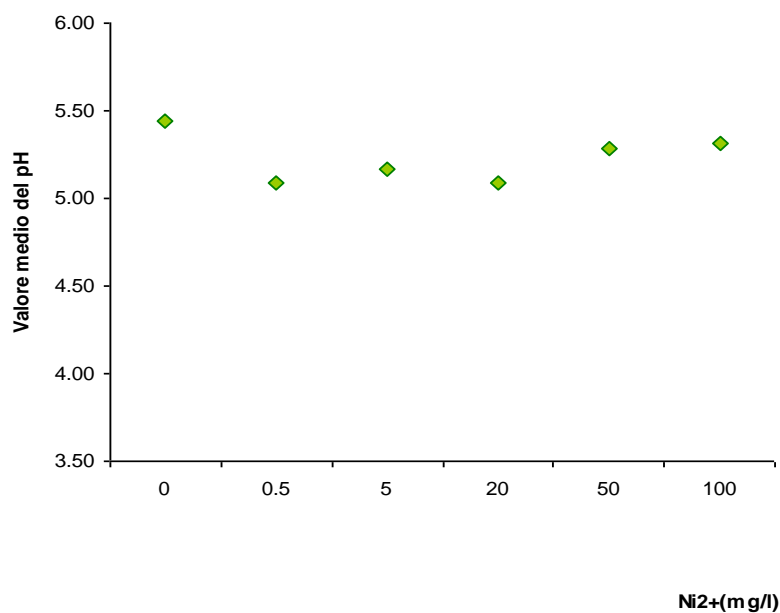


Figura 7.92 Valore medio del pH nelle diverse prove realizzate

### 7.6.1 Confronti

Si riportano di seguito i grafici relativi al confronto delle prove batch effettuate, in termini di produzione normalizzata di idrogeno rispetto al contenuto di carbonio iniziale nel batch (Figura 7.93 e Figura 7.94). Appare evidente il decremento della produzione già dalle più basse concentrazioni del metallo.

Anche l'elaborazione dei dati col modello di Gompertz ha confermato l'effetto inibitorio esercitato dal nichel sulla produzione di H<sub>2</sub> (Tabella 7.34).

Tralasciando la prova a 5 mg/l per la quale l'interpolazione col modello non è stata possibile, dalla Tabella 7.34 è possibile notare che all'aumentare della concentrazione del nichel cresce il parametro  $\lambda$  (h) rappresentativo del tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori. Il valore del parametro infatti passa da valori pari a circa 4 e 7 ore nel test di controllo e nella prova a 0,5 mg/l a valori compresi tra le 18 e le 33 ore per le prove con concentrazione superiore ai 20 mg/l di metallo.

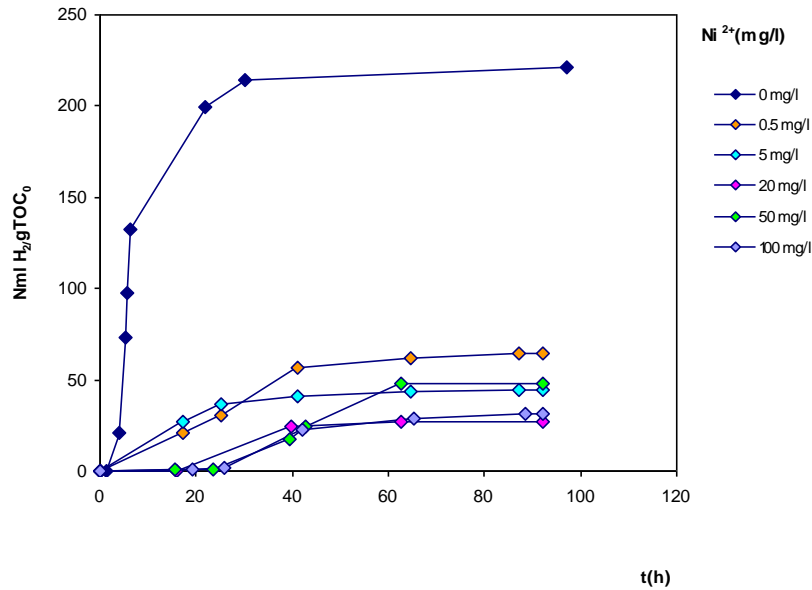


Figura 7.93 Produzione cumulativa normalizzata di idrogeno nelle diverse prove in funzione del tempo

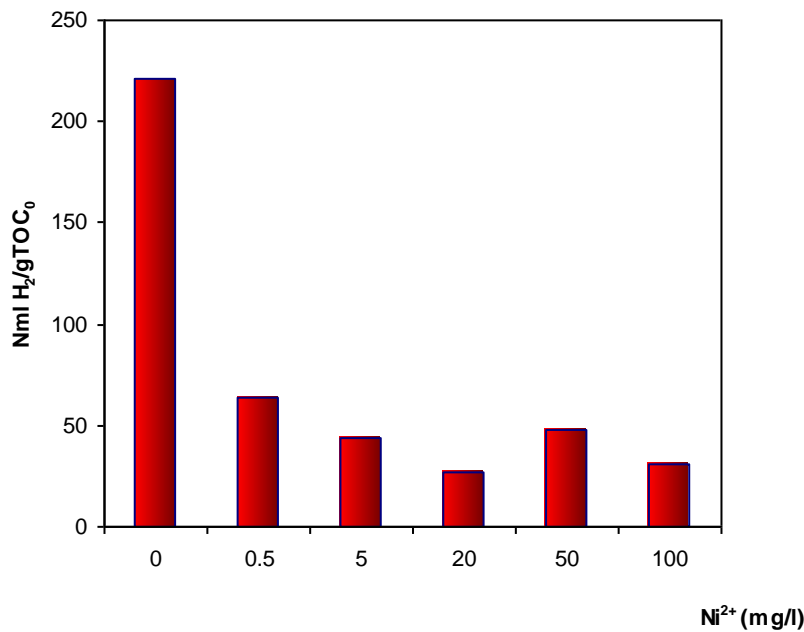


Figura 7.94 Produzione cumulativa massima normalizzata di idrogeno nelle diverse prove

Prova	Ps (ml)	$\lambda$ (h)	Rm (ml/h)	r <sup>2</sup>
Ni <sup>2+</sup> =0 mg/l	1089,39	3,92	290,64	0,9952
Ni <sup>2+</sup> =0,5 mg/l	341,38	7,17	9,97	0,9946
Ni <sup>2+</sup> =20 mg/l	143,30	18,55	8,43	0,9999
Ni <sup>2+</sup> = 50 mg/l	249,64	33,28	13,67	0,9988
Ni <sup>2+</sup> = 100 mg/l	160,75	25,77	7,99	0,9977

Tabella 7.34 Parametri ottenuti col modello di Gompertz relativi alle prove con drogaggio di nichel

Del resto anche nella prova non interpolata col modello di Gompertz è possibile stimare (tramite il trend dei dati sperimentali), dei valori per i parametri  $\lambda$  e  $R_m$  paragonabili alla prova drogata a 0,5 mg/l, pur raggiungendo quest'ultima dei maggiori valori nella produzione finale di  $H_2$ .

A differenza del ferro, il nichel ha esplicato un effetto inibente sui microrganismi  $H_2$ -produttori già a partire da dosaggi molto bassi, con una rapida diminuzione della produzione del gas accompagnata da un aumento del tempo di avvio della fase esponenziale al crescere della concentrazione del nichel rispetto al bianco. Si osserva infatti una diminuzione della resa di  $H_2$  dal valore di 221,6 Nml/gTOC<sub>0</sub> per il test di controllo al valore di circa 30 Nml/gTOC<sub>0</sub> per la massima concentrazione di nichel.

L'immediato effetto di inibizione esplicato dal nichel potrebbe essere legato al fatto che il rifiuto è caratterizzato da un quantitativo molto basso del metallo, diversamente da quanto accade per il ferro; pertanto la biomassa batterica potrebbe essere molto sensibile anche a quantitativi minimi del metallo all'interno dell'ambiente di crescita.

## **7.7 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE IN MERITO ALLE PROVE REALIZZATE CON I METALLI**

Da quanto esposto, anche in relazione alle significative differenze rispetto a quanto determinato in esperienze su substrati semplici e/o sintetici, emerge dunque l'importanza di testare l'influenza dei metalli su processi di produzione di  $H_2$  da substrato reale al fine di comprendere meglio gli aspetti relativi all'applicazione nonché all'ottimizzazione del processo su scala più ampia e in particolare in relazione al potenziale utilizzo dei rifiuti organici.

Ulteriori analisi ed approfondimenti dovrebbero essere condotti allo scopo di comprendere qual è la frazione di ferro delle concentrazioni rilevate come ottimali (1-2 g/l) effettivamente biodisponibile ai microrganismi idrogeno-produttori allo scopo di comprendere gli effetti del metallo sulle cinetiche di produzione del gas. Non è da sottovalutare inoltre il fatto che tali quantitativi di ferro sono rilevanti, pertanto nell'ottica del proseguimento di questo filone di ricerca deve essere certamente considerata la loro presenza in relazione al possibile uso del digestato derivante dal processo della fermentazione.

## **7.8 PROVE IN REATTORE SEMICONTINUO PER LA PRODUZIONE DI $H_2$ SUL MATERIALE M**

### **7.8.1 Prove con carico organico pari a 100 g**

In questo paragrafo verranno discussi i risultati ottenuti relativamente alle prove in reattore semicontinuo finalizzate alla produzione di  $H_2$ , utilizzando come substrato il materiale M.

Tutte le prove nello stadio iniziale sono realizzate nelle condizioni ottimali individuate per la produzione di  $H_2$  sul materiale M in fase batch (volume di lavoro pari a 800 ml, inoculo scottato pari al 30% in peso della miscela, utilizzo di 7 g/l di  $CaCO_3$  come agente tamponante). Tuttavia le tre prove realizzate, hanno

caratteristiche diverse in relazione alle modalità operative dell'alimento, come descritto nel dettaglio nel Capitolo 5. Si riportano di seguito i risultati delle tre prove realizzate ricordando che le prime due prove sono state necessarie per la messa a punto delle condizioni idonee alla realizzazione del processo in semicontinuo, applicate nella terza prova.

### Prova M-SC<sub>1</sub>

La prova M-SC<sub>1</sub> costituisce la prima prova di avviamento del semicontinuo; si è deciso di effettuare un alimento giornaliero che ha previsto la sostituzione del 50% in volume della miscela all'interno del reattore. Ogni alimento è costituito dal substrato M, dall'inoculo scottato e CaCO<sub>3</sub>, in miscela con acqua, in proporzioni tali da rispettare i rapporti quantitativi presenti all'interno del reattore, tenendo conto, al momento della preparazione dell'alimento, della variazione dei solidi totali subita dal materiale. Soltanto il primo alimento è costituito da una miscela di acqua ed M; la scelta è stata legata al fatto che quest'ultimo è stato inserito dopo 47,25 h a seguito della massima produzione di H<sub>2</sub> (22 h), non troppo oltre lo start-up della prova. La prova ha previsto l'inserimento di quattro alimenti, il cui inserimento è stato effettuato nei tempi riportati in Tabella 7.35. Di seguito è riportato l'andamento della composizione percentuale del biogas (Figura 7.95) e l'andamento della produzione cumulata di H<sub>2</sub> (Figura 7.96).

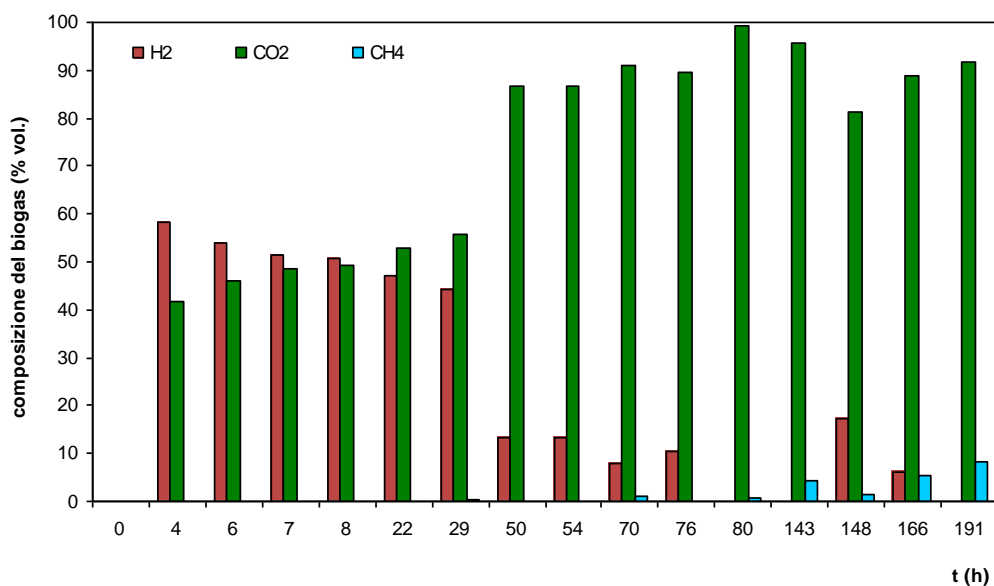


Figura 7.95 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M-SC<sub>1</sub>

Alimento	Tempo (ore cumulate)
A0	47,25
A1	71,45
A2	144,45
A3	168,10

Tabella 7.35 Tempi di inserimento degli alimenti effettuati (M-SC<sub>1</sub>)

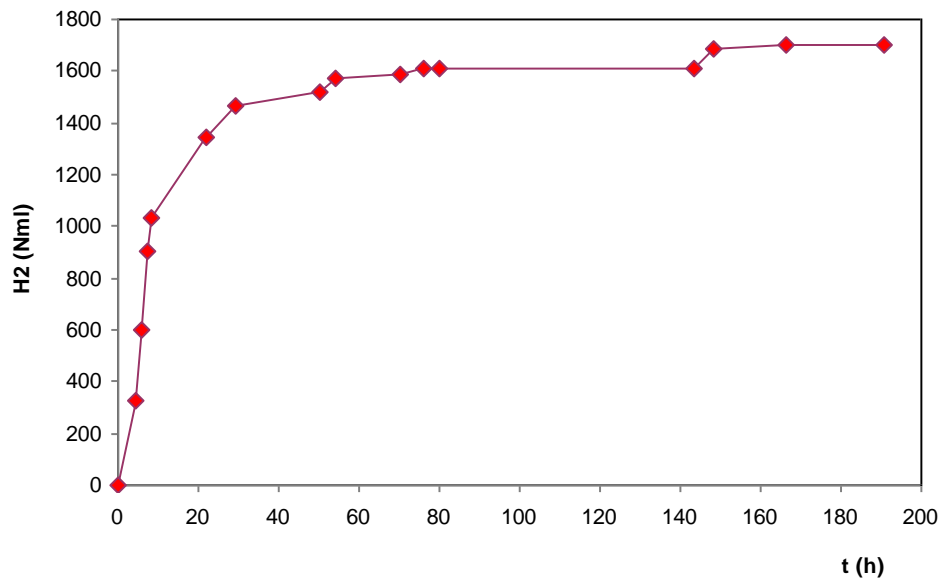
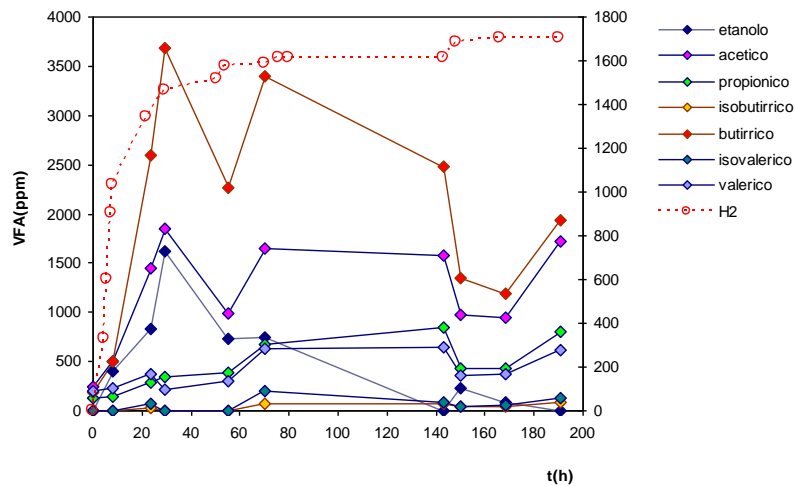


Figura 7.96 Profilo temporale della della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M-SC<sub>1</sub>

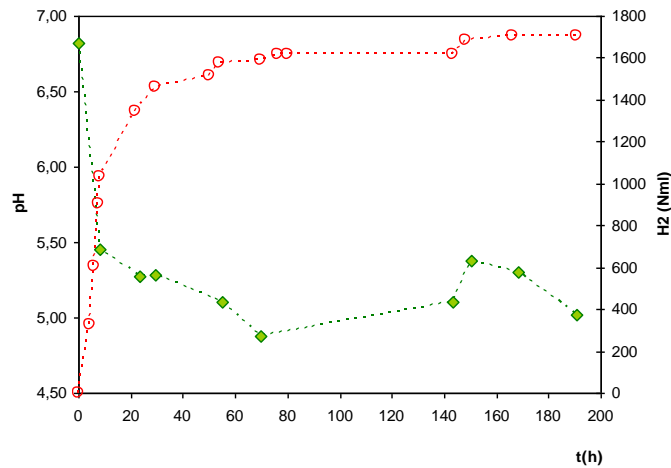
E' possibile osservare nel profilo temporale relativo alla produzione del gas delle piccole rampe successive legate all'inserimento degli alimenti successivi nel tempo. La presenza dell'idrogeno nella composizione percentuale del biogas è rilevabile oltre le 22 ore; normalmente nei reattori in batch è possibile osservare che la produzione di H<sub>2</sub> decade entro le 48 ore, in questo caso si nota invece che la percentuale è variabile tra il 13 e il 17% nelle ore successive. Tuttavia a partire dalle 70 ore è possibile notare la comparsa del metano nel biogas. Nella prova probabilmente l'inserimento del primo alimento successivamente al raggiungimento del primo picco di produzione dell'idrogeno non contribuisce a sostenere la produzione del gas nel tempo. Infatti, dopo l'inserimento di quattro alimenti la produzione dell'idrogeno decade definitivamente. Complessivamente nella prova il volume di biogas ottenuto è risultato pari a 5612,18 Nml di cui 1705,02 Nml di H<sub>2</sub>.

Per quanto riguarda le produzioni di acidi grassi (Figura 7.97 a) è possibile osservare che la produzione di H<sub>2</sub> è associata alla formazione di acido butirrico, che raggiunge nella prima fase di produzione concentrazioni molto più elevate rispetto agli altri acidi (circa 3700 ppm). Corrispondentemente si osservano produzioni minori di acetico e di etanolo (tra 1600 e 1800 ppm). Durante la fase di acidificazione il pH diminuisce fino a valori prossimi a 5 (Figura 7.97 b).

In corrispondenza della seconda rampa di produzione dell'H<sub>2</sub>, è ancora il butirrico l'acido maggiormente prodotto (circa 3400 ppm), tuttavia si osserva un incremento dell'acido acetico la cui concentrazione resta comunque più bassa (circa 1600 ppm). Il pH a partire da questa fase fino al termine della prova non ha subito brusche diminuzioni, conseguenza del fatto che la presenza del CaCO<sub>3</sub> nell'alimento ha contribuito a tamponare il sistema.



(a)



(b)

Figura 7.97 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di H<sub>2</sub> (a); del pH e della produzione di H<sub>2</sub> (b) nella prova M-SC<sub>1</sub>

Durante l'ultima fase della prova è stato osservato un avvio della fase metanigena, che probabilmente è responsabile della diminuzione complessiva degli acidi a partire dalle 143 ore (le concentrazioni dell'acetico e del butirrico sono risultate confrontabili, comprese tra i 1000 e i 1300 ppm). L'ultima fase di produzione dell'H<sub>2</sub> è accompagnata da un modesto nuovo aumento della produzione dell'acido acetico e butirrico.

#### Prova M-SC<sub>2</sub>

A seguito dei risultati ottenuti dalla prima prova in reattore semi-continuo, si è deciso di effettuare delle modifiche relative alla modalità di alimento. La prova M-SC<sub>2</sub> è stata caratterizzata quindi dall'inserimento di due alimenti giornalieri sostituendo sempre il 50% in volume della miscela, approssimativamente ogni 8-13 h. La miscela in alimento è analoga a quella precedentemente descritta (anche il primo alimento rispetta le stesse caratteristiche). È stata modificata invece, la frequenza di inserimento del primo alimento. Si è deciso di effettuare quest'ultimo in corrispondenza (e non successivamente come nel caso di M-SC<sub>1</sub>) del picco dell'H<sub>2</sub> rilevato dopo 18,40 h, con lo scopo di evitare il decadimento



della produzione del gas e al contempo fornire nuovo alimento al sistema, tale da sostenere la produzione di idrogeno successiva. La prova ha previsto l'inserimento di sei alimenti (Tabella 7.36).

Alimento	Tempo (ore cumulate)
A0	19,00
A1	29,45
A2	43,30
A3	52,00
A4	67,45
A5	76,00

Tabella 7.36 Tempi di inserimento degli alimenti effettuati (M-SC<sub>2</sub>)

tramite i quali è stato possibile ottenere per una durata di circa 43 ore delle percentuali di idrogeno dell'ordine del 47% consentendo di raggiungere un cumulo finale di H<sub>2</sub> pari a circa 2223,12 Nml su un cumulo totale di biogas di 9061,57 Nml (Figura 7.98-Figura 7.99). La produzione del gas risulta quindi doppia rispetto alla prova precedentemente realizzata.

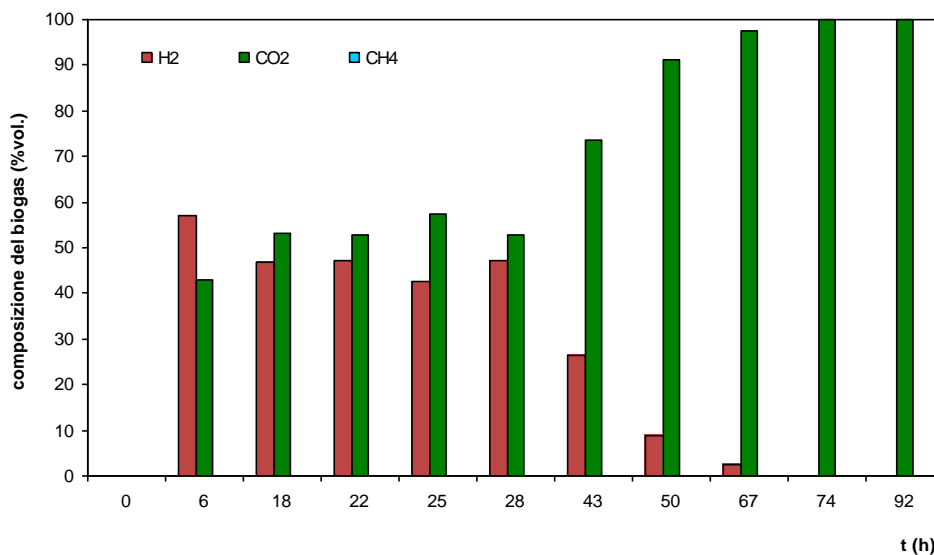


Figura 7.98 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M-SC<sub>2</sub>

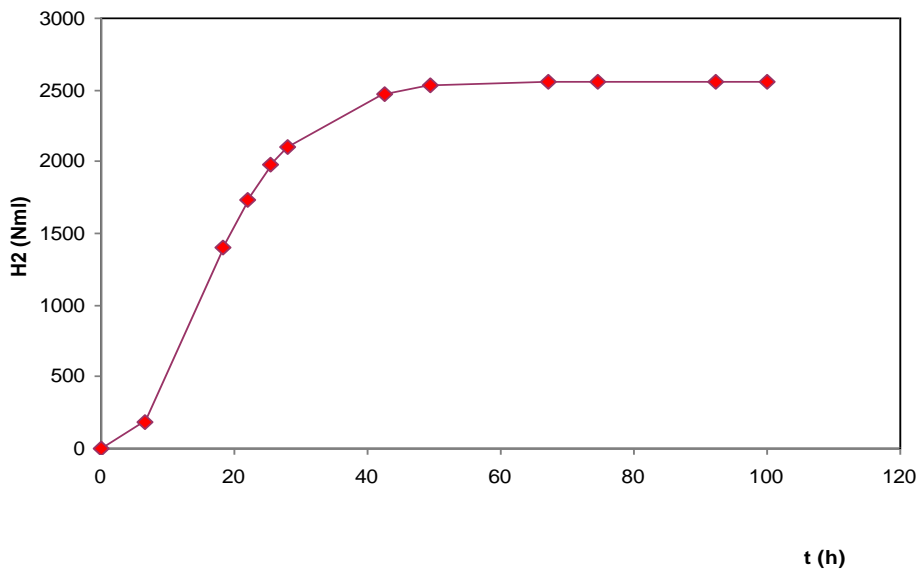
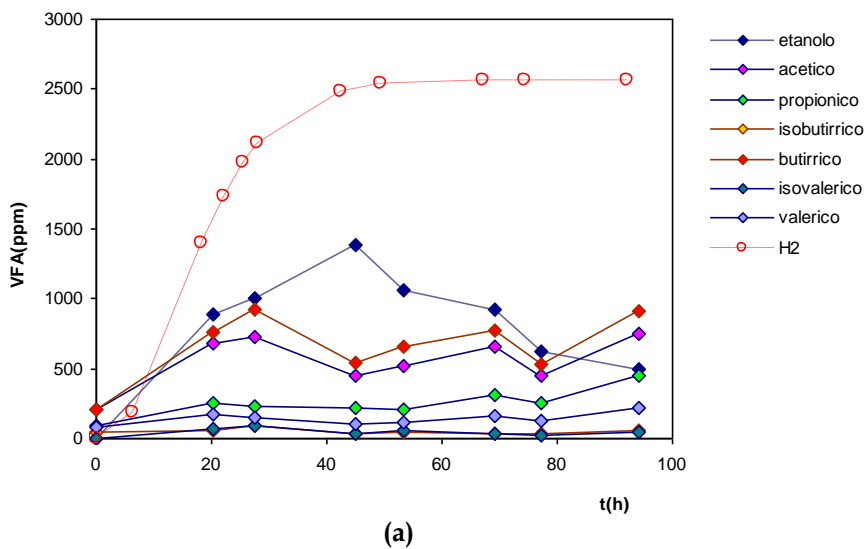
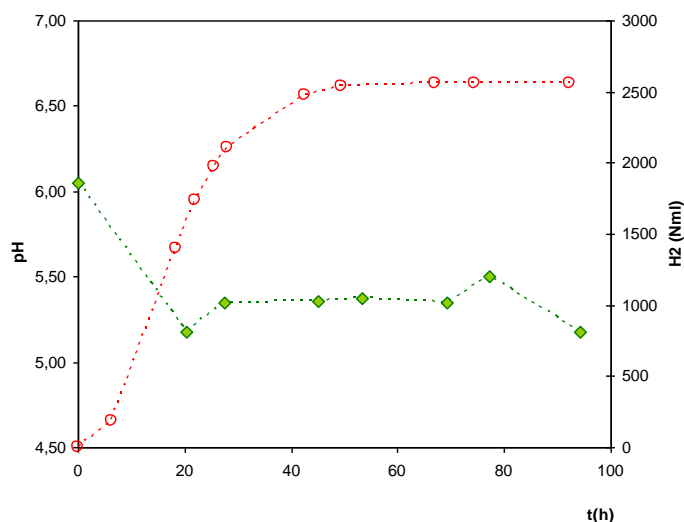


Figura 7.99 Profilo temporale della della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M-SC<sub>2</sub>

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi (Figura 7.100a), è possibile osservare un andamento più regolare degli acidi grassi rispetto alla prova precedente. In M-SC<sub>2</sub> la produzione di H<sub>2</sub> è associata alla fermentazione dell'etanolo, del butirrico e in minor parte dell'acetico, che raggiungono nella fase esponenziale di produzione del gas concentrazioni comprese tra i 700 e i 1000 ppm circa. Le concentrazioni degli acidi, più contenute rispetto alla precedente prova sono causa di un minore abbassamento del pH e di una maggiore stabilità successiva dello stesso attorno al valore di 5,5 (Figura 7.100 b).



(a)



(b)

Figura 7.100 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di H<sub>2</sub> (a); del pH e della produzione di H<sub>2</sub> (b) nella prova M-SC<sub>2</sub>

Prova M-SC<sub>3</sub>

La prova è stata realizzata con due alimenti giornalieri. Fatta eccezione per il primo alimento che è pari al 50% in volume della miscela, si è deciso di incrementare il volume dell' alimento ad un valore pari al 62% del volume della miscela; ogni alimento ha previsto l'aggiunta di M, fango scottato e carbonato in proporzioni. Si sottolinea che giornalmente le sostituzioni sono state effettuate come nel caso di M-SC<sub>2</sub> in corrispondenza del picco produttivo in modo tale da evitare il decadimento della produzione dell'H<sub>2</sub>. In questa prova è stato possibile mantenere una stabilità produttiva del gas molto superiore rispetto alle altre prove, complessivamente infatti sono stati effettuati trentatré alimenti in corrispondenza dei tempi cumulati riportati in Tabella 7.37.

Alimenti	Tempo (ore cumulate)	Alimenti	Tempo (ore cumulate)
A0	21,17	A17	392,15
A1	32,20	A18	406,30
A2	46,15	A19	416,10
A3	56,00	A20	430,45
A4	70,45	A21	503,30
A5	78,30	A22	512,00
A6	94,15	A23	526,45
A7	166,45	A24	535,45
A8	176,00	A25	552,45
A9	190,15	A26	560,15
A10	199,45	A27	575,15
A11	214,30	A28	584,15
A12	223,30	A29	598,15
A13	239,00	A30	675,00
A14	247,35	A31	697,30
A15	262,40	A32	705,45
A16	383,40		

Tabella 7.37 Tempi di inserimento degli alimenti effettuati (M-SC<sub>3</sub>)

Osservando il grafico relativo alla composizione percentuale del biogas (Figura 7.101, è stato omesso il metano che non è stato rilevato nel biogas) si nota che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 30 giorni una percentuale in volume media pari al 17%, consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di H<sub>2</sub> pari a 6675,48 Nml su un totale di biogas pari a 40544,19 Nml (Figura 7.102).

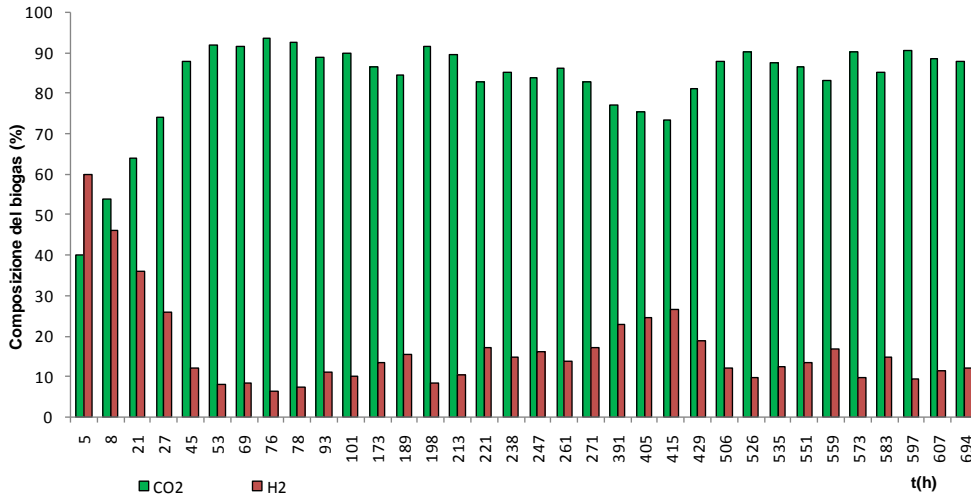


Figura 7.101 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M-SC<sub>3</sub>

In corrispondenza del 22° alimento (503,30 ore) poiché la produzione di H<sub>2</sub> è risultata piuttosto stabile si è deciso di eliminare l'inoculo scottato dagli alimenti successivi con lo scopo di valutare la possibile "auto-sostenibilità" produttiva da parte dei batteri idrogeno-produttori all'interno del sistema.

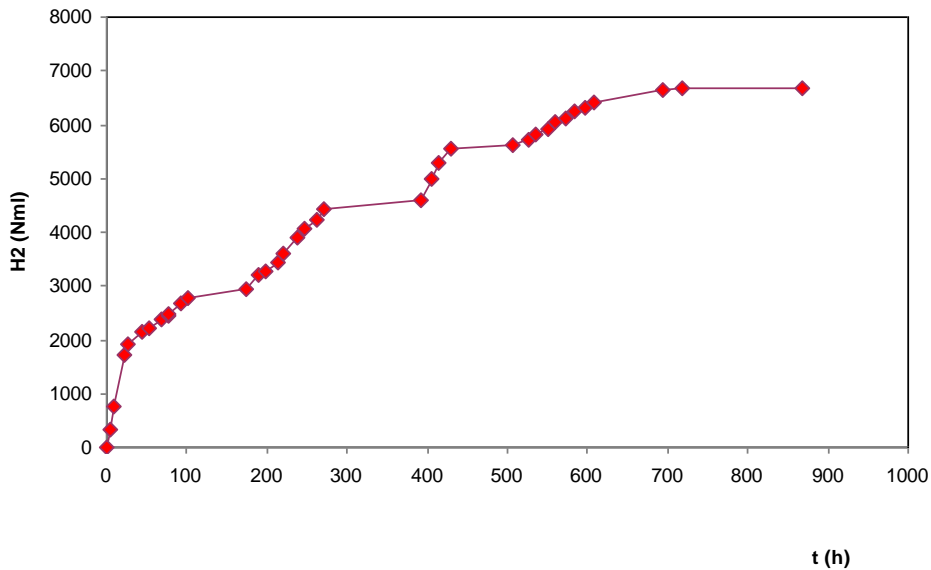


Figura 7.102 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M-SC<sub>3</sub>

La composizione percentuale di H<sub>2</sub> non ha subito delle diminuzioni legate alla mancanza dell'inoculo, segno che nel reattore si è sviluppata una biomassa in grado di sostenere lo sviluppo del gas.

Tuttavia, nel grafico relativo all'andamento della produzione cumulata dell'H<sub>2</sub> nel tempo, a partire dalle 500 ore circa è possibile notare una diminuzione della pendenza della curva rispetto alle fasi esponenziali precedenti: ciò potrebbe essere legato all'assenza dell'inoculo scottato negli alimenti che in generale accelera la velocità di produzione del gas.

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi (Figura 7.103), è possibile notare dei picchi di produzione dell'etanolo e degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

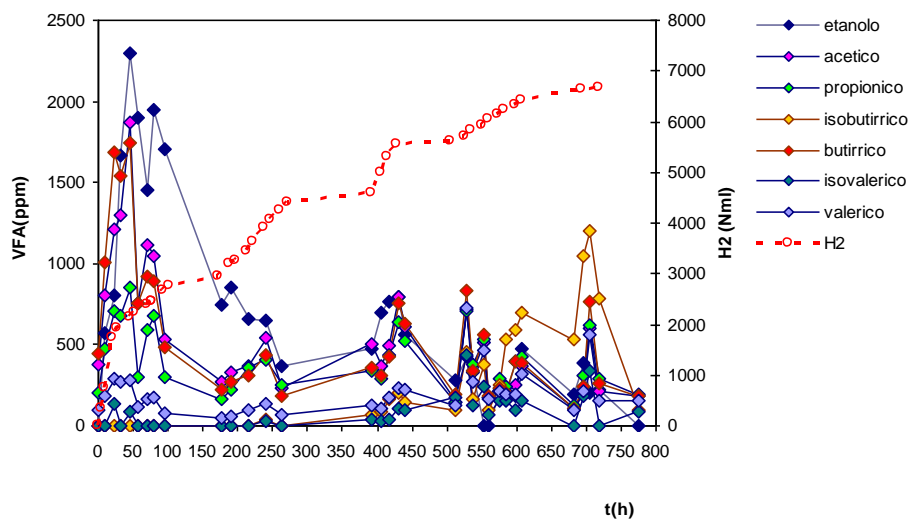


Figura 7.103 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M-SC<sub>3</sub>

Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono più elevate, oscillando attorno ai 2000 ppm, mentre le concentrazioni successive diminuiscono attorno a valori compresi tra i 500 e i 1000 ppm. Inoltre, il digestato a partire dalle 550 ore si arricchisce di acido-isobutirrico e propionico mentre la produzione dell'idrogeno si stabilizza sul valore finale. Nel grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (Figura 7.104) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento del gas, probabilmente legato alla ripresa della fase acidogenica all'interno del reattore.

A parte questi cali, in questa prova è evidente che il parametro oscilla più stabilmente rispetto alle prove precedenti intorno al valore 5,5 in ragione della maggiore stabilità del processo produttivo in atto. Soltanto alla fine della prova sono state osservate delle lievi variazioni del parametro.

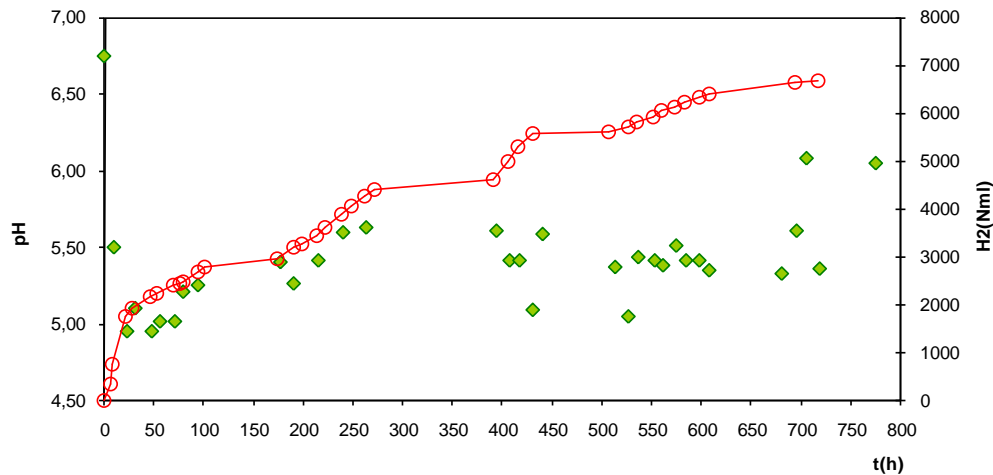


Figura 7.104 Profilo temporale del pH e della produzione di H<sub>2</sub> nel tempo nella prova M-SC<sub>3</sub>

### 7.8.2 Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione del processo in semicontinuo per la produzione di H<sub>2</sub>

Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove precedentemente descritte, operando in reattore semicontinuo in condizioni umide di processo, i fattori che maggiormente hanno influito sulla stabilità produttiva dell'idrogeno conseguita nella prova M-SC<sub>3</sub> sono stati i seguenti:

- *istante di inserimento dell'alimento*: è necessario effettuare le sostituzioni del materiale in corrispondenza del raggiungimento dei picchi produttivi del gas affinché la produzione possa sostenersi per un periodo più lungo; l'operazione va effettuata sin dal raggiungimento della prima fase esponenziale;
- *frequenza dell'alimento*: l'inserimento dell'alimento e la relativa sostituzione del materiale parzialmente digerito deve essere effettuata due volte al giorno, allo scopo di evitare il decadimento produttivo. L'intervallo di tempo tra due alimenti successivi è variabile tra le 8 e le 13 ore in funzione della comparsa del picco produttivo del gas;
- *composizione dell'alimento*: la presenza dell'inoculo scottato nella miscela dell'alimento appare fondamentale sin dalle prime fasi di avviamento del reattore per selezionare nel sistema biomassa idrogeno-produttrice; solo una volta stabilizzata la produzione è possibile eliminare l'inoculo dagli alimenti. Anche il carbonato risulta fondamentale poiché utilizzato come agente tamponante consente di evitare che il sistema acidifichi eccessivamente a seguito dell'innesco delle successive fasi di acidogenesi;
- *dosaggio dell'alimento*: l'aumento della sostituzione del materiale all'interno del reattore dal 50 al 62% ha contribuito significativamente a sostenere il processo di produzione dell'idrogeno in modo continuativo.

In Figura 7.105 sono riportate le produzioni finali di biogas ed idrogeno ottenute nelle tre prove in semi-continuo.

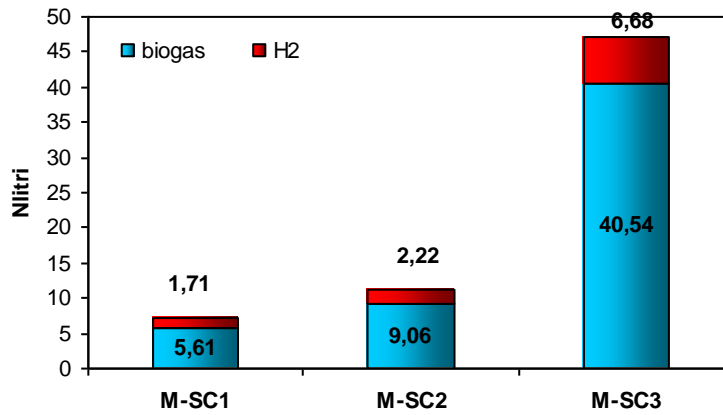


Figura 7.105 Produzioni finali di biogas e H<sub>2</sub> nelle tre prove in semicontinuo

### 7.8.3 Prove con carico organico pari a 200g

Nella prova M SC-200g è stato possibile mantenere una stabilità produttiva del gas del tutto paragonabile alla prova M-SC<sub>3</sub>, che per maggiore chiarezza nel confronto tra le due prove verrà identificata con l'acronimo M SC-100g. Osservando il grafico relativo alla composizione percentuale del biogas (Figura 7.106, è stato omesso il metano che non è stato rilevato nel biogas) si nota che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 32 giorni una percentuale in volume media pari a al 12%, consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di H<sub>2</sub> pari 7208 Nml (Figura 7.107) su un totale di biogas pari a 61060,69 Nml.

In corrispondenza del 27° alimento (572,83 ore) poiché la produzione di H<sub>2</sub> è risultata piuttosto stabile si è deciso di eliminare l'inoculo scottato dagli alimenti successivi con lo scopo di valutare la possibile "auto-sostenibilità" produttiva da parte dei batteri idrogeno-produttori all'interno del sistema.

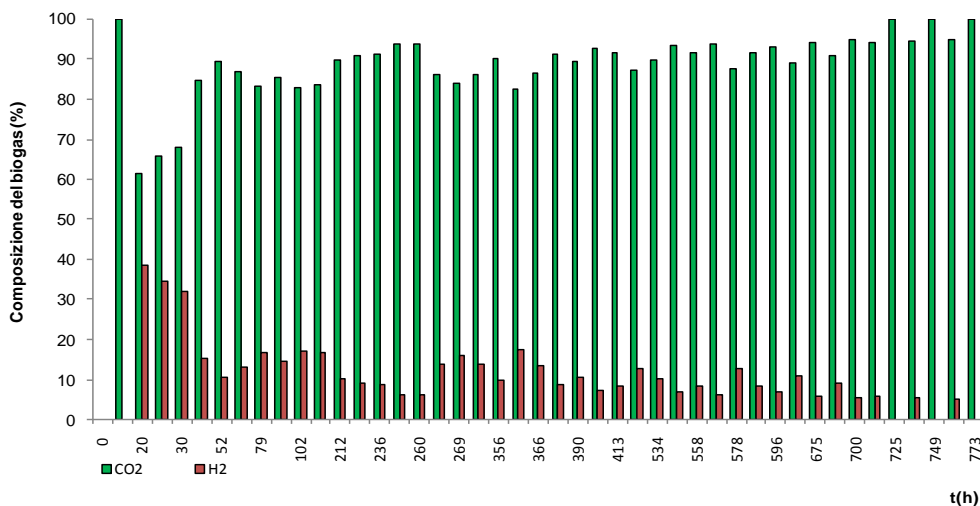


Figura 7.106 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M SC-200g

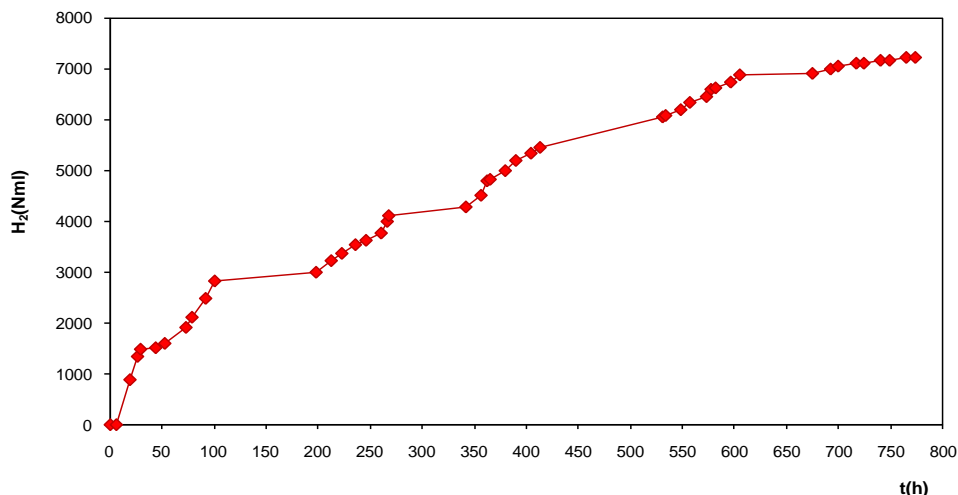


Figura 7.107 Profilo temporale della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M SC-200g

La composizione percentuale di H<sub>2</sub> non ha subito nell'immediato delle diminuzioni legate alla mancanza dell'inoculo, segno che nel reattore si è sviluppata una biomassa in grado di sostenere lo sviluppo del gas. Tuttavia, nel grafico relativo all'andamento della produzione cumulata dell'H<sub>2</sub> nel tempo, a partire dalle 570 ore circa è possibile notare una diminuzione della pendenza della curva rispetto alle fasi esponenziali precedenti: ciò potrebbe essere legato all'assenza dell'inoculo scottato negli alimenti che in generale accelera la velocità di produzione del gas. Tale fenomeno è risultato analogo a quello riscontrato nella prova con carico dimezzato; la durata della produzione è terminata dopo una decina di giorni.

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi (Figura 7.108), è possibile notare dei picchi di produzione degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

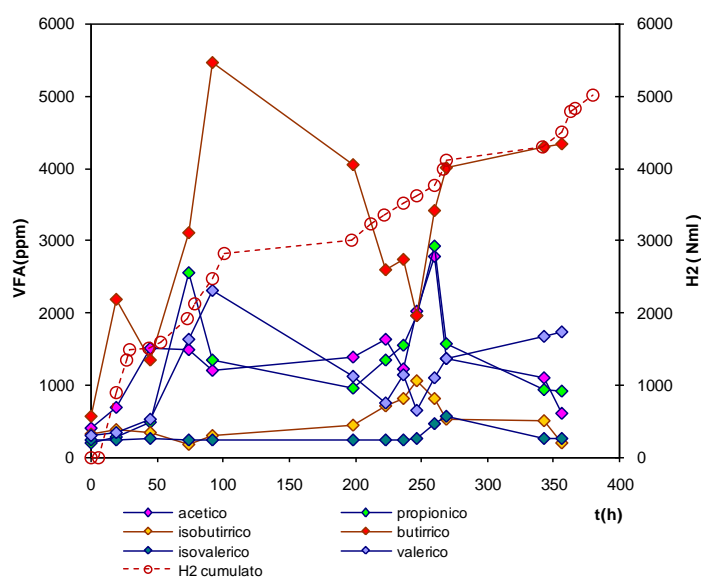
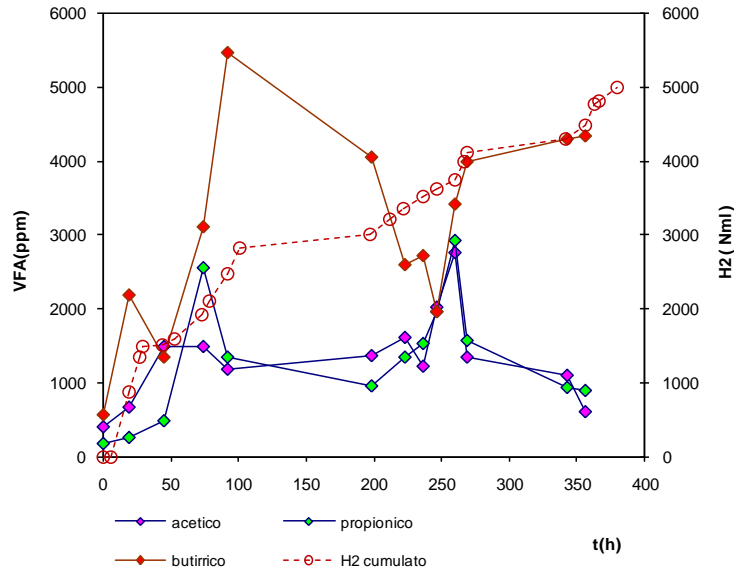


Figura 7.108 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M SC-200g



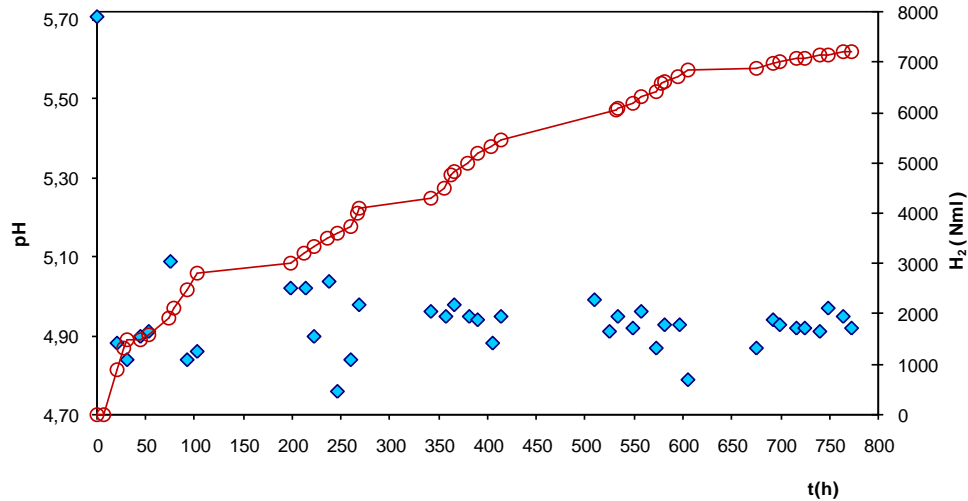
Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono prevalentemente associate all'acido acetico e butirrico, quest'ultimo in particolare raggiunge valori prossimi ai 2100 ppm (Figura 7.109).



**Figura 7.109 Profilo temporale degli acidi actico, butirrico e propionico e della produzione di H<sub>2</sub> nella prova M SC-200g**

Già nella seconda fase produttiva si nota un aumento notevole di quest'acido che ha raggiunto valori prossimi ai 5500 ppm; si nota inoltre un aumento dell'acido propionico la cui concentrazione in questa fase ha raggiunto valori dell'ordine dei 2500 ppm mentre le concentrazioni successive (entro le 250 h) dell'acido acetico sono risultate piuttosto stabili comprese tra i 1500 e i 2000 ppm.

A partire dalle 250 h si ritrovano principalmente in soluzione tutti e tre gli acidi che raggiungono concentrazioni differenti: il propionico e l'acetico hanno raggiunto valori prossimi ai 3000 ppm, il butirrico valori di poco superiori ai 4000 ppm. La principale differenza in relazione alla prova con carico pari a 100 g riguarda il fatto che in quest'ultima la concentrazione dei metaboliti complessivamente prodotti si riduce molto durante le successive fasi di acidogenesi, in questo caso invece sembra che la produzione dei principali acidi grassi che si rilevano nel corso della prova subiscano variazioni di diversa entità. Nel grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (Figura 7.110) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento del gas, probabilmente legato alla ripresa delle fasi acidogeniche all'interno del reattore, proprio come avveniva nella prova M SC-100g.



**Figura 7.110 Profilo temporale del pH e della produzione di H<sub>2</sub> nel tempo nella prova M SC-200g**

Tuttavia, in questo caso il pH risulta sensibilmente più soggetto a diminuzioni, conseguenza della maggiore acidificazione, infatti il valore medio registrato durante tutto il corso della prova è risultato pari a 4,94. Complessivamente (eccetto che in quattro alimenti su un totale di 38) è stato quindi necessario aggiungere sempre 7 g/l di carbonato nel reattore. Proprio per questo motivo verso la fine della prova, attorno alle 600 ore si è incrementato il quantitativo dell'agente tamponante a 10 g/l con lo scopo di valutare se uno shift del pH verso valori più prossimi a 5 potesse incrementare la produzione di H<sub>2</sub>. Tuttavia dopo circa 170 h la produzione si è stabilizzata.

A parte le diminuzioni localizzate, in questa prova è evidente che il parametro oscilla intorno al valore di 4,9, inferiore rispetto alla prova precedente realizzata in ragione della maggiore acidificazione indotta dal processo produttivo in atto.

#### 7.8.4 Confronto tra le prove in semicontinuo e considerazioni conclusive in merito alle prove realizzate

Nonostante la maggiore difficoltà nel controllo delle condizioni di processo legate alla maggiore acidificazione intervenuta durante il corso della prova a causa dell'aumento del carico organico, la prova M SC-200g ha raggiunto un'ottima stabilità e durabilità nel processo di produzione dell'idrogeno. In Tabella 7.38 e in Figura 7.111 è mostrato il confronto tra le due prove in termini di caratteristiche produttive del biogas e in particolare dell'H<sub>2</sub>.

	Durata(d)	H <sub>2</sub> (l)	Biogas (l)	% H <sub>2</sub> sul biogas totale	% media di H <sub>2</sub> nel biogas
M SC-100g	30	6,6	40,5	16	17
M SC-200g	32	7,2	61,1	12	12

**Tabella 7.38 Confronto tra i risultati relativi alle caratteristiche produttive del biogas nelle prove in semicontinuo**

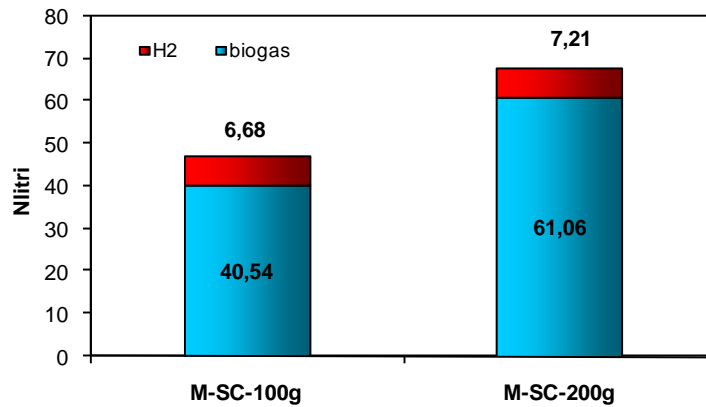


Figura 7.111 Produzioni finali di biogas e H<sub>2</sub> nelle prove M SC-100g e M SC-200g

L'aumento seppur contenuto nella produzione dell'idrogeno rispetto alla prova con carico organico pari a 100 g è in realtà la conseguenza della maggiore difficoltà nel controllo del pH che oscilla nella prova con carico superiore entro valori che risultano comunque inferiori alla prova precedentemente realizzata. Nella Figura 7.119 è possibile osservare la differenza nel trend del pH nelle prove M SC-100g e M SC-200g, rispettivamente.

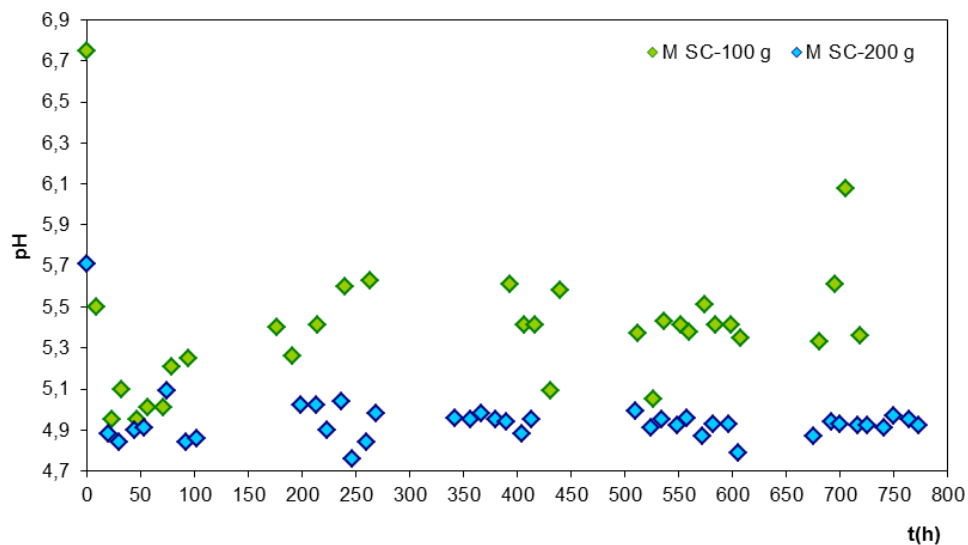


Figura 7.112 Confronto tra gli andamenti temporali del pH nelle prove M SC-100g e M SC-200g

Il valore medio del pH nella prova M SC-100g (escludendo il pH al  $t_0$  in quanto le due prove sono soggette a correzioni iniziali di carbonato differenti) è pari a 5,36 mentre per la prova con carico raddoppiato è pari a 4,92. Pertanto, nonostante tale valore medio sia inferiore rispetto al range rilevato in letteratura come ottimale, la produzione di idrogeno rimane attiva a lungo termine.

Aumenti ulteriori di carico potrebbero essere la causa di fenomeni inibitori del processo fermentativo a causa dell'eccessiva acidificazione dell'ambiente di crescita dei microrganismi idrogeno-produttori e della difficoltà di riportare il pH entro valori ottimali per lo sviluppo degli stessi.

## 7.9 PROVE DI TRATTAMENTO AEROBICO DEL DIGESTATO

In questo paragrafo verranno descritti i risultati relativi alla prova di trattamento aerobico del digestato, relativi sia alla caratterizzazione del materiale sia alla realizzazione del saggio di fitotossicità. In relazione a quest'ultimo si ricorda che prima del processo di compostaggio è stato eseguito solo il saggio UNICHIM 10780, per avere un'informazione preliminare circa la fitotossicità del materiale in uscita dal processo di digestione.

### 7.9.1 Parametri di caratterizzazione iniziale

Nella Tabella 7.39 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche del materiale prima che venga sottoposto al processo di compostaggio ed alcuni dei valori di riferimento prescritti dal D.Lgs. 75/2010 per l'Ammendante Compostato misto (la caratterizzazione completa verrà presa in considerazione al termine della prova di compostaggio).

Parametri	Caratterizzazione iniziale	Valori di riferimento sul secco <sup>7</sup> (All.2 D.Lgs 75/2010)
pH	5,08	6-8,5
ST (%)	21,66	-
SV (%)	80,91	-
Ut (%)	78,34	Max 50%
TKN(%)	3,92	-
N <sub>org</sub> (%)	3,72	-
N <sub>org</sub> (%TKN)	94,95	Min 80% N <sub>tot</sub>
N-NH <sub>3</sub> (%)	0,20	-
TOC (%)	41,57	Min 20%
C/N	10,61	Max 25%

Tabella 7.39 Dati relativi alla caratterizzazione iniziale del digestato

Le analisi sono eseguite in doppio e la media del risultato ottenuta è riferita al peso secco del materiale. Si ricorda che il materiale impiegato nella prova rappresenta il prodotto solido ottenuto dopo centrifugazione dei substrati in uscita dalla prova in semicontinuo M-SC<sub>3</sub> prelevati per sostituzione con i differenti alimenti. Da questa indagine iniziale è possibile osservare che i parametri che si discostano maggiormente dai limiti previsti sono:

- il pH, di circa un'unità più basso rispetto al minimo valore previsto probabilmente a causa del processo fermentativo stesso (dedicato alla sola produzione di idrogeno);
- l'umidità, molto più alta del valore previsto a causa delle condizioni di processo umide applicate nel processo di digestione e alla natura stessa del materiale;
- la percentuale di azoto organico sul valore di azoto totale più elevata rispetto al limite previsto probabilmente a causa del fatto che il processo fermentativo non è stato completato;

<sup>7</sup> Nella tabella sono riportati i valori di riferimento presenti nell'Allegato 2 del Decreto in questione

- il rapporto C/N in realtà si discosta dal valore ottimale stabilito per l'utilizzo agronomico del compost (ottimale se compreso tra 25-30).

Pertanto, si è deciso di miscelare all'interno del prodotto della digestione del truciolo di segatura (circa 60 g) con lo scopo di regolare sia tale rapporto che l'umidità dello stesso. Nella Figura 7.113 è rappresentato il digestato all'interno dell'apparato sperimentale all'inizio del processo di trattamento aerobico.



Figura 7.113 Materiale inserito all'interno dell'apparato sperimentale per lo svolgimento della prova di trattamento aerobico

#### 7.9.2 Risultati relativi al saggio di fittossicità UNICHIM 10780

Nel presente paragrafo sono riportati i risultati relativi al saggio di tossicità preliminare (UNICHIM 10780) eseguito sulle seguenti matrici:

- digestato (diluizioni dell'elutriato al 75% e 50%);
- inoculo (diluizioni dell'elutriato al 75% e 50%);
- materiale M (diluizioni dell'elutriato al 75- 50-25-12%);

Per quanto riguarda i risultati della prova di fitotossicità applicata al digestato attraverso le due diluizioni dell'elutriato, nessun seme al termine della procedura ha germogliato anche considerando una durata di incubazione maggiore (48 ore). Si è deciso così di applicare il test separatamente all'inoculo e al materiale M, con l'obiettivo di comprendere a quale delle due matrici potesse essere imputato l'effetto fitotossico sui semi presenti nelle piastre.

Tramite l'applicazione del saggio al fango è stato rilevato un numero molto simile in termini di semi germogliati e della lunghezza media delle radichette per entrambe le diluizioni e rispetto al test di controllo (Figura 7.114).

Nella Figura 7.115 è riportato l'indice IG% e l'indice Iinib% delle differenti piastre e i valori medi relativi alle due diverse diluizioni. Per il fango non è stata rilevata alcuna caratteristica di fitotossicità, in quanto l'IG% è pari rispettivamente a 110% e 107% per le diluizioni dell'elutriato al 50% e al 75%. Le radichette infatti, sono risultate ben visibili e misurabili (Figura 7.116 a e b). Di conseguenza, l'indice di inibizione rilevato tramite la misura dell'allungamento radicale risulta essere molto basso, pari a 1,7% e 3,9% per la diluizione al 75% e

50% rispettivamente. Appare dunque evidente che l'effetto fitotossico non è esplicato dall'inoculo utilizzato.

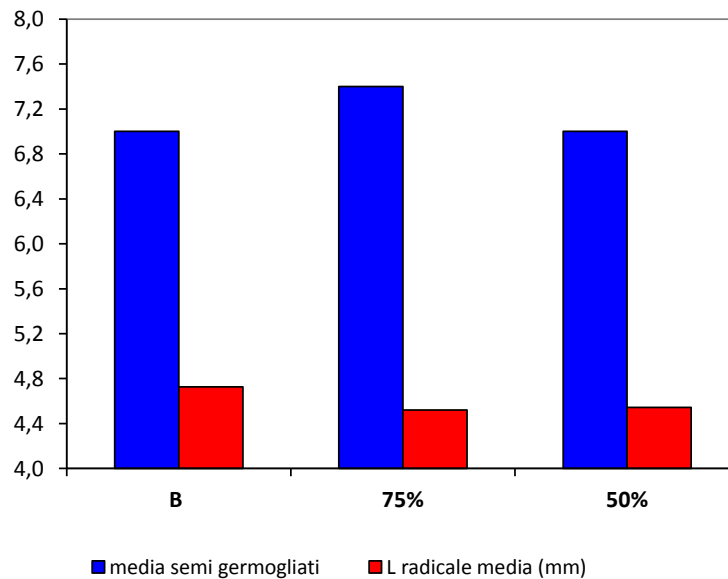


Figura 7.114 Valori medi dell'allungamento radicale e del numero di semi germogliati confrontati col test di controllo (B)(inoculo)

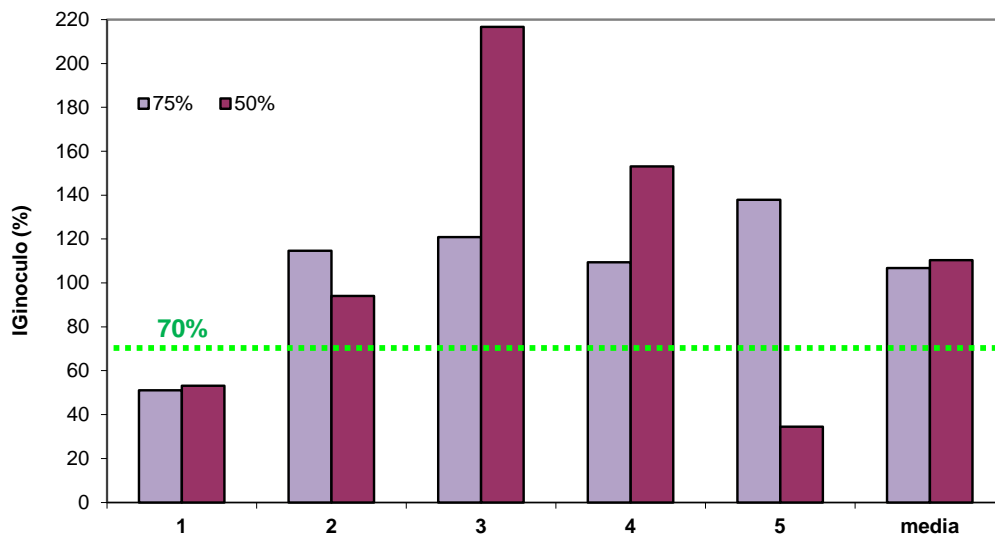


Figura 7.115 Valori dell'indice IG% nelle diverse piastre e valori medi rilevati

Le prove hanno invece dimostrato che il materiale M è responsabile dell'effetto fitotossico, in quanto nessun seme è germogliato alle diverse diluizione previste dal saggio. Al fine di verificare se fosse possibile ridurre l'effetto fitotossico sono state effettuate due diluizioni maggiori dell'elutriato; si ricorda che le diluizioni sono state pari al 25% e al 12%.



Figura 7.116 (a) Semi di crescita germogliati al termine del saggio sull'inoculo; (b) particolare di un seme

Dalla Figura 7.117 appare evidente che alla diluizione minore sono ancora esercitati effetti fitotossici: il numero di semi germogliati così come l'allungamento radicale sono ancora minori di quelli rilevati per il bianco.

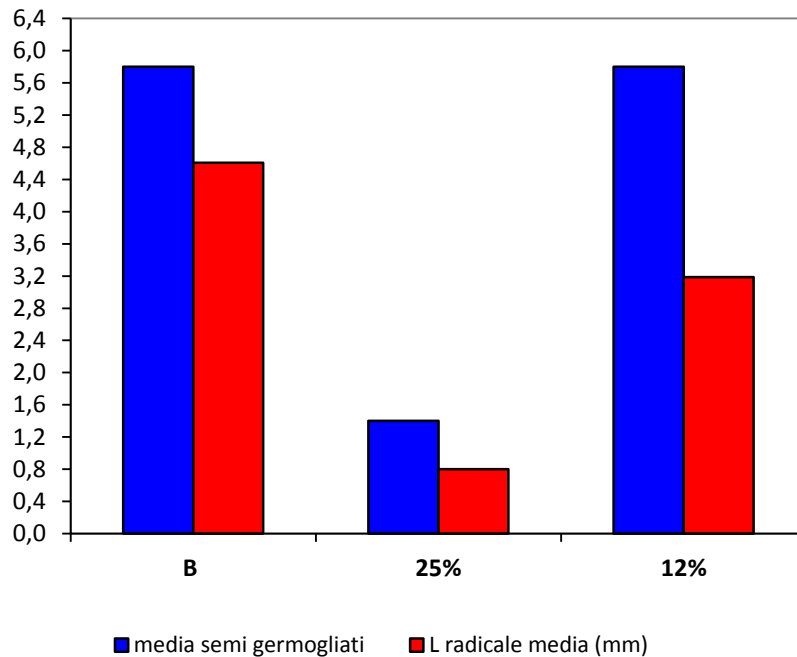


Figura 7.117 Valori medi dell'allungamento radicale e del numero di semi germogliati confrontati col test di controllo (B) (materiale M)

L'analisi dell'indice di germinazione delle diverse piastre (Figura 7.118) da origine ad un valore medio complessivo alla diluizione del 12%, pari al 78% (linib. del 24%), mentre la diluizione al 25% dà origine ad un IG% medio ampiamente sotto il valore del 70%. Pertanto l'aumento della diluizione conduce ad una riduzione dell'effetto fitotossico, anche se i valori dell'indice IG% e dell'indice linib% mostrano la persistenza di tale effetto.

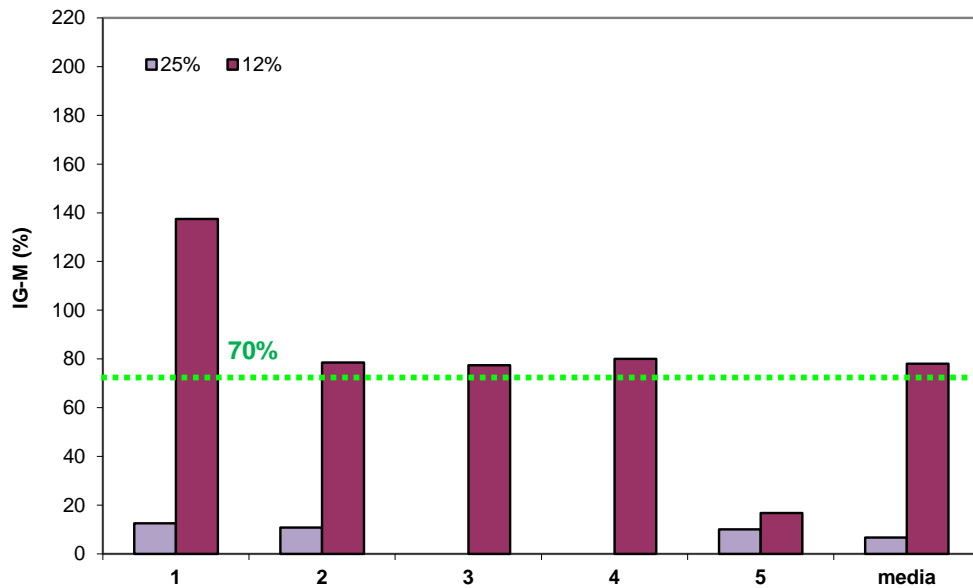


Figura 7.118 Valori dell'indice IG% nelle diverse piastre e valori medi rilevati

### 7.9.3 Monitoraggio dei parametri del digestato

Trascorsi 23 giorni dall'avviamento della prova di trattamento aerobico sono state eseguite le analisi di alcuni parametri, con lo scopo di monitorare lo stato di avanzamento del processo. Nella Tabella 7.40 sono riportate le analisi corrispondenti (definite ad un tempo intermedio,  $t_{int}$ ) confrontate con i parametri relativi allo stadio iniziale ( $t_0$ ) e i parametri di riferimento normativi.

Parametri	Caratterizzazione ( $t_0$ )	Caratterizzazione ( $t_{int}$ )	Valori di riferimento sul secco (All.2 D.Lgs 75/2010)
pH	5,08	6,71	6-8,5
ST (%)	21,66	83,35	-
SV (%)	80,91	85,98	-
Ut (%)	78,34	16,65	Max 50%
TKN(%)	3,92	2,47	-
TOC (%)	41,57	22,65	Min 20%

Tabella 7.40 Confronto tra i valori rilevati alla caratterizzazione iniziale ( $t_0$ ) del digestato, i valori determinati ad un tempo intermedio ( $t_{int}$ ) e i parametri di riferimento normativi

Dal confronto tra i valori al  $t_0$  e al  $t_{int}$ , si nota una diminuzione notevole dell'umidità, che è passata da un valore pari al 78% al valore del 17%; la stessa potrebbe in parte essere stata utilizzata nel processo di trattamento aerobico, in parte evaporata a seguito dell'esotermia del processo stesso e/o trascinata dal flusso di aria con cui viene in contatto. Infatti, è possibile osservare (Figura 7.119) un cambiamento nell'aspetto del materiale, che appare al  $t_0$  caratterizzato dalla presenza di grumi e da un odore più acre, mentre al  $t_{int}$  la miscela appare molto più omogenea e dall'odore neutro. Per il compost in generale anche dopo le 6-7 settimane della fase attiva di maturazione, il parametro Ut è compreso tra il 35-40%; essendo in questo contesto imposto un limite superiore pari al 50% è stata continuata l'erogazione dell'acqua in forma di spray sulla matrice. Il  $C_{org}$  è



prossimo al limite di riferimento ed è inferiore al valore iniziale registrato sul digestato.



Figura 7.119 Confronto tra il digestato nello stadio iniziale (a) e il digestato dopo 23 giorni di trattamento aerobico (b)

#### 7.9.4 Parametri di caratterizzazione finale

La caratterizzazione finale eseguita sul materiale dopo 40 giorni di trattamento aerobico sul materiale ha mostrato il rispetto di tutti i limiti previsti dal D.Lgs 75/2010 relativamente all' Ammendante Compostato misto. Nella Figura 7.120 è sono rappresentati i parametri analizzati confrontati con i valori limite previsti.

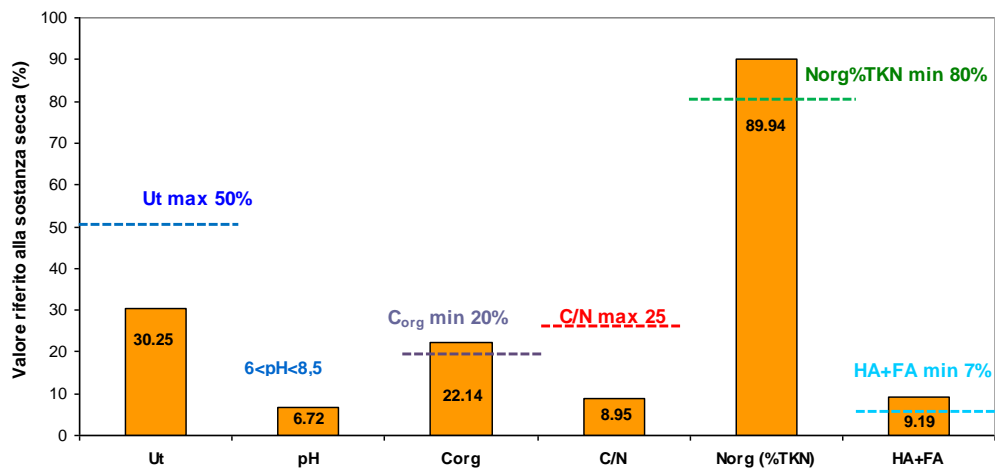


Figura 7.120 Confronti tra i parametri finali del digestato e i valori di riferimento

I parametri non sono risultati molto dissimili da quelli analizzati tramite il monitoraggio intermedio eseguito dopo 23 giorni di avviamento della prova. Per quanto riguarda i metalli nella Tabella 7.41 sono riportati i risultati relativamente alle concentrazioni rilevate.

Nell' Allegato 2 del Decreto di riferimento è prevista anche l'analisi del Cromo esavalente. Il metallo deve risultare inferiore a 0,5 mg/kg<sub>ss</sub>. L'analisi effettuata

sul digestato al termine del processo di compostaggio ha mostrato un valore del cromo totale pari a 2,30 mg/kg.

PARAMETRI	Valore ( $t_f$ ) (mg/kg <sub>ss</sub> )	Valori di riferimento (mg/kg <sub>ss</sub> )(D.Lgs. 75/2010)
Nickel totale	<d.l.	100
Rame totale	9,19	230
Piombo totale	7,47	140
Cadmio totale	<<d.l.	1,5
Zinco totale	43,21	500

**Tabella 7.41 Confronto tra i valori rilevati alla caratterizzazione finale ( $t_f$ ) del digestato e i parametri di riferimento normativi**

Il valore del metallo certamente deriva dall'inoculo impiegato, dal momento che dalla caratterizzazione chimico-fisica non è stata rilevata la presenza dello stesso sul substrato M. Tuttavia, appare lecito ritenere che il cromo rilevato sia di tipo trivalente dato che l'inoculo deriva da un impianto di acque reflue (il cromo esavalente è principalmente legato ad acque reflue di origine industriale).

#### 7.9.5 Risultati finali relativi ai saggi di fitotossicità

Il saggio finale condotto sul digestato secondo la metodica UNICHIM 10780, ha mostrato che l'elutriato estratto presenta caratteristiche fitotossiche relativamente al rapporto percentuale del 75% dove l'indice di germinazione è risultato inferiore all'1%. Aumentando la diluizione invece, l'effetto fitotossico diminuisce notevolmente: con un rapporto percentuale pari al 50% l'indice IG medio ha raggiunto il valore del 22%. Dalla Figura 7.121 appare evidente che all'aumentare della diluizione (30%) l'effetto fitotossico diminuisce notevolmente: infatti sebbene il valore dell'allungamento radicale medio è pari a circa la metà di quelli rilevato per il bianco il numero medio di semi germogliati risulta confrontabile a quello rilevato nella piastra di controllo. Il numero di semi germogliati così come l'allungamento radicale aumentano invece significativamente all'aumentare della diluizione.

La normativa impone di effettuare il saggio di fitotossicità considerando un rapporto percentuale del 30% e richiede che l'indice IG in tali condizioni risulti superiore od uguale al 60%, affinché la matrice analizzata sia idonea all'utilizzo per Ammendante Compostato misto.

I risultati della prova relativa al Saggio hanno mostrato che l'indice di germinazione e l'indice di inibizione dell'allungamento radicale sono risultati pari rispettivamente al 47% (Figura 7.122) e al 50%.

Studi di letteratura riportano che valori dell'IG% compresi tra il 40-80 risultano rappresentativi di suoli caratterizzato da bassa a moderata tossicità del suolo (Viarengo *et al.*, 2004). Inoltre non è da escludere il fatto che tale effetto fitotossico non possa ridursi nel tempo dato che la valutazione del test è relativa ad effetti fitotossici di tipo acuto (la durata del test è infatti di 24 ore) e non sulla lunga durata.

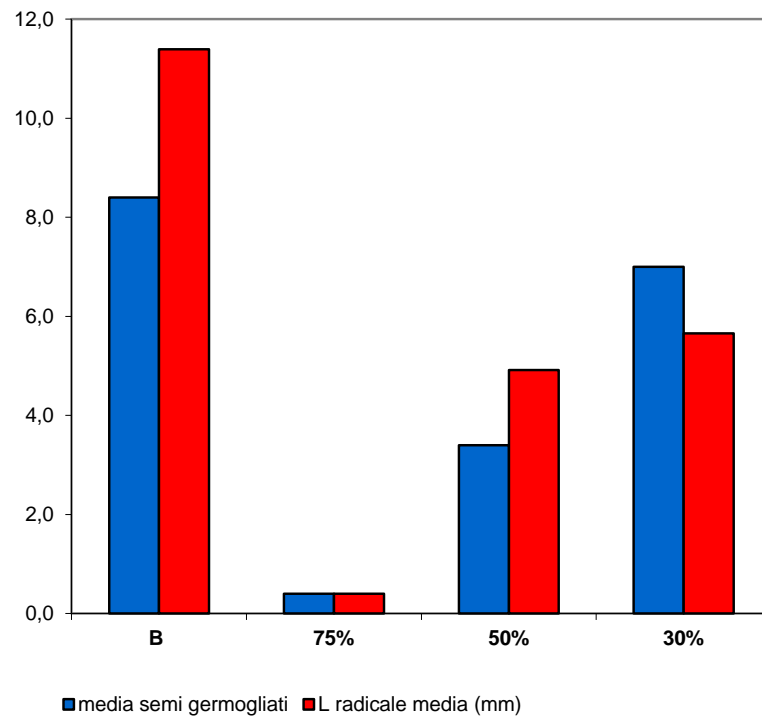


Figura 7.121 Valori medi dell'allungamento radicale e del numero di semi germogliati confrontati col test di controllo (B)(compost)

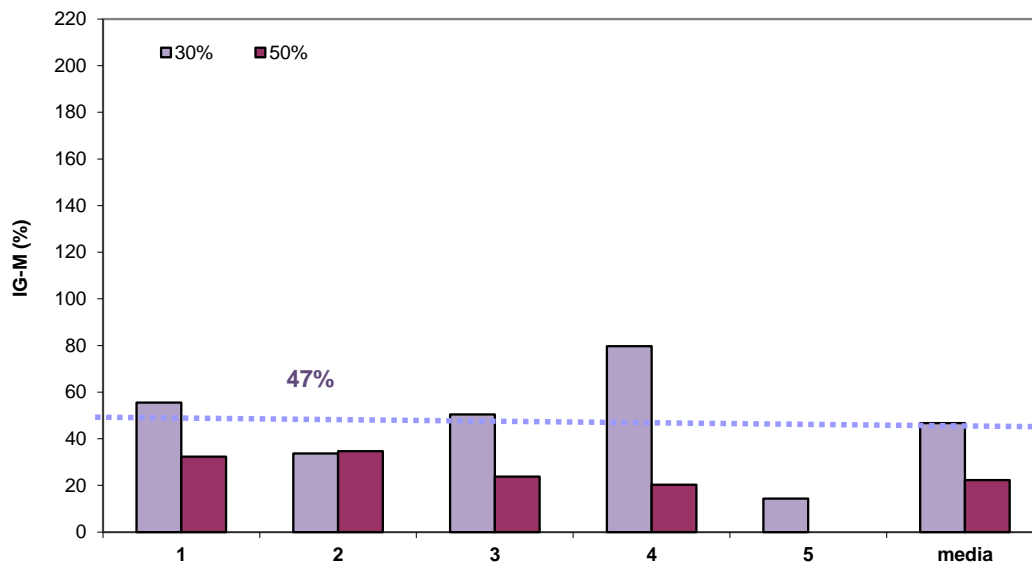


Figura 7.122 Valori dell'indice IG% nelle diverse piastre e valori medi rilevati nel compost

### 7.9.6 Considerazioni conclusive in merito alle prove di trattamento aerobico del digestato

Le analisi di caratterizzazione eseguite sul materiale hanno dimostrato che il materiale prodotto in seguito al processo di digestione sottoposto ad un processo di trattamento aerobico ha rispettato i limiti previsti dal D.Lgs. 75/2010 per

L'utilizzo del materiale come Ammendante Compostato Misto. Del resto anche il Saggio di Fitotossicità sul materiale ha mostrato dei risultati positivi; infatti, sebbene il valore limite del 60% non sia raggiunto al termine della prova, la fitotossicità acuta espletata dal materiale può essere considerata da bassa a moderata. A completamento di tali prove le analisi microbiologiche dovrebbero essere condotte allo scopo di verificare la presenza di microrganismi patogeni all'interno del materiale.

Nonostante le difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico, i risultati ottenuti mediante le prove eseguite sul prodotto solido della digestione offrono importantissimi spunti di riflessione positiva relativamente alle possibilità di riutilizzo del digestato.

## **7.10 DISCUSSIONE SINTETICA DEI PRINCIPALI RISULTATI OTTENUTI NELLE DIVERSE PROVE SPERIMENTALI**

In questo paragrafo verranno discussi sinteticamente i principali risultati ottenuti nelle diverse prove realizzate, effettuando un confronto tra le condizioni sperimentali impiegate.

L'obiettivo è stato quello di valutare le rese produttive in termini di idrogeno e metano da scarti organici di origine diversa, mediante il processo di digestione anaerobica, evidenziando le differenze e le criticità emerse nella valutazione delle rese di processo legate alla natura stessa dei substrati impiegati e alle specifiche condizioni operative richieste per l'applicazione del processo. Le matrici utilizzate nella sperimentazione sono state le seguenti (Figura 4.1-Figura 4.4-Figura 4.5):

- rifiuti organici da raccolta differenziata costituiti da diverse tipologie di scarti umidi (FW);
- frazione organica selezionata meccanicamente rifiuto urbano indifferenziato (OF);
- scarti di origine domestica prelevati da una mensa universitaria (M).

### **7.10.1 Sintesi dei risultati relativi alla caratterizzazione dei substrati impiegati**

L'obiettivo è stato quello di determinare i parametri chimico-fisici più significativi (TOC, TEC, TKN, ST, SV, pH, ecc.), che possono influenzare l'evoluzione delle prove di fermentazione realizzate in reattori batch.

#### Sintesi dei principali risultati relativi alla caratterizzazione chimico-fisica dei materiali OF, FW e M

Dai risultati della caratterizzazione (cfr. Tabella 7.1-Tabella 7.2-Tabella 7.3) risulta che FW è caratterizzato da pH in campo acido mentre il materiale OF da un pH debolmente alcalino. Questo dato è di notevole importanza in quanto tale parametro e la sua evoluzione nel tempo influenzano notevolmente i processi metabolici dei microrganismi e contemporaneamente la composizione e la quantità del biogas prodotto. Per entrambi i materiali è stata riscontrata una notevole percentuale di sostanza organica volatile, non ancora stabilizzata, come del resto è confermato dalla valutazione degli indici relativi all'unificazione delle due frazioni (dagli indici DH e HI si nota una maggiore stabilizzazione di OF).

Allo scopo di valutare se eventuali effetti inibenti il processo di digestione potessero essere legati ai metalli già presenti naturalmente nel rifiuto sono state valutate le concentrazioni di questi ultimi sulle matrici solide. I risultati hanno dimostrato concentrazioni ridotte per tutti i metalli anche se le quantità sono superiori complessivamente per OF, (poiché quest'ultimo è stato sottoposto alla sola selezione meccanica da rifiuto indifferenziato). Solo il ferro è presente in concentrazioni significative, ma la sua presenza potrebbe influire in maniera positiva sul metabolismo batterico, agendo come elemento stimolante l'attività dei microrganismi.

La successiva caratterizzazione del materiale FW, effettuata su un'ulteriore frazione di materiale prelevata dall'impianto (FW<sub>2</sub>) mostra che il materiale presenta un quantitativo maggiore di solidi totali (circa tripla rispetto alla prima caratterizzazione-FW<sub>1</sub>), tuttavia si nota una diminuzione del quantitativo della sostanza organica, rappresentata dai solidi volatili e un minore contenuto di umidità. Nonostante gli indici di umificazione della sostanza organica indichino che il materiale sia non stabilizzato, si nota rispetto alla precedente caratterizzazione un aumento del DH e una diminuzione dell'indice HI. Le analisi sui metalli rilevano un andamento analogo nelle due caratterizzazioni, evidenziando che il ferro è il metallo maggiormente presente.

Per quanto riguarda l'inoculo impiegato per fornire biomassa acclimatata al sistema. Le analisi effettuate mostrano dei valori piuttosto stabili, dimostrando che l'inoculo non influenza le condizioni di processo che si instaurano all'interno dei reattori anaerobici.

Ai fini del processo di digestione, alcune sostanze, in particolare i metalli possono favorire il metabolismo a basse concentrazioni ed anzi sono necessari come micro-nutrienti, mentre a maggiori concentrazioni diventano inibenti. Le analisi dei metalli effettuate su tre campioni di fango impiegato come inoculo mostrano concentrazioni molto basse degli stessi (alcuni inferiori o molto inferiori al limite di rilevabilità dello strumento, che è pari a 0,05 mg/l sia per il nichel che per il cadmio). Solo il ferro mostra una concentrazione più elevata rispetto agli altri metalli, pari a circa 10 mg/l.

### **7.10.2 Sintesi dei risultati relativi alle prove fermentative in reattore batch**

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la fattibilità del processo attraverso la valutazione della produzione di idrogeno e metano dalle matrici rifiuto impiegate. In queste prove sono state prese in considerazione differenti condizioni operative per la digestione, allo scopo di valutare l'effetto dei parametri più significativi influenzanti il processo (pH, aggiunta dell'inoculo; contenuto di solidi, pretrattamento termico) ed individuare le condizioni migliori per la digestione dei substrati, tramite l'analisi quali/quantitativa del biogas prodotto e degli acidi grassi. In questo contesto, sono state realizzate ulteriori prove in reattore discontinuo allo scopo di studiare il potenziale effetto inibente/stimolante esercitato da alcuni metalli (ferro e nichel), sul processo fermentativo di produzione dell'H<sub>2</sub> mediante prove a diversa concentrazione.

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove in batch in differenti condizioni operative sui materiali OF e FW

Le prime prove in batch sono state realizzate con lo scopo di valutare l'andamento quantitativo e qualitativo del biogas nel tempo utilizzando i diversi substrati impiegati (OF e FW) in differenti condizioni operative.

Per ogni batch sono stati valutati all'inizio e alla fine delle prove il contenuto di solidi totali e volatili, il quantitativo di sostanza organica. Durante lo svolgimento delle prove sono stati monitorati pH e VFA (sul materiale) e composizione qualitativa del biogas prodotto. La produzione cumulata di biogas per ogni sistema è stata normalizzata rispetto al valore del TOC iniziale per poter confrontare i risultati di tutte le prove.

Relativamente al materiale FW si può osservare quanto segue:

- le migliori condizioni di digestione per il materiale FW per la produzione di H<sub>2</sub> sono quelle umide ed in presenza dell'inoculo scottato (prova FWI<sub>t</sub> con 111 Nml/gTOC<sub>0</sub>), mentre la digestione in condizioni secche e semisecche appaiono inappropriate per questo materiale, per via dell'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico;
- nel sistema l'inoculo ha avuto l'effetto di accelerare la produzione di H<sub>2</sub> (con il trattamento termico dell'inoculo risulta ben evidente, cfr. Figura 7.31);
- le percentuali massime di idrogeno ottenute dai batch col materiale FW sono dell'ordine del 40%, tuttavia il batch Mix (con la miscela dei due materiali), FWI<sub>t</sub> e FWI<sub>pH</sub> (correzione iniziale del pH) mostrano percentuali attorno al 50-60% e nonostante la correzione del pH, nella fase iniziale della prova il materiale tende naturalmente a produrre idrogeno;
- il pH naturale dei batch con il materiale FW oscilla attorno ai valori di 5,3-6,5 ed è ottimale per la produzione di idrogeno, ma non per quella di metano. I principali prodotti della fermentazione a cui è associata la produzione di idrogeno sono risultati principalmente l'acetico e il butirrico. Solo tramite la correzione del pH (batch FWI<sub>pH</sub>) attorno a valori basici la fase metanigena ha preso avvio, con una produzione di CH<sub>4</sub> pari a 1199,03 Nml/gTOC<sub>0</sub> e una percentuale massima di CH<sub>4</sub> dell'87%, superiore a quella di ogni altra prova con il materiale OF. In Figura 7.36 è riportato il confronto tra il profilo temporale della produzione di CH<sub>4</sub> in FWI<sub>pH</sub> e il batch omologo col materiale OF. In tutte le altre prove relative ad FW le percentuali e produzioni di CH<sub>4</sub> risultano nulle o prossime allo zero.

Relativamente al materiale OF si può invece osservare quanto segue:

- a causa del suo pH naturale e della sua elevata capacità tampone, nei batch con il materiale OF il pH rimane sempre in un range idoneo per lo sviluppo dei metanigeni (compreso tra 6,5 e valori anche prossimi ad 8) con produzione di metano abbondante e produzione di idrogeno inferiore ai 10 Nml/gTOC<sub>0</sub>. Infatti, le percentuali riguardanti OF sono del tutto irrilevanti e comunque non significative, in quanto riferite ad una produzione trascurabile di biogas. Appare evidente l'inefficacia della correzione del pH, il batch OFI<sub>pH</sub> ha raggiunto una produzione finale di CH<sub>4</sub> pari a 208,27 Nml/gTOC<sub>0</sub>, del tutto confrontabile con quelle ottenute senza alcun trattamento. Non ci sono significative differenze in relazione alle percentuali massime di metano raggiunte, comprese tutte tra il 70 e l'80%;
- per quanto riguarda la produzione dei VFA è possibile osservare, a partire dall'avvio della fase metanigena un consumo complessivo degli acidi grassi

prodotti nella precedente fase processo di produzione. A titolo di esempio è riportato l'andamento degli acidi grassi/CH<sub>4</sub> nella prova OFI<sub>d</sub> (Figura 7.40);

- le condizioni migliori per la produzione sono rappresentate da quelle semisecche e in assenza di inoculo (OF<sub>sd</sub>), dove si sono rilevati 481,57 Nml CH<sub>4</sub>/gTOC<sub>0</sub>. Del resto, anche nelle condizioni umide e secche la fase metanigena si è avviata in modo completo; infatti, in OFI<sub>w</sub> e OF<sub>w</sub> si sono avute produzioni pari rispettivamente a 173,65 e 102,20 Nml/gTOC<sub>0</sub>, mentre per OFI<sub>d</sub> e per OF<sub>d</sub> la produzione di metano è risultata pari a 328,86 e 342,91 Nml/g TOC<sub>0</sub> rispettivamente;
- il materiale OF non sembra risentire eccessivamente dell'effetto dell'aumento del carico organico, che per FW è causa dell'arresto della produzione di H<sub>2</sub>;
- per quanto riguarda l'effetto dell'inoculo, in tutte le condizioni si nota una minore durata della fase di acclimatazione dei microrganismi metanigeni.

#### Sintesi dei risultati delle prove in batch con drogaggio di ferro sul materiale FW finalizzate alla produzione di H<sub>2</sub>

Una volta individuato come materiale con le migliori prestazioni in termini di produzione di biogas FW, nonché le condizioni ottimali di digestione dello stesso, sono state eseguite le prove con drogaggio di ferro. Lo scopo è stato quello di valutare il possibile effetto stimolante/inibente sul processo di produzione dell'H<sub>2</sub> da parte del ferro a diverse concentrazioni. Allo scopo di valutare l'eventuale rilascio di metalli da parte del materiale tal quale impiegato nelle prove in batch è stato condotto un test di lisciviazione (L/S=4 l/kg) della durata di 10 giorni ponendo in contatto il materiale FW con acqua deionizzata. Dal test di lisciviazione è risultato un rilascio massimo del ferro inferiore ai 25 mg/l.

I risultati hanno mostrato (cifr. Figura 7.54) che le rese di idrogeno nei reattori sono state dello stesso ordine di grandezza in corrispondenza delle più basse concentrazioni di ferro analizzate (0, 300 e 500 mg/l) pari a 26,94, 26,81 e 26,07 Nml/gTOC<sub>0</sub>, rispettivamente. Per i batch a concentrazione di Fe<sup>2+</sup> a 1000 e 2000 mg/l la produzione normalizzata ottenuta ha raggiunto valori pari a 56,85 e 56,48 Nml/gTOC<sub>0</sub> rispettivamente. Per concentrazioni di ferro superiori a 2000 mg/l (pari a 3500 e 14000 mg/l) la resa di idrogeno si è assestata a valori simili a quelli raggiunti a più basse concentrazioni di ferro (circa 26 Nml/gTOC<sub>0</sub>).

L'elaborazione tramite il modello di Gompertz ha permesso di ottenere le informazioni relative al tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori e al *rate* di produzione. E' stato possibile notare una diminuzione del tempo di acclimatazione per i microrganismi idrogeno-produttori (compreso tra le 14 e le 25 ore) per le prove che hanno mostrato la maggiore produzione del gas e per la prova con drogaggio pari a 500 mg/l. Ciò potrebbe essere dovuto ad un possibile effetto stimolante esercitato dalla crescente concentrazione di ferro entro il valore di 2000 mg/l. L'avvio della produzione nei batch a concentrazione di ferro più elevata (oltre i 2000 mg/l) è avvenuto invece attorno alle 40 ore, analogamente ai batch a 0 e 300 mg/l.

Il ferro sembra dunque stimolare la produzione di idrogeno entro un certo range di concentrazione. Il range compreso entro i 1000-2000 mg/l di Fe<sup>2+</sup> nello studio sperimentale condotto risulta essere più elevato di quello di alcuni studi simili condotti su zuccheri semplici; ciò potrebbe essere dovuto alla specificità e complessità del substrato reale utilizzato che già naturalmente contiene una

quantità di ferro significativa a cui i microorganismi potrebbero già essere acclimatati, essendo conseguentemente in grado di tollerare dosaggi più elevati del metallo.

#### Sintesi dei principali risultati relativi alle prove con variazione del carico organico sul materiale FW

A seguito della diminuzione delle rese di produzione di biogas del materiale FW nelle condizioni di digestione precedentemente individuate come ottimali, probabilmente connessa a cambi nelle politiche gestionali dell'impianto di compostaggio, si è provveduto a eseguire delle prove con diverso carico organico con lo scopo di individuare nuovamente le condizioni più idonee al processo fermentativo.

I cambiamenti qualitativi del materiale FW hanno portato non solo alla necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi, ma anche alla necessità di diminuire il carico organico all'interno del batch. Tuttavia la riduzione dello stesso (di un quarto rispetto al valore originariamente utilizzato) accompagnata dal cambiamento qualitativo della matrice, ha comportato ovviamente una riduzione della produzione sia di biogas che di H<sub>2</sub>. Sulla base di quanto emerso, si è deciso di abbandonare l'utilizzo di FW e di effettuare nuove prove in batch con il materiale M, il quale per la sua stessa origine è costituito da sostanze più rapidamente biodegradabili (pasta, verdura, carne, ecc.) e dalla quasi totale assenza di impurità.

#### Sintesi dei principali risultati relativi alle prove in batch per la produzione di idrogeno e metano sul materiale M

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno e metano a partire dagli scarti di origine domestica, cercando di individuare come precedentemente fatto per FW, i parametri più critici in relazione all'evoluzione della resa di produzione di entrambi i gas.

##### *Carico organico pari a 100 g*

Le condizioni operative di partenza per la digestione del materiale sono analoghe a quelle descritte per le prove con drogaggio di ferro su FW, eccetto per il fatto che sono state realizzate con un rapporto liquido solido maggiore (L/S=8 l/kg). Essendo il materiale caratterizzato da un quantitativo di sostanza organica molto elevato, si è attesa infatti una maggiore acidificazione nelle prime fasi del processo di digestione, con conseguente abbassamento del pH. Si è deciso inoltre di inserire all'avviamento delle prove circa 7 g/l di CaCO<sub>3</sub>, per cercare di ottenere un effetto tampone sugli eventuali abbassamenti del pH. La Tabella 7.27 riassume le principali differenze operative delle prove realizzate.

Dalle prove realizzate si evince (cifr. Figura 7.76 a) e b)) che la quantità complessiva di idrogeno e metano rilevata varia in relazione al tipo di prova effettuata ed in particolare cresce in caso di aggiunta di inoculo anaerobico (rispetto a quello aerobico) e di correzione di pH mediante CaCO<sub>3</sub> (anziché NaOH).

Complessivamente la produzione percentuale di idrogeno finale ottenuta sul totale del biogas varia tra un massimo del 41% nella prova M<sub>1</sub> ad un minimo del



31% nella prova M<sub>4</sub> in termini di composizione percentuale del biogas ottenuto; tuttavia è importante sottolineare che la prova M<sub>4</sub> ha prodotto circa 11 l di biogas. Considerando che le prove hanno avuto durata variabile tra i 5 e i 17 giorni (in relazione anche ai fenomeni inibitori che possono essersi verificati nel reattore in fase metanigena), le produzioni di biogas sono state molto elevate.

Come mostrato in Figura 7.77 a) e b) le produzioni normalizzate di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> normalizzate rispetto ai grammi di TOC iniziale nel batch (per il metano sono rappresentate solo le prove più significative in termini di produzione del gas), confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M<sub>4</sub> mostra il rendimento maggiore con una produzione di H<sub>2</sub> pari a circa 220 Nml/g TOC<sub>0</sub> e di CH<sub>4</sub> pari a circa 85 Nml/g TOC<sub>0</sub>.

Per quanto riguarda la fase *lag* relativa ai microrganismi idrogeno-produttori, l'elaborazione con il modello di Gompertz ha mostrato che le prove M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> hanno avuto un tempo di acclimatazione per i microrganismi dello stesso ordine di grandezza, mentre la prova M<sub>4</sub> un tempo di avviamento maggiore, probabilmente per il fatto che l'inoculo è anaerobico e non scottato; nonostante ciò una volta avviata, la produzione potenziale raggiunge comunque valori più elevati. Sia per quanto riguarda la produzione di H<sub>2</sub> sia per quella di CH<sub>4</sub>, appare indispensabile a causa della natura stessa del materiale impiegato l'utilizzo di un agente tamponante il pH, sia per prolungare la fase di produzione dell'H<sub>2</sub>, che tenderebbe naturalmente ad esaurirsi a causa dell'abbassamento del pH raggiunto in corrispondenza dei picchi produttivi del gas, sia per consentire al termine della produzione dello stesso l'avvio della fase metanigena. Quest'ultima risulta caratterizzata da una maggiore difficoltà di avviamento rispetto alla prima fase in tutte le prove.

Non si riscontrano notevoli differenze nell'andamento dei VFA nei vari test: si registra un trend crescente nella fase di produzione di idrogeno in cui si attestano le maggiori produzioni (in particolare di acido acetico e butirrico), abbastanza variabili nelle diverse prove; tale fase è seguita in generale da una diminuzione degli acidi grassi volatili dovuta all'avvio della metanogenesi.

In relazione al pH si notano sia delle caratteristiche comuni che delle differenze per quanto concerne l'andamento dello stesso nel tempo in funzione della produzione di biogas nelle diverse prove svolte. Il pH è infatti soggetto a un continuo cambiamento, dato dal passaggio tra i vari stadi del processo di digestione anaerobica e dalla progressiva correzione mediante agenti tamponanti; tuttavia tale fluttuazione non si verifica nel medesimo range di valori per tutti i test.

#### *Carico organico pari a 200g*

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno a partire dagli scarti di origine domestica, utilizzando un carico organico doppio rispetto alle prove precedentemente condotte con il medesimo materiale. Infatti, dopo aver determinato le condizioni ottimali in fase batch con un carico organico pari a 100 g e i fattori determinanti per la conduzione delle prove in semicontinuo, l'obiettivo di queste prove è stato quello di valutare la possibilità di condurre il processo di fermentazione finalizzato alla produzione di H<sub>2</sub> con un carico pari a 200 g di substrato organico e successivamente dopo aver accertato la fattibilità di processo della fase batch valutare la possibilità di realizzare il

processo in semicontinuo con tale carico mettendone in evidenza le eventuali criticità legate all'aumento della quantità di substrato nel reattore.

Dalle prove si evince che sebbene la quantità complessiva di biogas rilevata sia maggiore di circa il 14% per la prova M<sub>2</sub>-200g rispetto alla prova M<sub>1</sub>-200g, una differenza sostanziale si è rilevata in termini di produzioni cumulate di H<sub>2</sub> che è ha raggiunto un cumulo pari a 2691,37 Nml nella seconda prova (nella prova M<sub>1</sub>-200g la produzione ha raggiunto i 682, 94 Nml).

Complessivamente la produzione percentuale di idrogeno finale ottenuta sul totale del biogas è risultata pari a circa il 31% nella prova M<sub>2</sub>-200g e al 9% nella prova M<sub>1</sub>-200g. Le produzioni normalizzate di H<sub>2</sub> rispetto ai grammi di TOC iniziale nei batch (cifr. Figura 7.80) confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M<sub>2</sub>-200g mostra il rendimento maggiore con una produzione di H<sub>2</sub> pari a circa 167 Nml/g TOC<sub>0</sub>.

La principale criticità riscontrata nelle prove è legata alla maggiore acidificazione del processo che si è verificata durante le prime fasi del processo di digestione legata all'aumento del carico organico. Tale fenomeno è stato rilevato in termini di aumento della concentrazione degli acidi acetico e butirrico che hanno raggiunto concentrazioni di molto superiori a quelle rilevate nelle prove omologhe con carico dimezzato. Tuttavia, la maggiore correzione iniziale effettuata unitamente alle due correzioni durante il corso della seconda prova hanno consentito di ottenere nella prova M<sub>2</sub>-200g una produzione di H<sub>2</sub> maggiore rispetto a quella ottenuta nelle prova omologhe con carico pari a 100 g, pertanto date tali positive risultanze è stato possibile prendere in considerazione in seguito anche una prova in semicontinuo con un carico pari a 200g.

#### Sintesi dei principali risultati relativi alle prove con drogaggio di nichel

Le prove con drogaggio di nichel sono state realizzate con il materiale M utilizzando un volume di lavoro pari a 800 ml e rapporto liquido/solido pari a 8 l/kg (condizioni umide), considerando che la matrice organica è costituita da sostanza organica più rapidamente biodegradabile rispetto a FW.

Dai risultati ottenuti a seguito delle prove in batch a diversa concentrazione del metallo (cifr. Figura 7.93), appare evidente il decremento della produzione già dalle più basse concentrazioni del nichel.

Anche l'elaborazione dei dati col modello di Gompertz ha confermato l'effetto inibitorio esercitato dal nichel sulla produzione di H<sub>2</sub>. L'elaborazione ha mostrato infatti che all'aumentare della concentrazione del nichel cresce il parametro  $\lambda$ (h) rappresentativo del tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori.

A differenza del ferro, il nichel ha esplicato un effetto inibente sui microrganismi H<sub>2</sub>-produttori già a partire da dosaggi molto bassi, con una rapida diminuzione della produzione del gas accompagnata da un aumento del tempo di avvio della fase esponenziale al crescere della concentrazione del nichel rispetto al bianco. Si è osservata infatti una diminuzione della resa di H<sub>2</sub> dal valore di 221,6 Nml/gTOC<sub>0</sub> per il test di controllo al valore di circa 30 Nml/gTOC<sub>0</sub> per la massima concentrazione di nichel. L'immediato effetto di inibizione esplicato dal nichel potrebbe essere legato al fatto che il rifiuto è caratterizzato da un quantitativo molto basso del metallo, diversamente da quanto accadeva con il ferro per il materiale FW; pertanto la biomassa batterica potrebbe essere molto

sensibile anche a quantitativi minimi del metallo all'interno dell'ambiente di crescita.

#### Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove in batch

Nel corso della sperimentazione è risultato evidente che la frazione organica proveniente dalla selezione meccanica su rifiuto indifferenziato (OF), quindi inevitabilmente caratterizzata da un maggior grado di impurità rispetto ad un organico selezionato a monte, pur rivelandosi meno sensibile alle variazioni di carico all'interno del processo fermentativo, non ha dato luogo in nessuna condizione ad una significativa produzione di idrogeno. Del resto, anche il pH naturale del materiale e la sua elevata capacità tampone hanno determinato condizioni ambientali all'interno dei reattori che hanno favorito l'attività dei metanigeni, già a pochi giorni dall'avvio delle prove.

I materiali costituiti da una frazione organica derivante da raccolta differenziata (FW) o da scarti organici selezionati (scarti di origine domestica, materiale M) presentano un elevato grado di putrescibilità e umidità, che le rendono adatte alla digestione anaerobica e sono risultati naturalmente idonei al processo di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno. In particolare, il materiale FW (prima dei cambiamenti qualitativi subiti nel corso della sperimentazione) si è rivelato più versatile in quanto ha consentito di ottenere anche metano, tramite correzione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei batteri fermentativi. Nonostante il pH naturale dello stesso non dia infatti luogo alla possibilità di un avvio spontaneo della metanogenesi, a differenza di OF, la matrice è in grado di evolvere attraverso la correzione del parametro verso quei cambiamenti metabolici in grado di portare il materiale (mediamente più ricco di sostanza organica rispetto ad OF) alla completa metanizzazione del substrato. In relazione allo sviluppo della biomassa batterica H<sub>2</sub>-produttrice, il materiale appare molto sensibile alle variazioni di carico; in particolare l'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico sono causa della completa inibizione del processo fermentativo. Questa tipologia di matrice potrebbe bene collocarsi all'interno di un processo in doppio stadio in condizioni umide di processo, in cui effettuare la produzione separata in successione di idrogeno e metano.

A seguito di cambiamenti nelle politiche-gestionali dell'impianto da cui veniva prelevata, la matrice FW è stata arricchita maggiormente della frazione legnosa-verde, difficilmente degradabile, che ha comportato una diminuzione delle rese di processo e la necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi. Risulta quindi di notevole importanza sottolineare che l'impiego di un materiale completamente reale all'interno di una sperimentazione finalizzata alla produzione di vettori energetici può comportare, come è accaduto nel presente contesto, l'insorgere di difficoltà operative legate alla variazione delle caratteristiche del rifiuto che possono generare ripercussioni rilevanti sul sistema microbiologico, tali da determinare la diminuzione della resa di produzione fino anche all'arresto del processo. Del resto, è naturale aspettarsi che in un sistema integrato reale che preveda la raccolta della frazione organica e il suo impiego per la produzione di biogas, tali variazioni risulterebbero controllate a monte del sistema.

La matrice M, essendo costituita da un quantitativo molto elevato di solidi volatili, nonché da una frazione organica selezionata e priva di impurità, è risultata fortemente idonea al processo di produzione dell'idrogeno, tanto che, essendo state riscontrate in fase batch produzioni superiori ad FW, è stata verificata e accertata anche la stabilità produttiva più a lungo termine in reattore semi-continuo; in questa fase è stata confermata inoltre l'autosostenibilità del processo anche senza l'aggiunta di inoculo. La matrice ha dimostrato durante il processo di acidogenesi di essere maggiormente soggetta a diminuzioni di pH rispetto al materiale da raccolta differenziata, pertanto sin dai primi test si è verificata la necessità di aggiungere agenti tamponanti durante il processo. Appare infatti questo l'elemento più critico annesso all'utilizzo di tale materiale: se pur ottenute modeste produzioni di metano, tramite frequenti correzioni del pH, non è stato possibile in fase batch completare l'avvio della fase metanigena. Nonostante i possibili accorgimenti, in generale i tempi di avvio della fase metanigena sono relativamente lunghi se confrontati con le altre fasi del processo biologico, in quanto i microrganismi anaerobi presentano come è noto basse velocità di crescita e di reazione e necessitano il mantenimento delle condizioni ambientali ottimali per il loro sviluppo. L'ambiente di reazione dovrebbe quindi risultare un compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici per consentire la crescita equilibrata di tutti i ceppi coinvolti. Nel caso del materiale M è risultato molto difficile evitare brusche variazioni del pH, nonché ottenere una stabilizzazione duratura dello stesso, pertanto si ritiene che le condizioni per l'avvio della fase metanigena dovrebbero essere ulteriormente investigate, ad esempio effettuando dei test di co-digestione del materiale con scarti ad effetto tampone in grado di equilibrare le condizioni del parametro. Naturalmente anche il leggero aumento della temperatura potrebbe favorire uno sviluppo più rapido di metanigeni; tuttavia aumenti significativi devono essere considerati all'interno del bilancio dei costi complessivi di un impianto reale di digestione anaerobica.

Alla luce di queste considerazioni, emerge che rifiuti organici di diversa origine danno luogo a rese diverse, sia in termini qualitativi che quantitativi, in condizioni sperimentali specifiche richieste per l'instaurarsi del processo fermentativo sui substrati stessi.

In relazione alle prove preliminari effettuate allo scopo di valutare l'effetto di ferro e nichel sulla produzione fermentativa di idrogeno è emersa in relazione alle significative differenze rispetto a quanto determinato in esperienze su substrati semplici e/o sintetici l'importanza di aver testato, anche se in via preliminare, l'influenza di questi metalli su processi di produzione di H<sub>2</sub> da substrati reali. L'obiettivo è stato quello di comprendere meglio gli aspetti relativi all'applicazione nonché all'ottimizzazione del processo su scala più ampia e in particolare in relazione al potenziale utilizzo dei rifiuti organici. Ulteriori analisi ed approfondimenti dovrebbero essere tuttavia condotti allo scopo di comprendere qual è la frazione di ferro (l'unico dei due metalli a dimostrare un effetto positivo sulla resa produttiva del gas) effettivamente biodisponibile ai microrganismi idrogeno-produttori allo scopo di comprendere i reali effetti del metallo sulle cinetiche di produzione del gas. Non è da sottovalutare inoltre il fatto che, essendo i quantitativi di ferro determinati come ottimali rilevanti, nell'ottica di un proseguimento futuro di questo filone di ricerca deve esserne certamente considerata la presenza in relazione al possibile uso del digestato

solido derivante dal processo della fermentazione, ma anche in relazione al destino delle acque di risulta dal processo di disidratazione dello stesso.

### **7.10.3 Sintesi dei risultati relativi alle prove di fermentazione in reattore semicontinuo**

Sulla base delle risultanze ottenute in seguito alle prove precedentemente citate, sono state realizzate alcune prove in reattore semicontinuo allo scopo di effettuare una valutazione della stabilità produttiva dell'idrogeno. L'obiettivo, infatti, è stato quello di individuare le condizioni ottimali in termini di frequenza, composizione, dosaggio dell'alimentazione del reattore tali da garantire la stabilità di produzione dell'idrogeno. In questa fase, una volta stabilite le condizioni idonee al mantenimento a lungo termine del processo produttivo, si è deciso di valutare l'influenza del carico all'interno del processo in semicontinuo, verificandone in particolare la fattibilità e le criticità emerse in corso d'opera utilizzando un quantitativo di substrato maggiore. Tali prove sono indispensabili per il passaggio su scala più ampia ma anche per l'analisi delle caratteristiche del digestato, al fine di una successiva valorizzazione economica e di una massimizzazione del recupero di materia. Le prove sperimentali sono state quindi condotte selezionando le condizioni sperimentali e il materiale per i quali nel corso delle fasi precedenti sono state evidenziate le migliori rese di conversione in termini di H<sub>2</sub>. Le diverse prove effettuate in reattore batch sul substrato M hanno consentito di analizzare l'intero processo di digestione anaerobica cui il materiale è stato sottoposto. Nonostante la fase più critica sia stata la metanigena, è stato possibile osservare che la prima fase del processo fermentativo connessa alla produzione di H<sub>2</sub> si è avviata, se pure con gli opportuni accorgimenti in corso d'opera, con rilevante produzione del gas. Pertanto, è stato scelto tale materiale per la conduzione delle prove in semicontinuo.

#### Sintesi dei principali risultati per la produzione di idrogeno sul materiale M in reattore semicontinuo

##### *Carico organico pari a 100g*

Sono state condotte tre prove, con lo scopo di valutare le migliori modalità operative con cui effettuare l'alimento e conseguire infine una stabilità produttiva dell'idrogeno. Tramite tali prove, sono state stabilite le condizioni idonee alla durabilità/stabilità del processo nella terza prova realizzata (M-SC<sub>3</sub>). Dalla composizione percentuale del biogas si nota che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 30 giorni una percentuale in volume media pari al 17%, (cifr. Figura 7.101) consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di H<sub>2</sub> pari a 6675,48 Nml (cifr. Figura 7.102) su un totale di biogas pari a 40544,19 Nml.

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi, è possibile notare (cifr. Figura 7.103) dei picchi di produzione dell'etanolo e degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono più elevate, oscillando attorno ai 2000 ppm, mentre le concentrazioni successive diminuiscono attorno a valori compresi tra i 500 e i 1000 ppm. Nel grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (cifr. Figura 7.104) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento del gas, probabilmente legato alla ripresa della fase acidogenica all'interno del reattore.

A parte queste diminuzioni locali, in questa prova è evidente che il parametro oscilla più stabilmente rispetto alle prove precedenti intorno al valore 5,5 in ragione della maggiore stabilità del processo produttivo in atto. Soltanto alla fine della prova sono state osservate delle lievi variazioni del parametro. In Figura 7.105 sono riportate le produzioni finali di biogas ed idrogeno ottenute nelle tre prove in semi-continuo.

#### *Carico organico pari a 200g*

Dopo aver realizzato le prove in semicontinuo con carico organico pari a 100 g e in seguito alla determinazione dei fattori principali che influenzano la stabilità produttiva dell' $H_2$ , è stata effettuata una prova con carico organico raddoppiato allo scopo di analizzare l'influenza dello stesso sul processo di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno, dopo aver determinato nella fase batch con carico omologo le condizioni idonee al processo di produzione dell' $H_2$ . Tuttavia, già in questa fase sono state evidenziate delle criticità legate all'immediata acidificazione del sistema conseguenza dell'aumento del carico organico, pertanto l'obiettivo della prova in semicontinuo è stato quello di valutare la possibilità di sostenere a lungo la produzione dell'idrogeno effettuando delle correzioni di pH sulla base delle precedenti prove in batch realizzate.

Nella prova M SC-200g è stato possibile mantenere una stabilità produttiva del gas del tutto paragonabile alla prova M-SC<sub>3</sub>, che per maggiore chiarezza nel confronto tra le due prove verrà identificata con l'acronimo M SC-100g. Nel biogas non è stato rilevato metano nel biogas, mentre si nota (cifr. Figura 7.106) che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 32 giorni una percentuale in volume media pari a al 12%, consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di  $H_2$  pari 7208 Nml (cifr. Figura 7.107) su un totale di biogas pari a 61060,69 Nml.

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi è stato possibile notare dei picchi di produzione degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono prevalentemente associate all'acido acetico e butirrico, quest'ultimo in particolare raggiunge valori prossimi ai 2100 ppm.

La principale differenza in relazione alla prova con carico pari a 100 g riguarda il fatto che in quest'ultima la concentrazione dei metaboliti complessivamente prodotti si riduce molto durante le successive fasi di acidogenesi, in questo caso invece sembra che la produzione dei principali acidi grassi che si rilevano nel corso della prova subiscano variazioni di diversa entità.

Nel grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (cifr. Figura 7.110) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento

del gas, probabilmente legato alla ripresa delle fasi acidogeniche all'interno del reattore, proprio come avveniva nella prova M SC-100g.

Tuttavia, in questo caso il pH risulta sensibilmente più soggetto a diminuzioni, conseguenza della maggiore acidificazione, infatti il valore medio registrato durante tutto il corso della prova è risultato pari a 4,9 e inferiore rispetto alla prova precedente realizzata in ragione della maggiore acidificazione indotta dal processo produttivo in atto.

#### Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove in semicontinuo sul materiale M

Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove precedentemente descritte, operando in reattore semicontinuo in condizioni umide di processo con carico pari a 100 g sono stati individuati i fattori che maggiormente contribuiscono sulla stabilità produttiva dell'idrogeno tramite le modalità di alimentazione del reattore e sono di seguito elencati:

- *istante di inserimento dell'alimento*: è necessario effettuare le sostituzioni del materiale in corrispondenza del raggiungimento dei picchi produttivi del gas affinché la produzione possa sostenersi per un periodo più lungo; l'operazione va effettuata sin dal raggiungimento della prima fase esponenziale;
- *frequenza dell'alimento*: l'inserimento dell'alimento e la relativa sostituzione del materiale parzialmente digerito deve essere effettuata due volte al giorno, allo scopo di evitare il decadimento produttivo. L'intervallo di tempo tra due alimenti successivi è variabile tra le 8 e le 13 ore in funzione della comparsa del picco produttivo del gas;
- *composizione dell'alimento*: la presenza dell'inoculo scottato nella miscela dell'alimento appare fondamentale sin dalle prime fasi di avviamento del reattore per selezionare nel sistema biomassa idrogeno-produttrice; solo una volta stabilizzata la produzione è possibile eliminare l'inoculo dagli alimenti. Anche il carbonato risulta fondamentale poiché utilizzato come agente tamponante consente di evitare che il sistema acidifichi eccessivamente a seguito dell'innescio delle successive fasi di acidogenesi;
- *dosaggio dell'alimento*: l'aumento della sostituzione del materiale all'interno del reattore dal 50 al 62% ha contribuito significativamente a sostenere il processo di produzione dell'idrogeno in modo continuativo.

Nonostante la maggiore difficoltà nel controllo delle condizioni di processo legate alla maggiore acidificazione intervenuta durante il corso della prova a causa dell'aumento del carico organico, la prova M SC-200g ha raggiunto un'ottima stabilità e durabilità nel processo di produzione dell'idrogeno.

In Tabella 7.38 è mostrato il confronto tra le due prove in termini di caratteristiche produttive del biogas e in particolare dell' $H_2$ .

L'aumento seppur contenuto nella produzione dell'idrogeno rispetto alla prova con carico organico pari a 100 g è in realtà la conseguenza della maggiore difficoltà nel controllo del pH che oscilla nella prova con carico superiore entro valori che risultano comunque inferiori alla prova precedentemente realizzata. Nella Figura 7.112 è possibile osservare la differenza nel trend del pH nelle prove M SC-100g e M SC-200g, rispettivamente. Il valore medio del pH nella prova M SC-100g (escludendo il pH al  $t_0$  in quanto le due prove sono soggette a correzioni

iniziali di carbonato differenti) è pari a 5,36 mentre per la prova con carico raddoppiato è pari a 4,92. Pertanto, nonostante tale valore medio sia inferiore rispetto al range rilevato in letteratura come ottimale, la produzione di idrogeno rimane attiva a lungo termine.

Aumenti ulteriori di carico potrebbero essere tuttavia la causa di fenomeni inibitori del processo fermentativo a causa dell'eccessiva acidificazione dell'ambiente di crescita dei microrganismi idrogeno-produttori e della difficoltà di riportare il pH entro valori ottimali per lo sviluppo degli stessi.

#### **7.10.4 Sintesi dei risultati relativi alla prova di trattamento aerobico del digestato**

La prova con carattere di valutazione preliminare, ha avuto lo scopo di testare le caratteristiche del materiale derivante dal processo fermentativo a seguito di un processo di trattamento aerobico. Al fine di effettuare una valutazione preliminare relativa alle caratteristiche di fitotossicità del digestato, è stato applicato il metodo UNICHIM 2003 sul prodotto ottenuto tramite processo di compostaggio, con l'obiettivo di valutare il possibile utilizzo agronomico dello stesso in qualità di *ammendante compostato misto* ai sensi della normativa vigente (D.Lgs. 75/2010).

##### Sintesi dei principali risultati relativi alla prova di trattamento aerobico e del saggio di fitotossicità condotti sul digestato

Il materiale impiegato nella prova rappresenta il prodotto solido ottenuto dopo centrifugazione dei substrati in uscita dalla prova in semicontinuo M-SC<sub>3</sub> prelevati per sostituzione con i differenti alimenti.

La caratterizzazione finale eseguita sul materiale dopo 40 giorni di trattamento aerobico sul materiale ha mostrato il rispetto di tutti i limiti previsti dal D.Lgs 75/2010 relativamente all' Ammendante Compostato misto. Nella Figura 7.120 sono rappresentati i parametri analizzati confrontati con i valori limite previsti. I parametri non sono risultati molto dissimili da quelli analizzati tramite il monitoraggio intermedio eseguito dopo 23 giorni di avviamento della prova.

Per quanto riguarda i metalli nella Tabella 7.40 sono riportati i risultati relativamente alle concentrazioni rilevate nel materiale.

Nell'Allegato 2 del Decreto di riferimento è prevista anche l'analisi del Cromo esavalente. Il metallo deve risultare inferiore a 0,5 mg/kg<sub>ss</sub>. L'analisi effettuata sul digestato al termine del processo di compostaggio ha mostrato un valore del metallo totale pari a 2,30 mg/kg<sub>ss</sub>. Tale valore certamente deriva dall'inoculo impiegato, dal momento che dalla caratterizzazione chimico-fisica non è stata rilevata la presenza dello stesso sul substrato M. Tuttavia, appare lecito ritenere che il cromo rilevato sia di tipo trivalente dato che l'inoculo deriva da un impianto di acque reflue (il cromo esavalente è principalmente legato ad acque reflue di origine industriale).

Il saggio di fitotossicità finale condotto sul digestato secondo la metodica UNICHIM 10780, ha mostrato che l'elutriato estratto presenta caratteristiche fitotossiche relativamente al rapporto percentuale del 75% dove l'indice di germinazione è risultato inferiore all'1%.

Aumentando la diluizione invece, l'effetto fitotossico diminuisce notevolmente: con un rapporto percentuale pari al 50% l'indice IG ha raggiunto il valore del



22%. La normativa impone di effettuare il saggio di fitotossicità considerando un rapporto percentuale del 30% e richiede che l'indice IG in tali condizioni risulti superiore od uguale al 60%, affinché la matrice analizzata sia idonea all'utilizzo per Ammendante Compostato misto.

I risultati della prova relativa al Saggio hanno mostrato che l'Indice di Germinazione e l'Indice di Inibizione dell'allungamento radicale sono risultati pari rispettivamente al 47% e al 50%. Studi di letteratura riportano che valori dell'IG% compresi tra il 40-80% risultano rappresentativi di suoli caratterizzato da bassa a moderata tossicità del suolo. Inoltre non è da escludere il fatto che tale effetto fitotossico non possa ridursi nel tempo dato che la valutazione del test è relativa ad effetti fitotossici di tipo acuto (la durata del test è infatti di 24 ore) e non sulla lunga durata.

#### Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove preliminari di trattamento aerobico del digestato

Importanti spunti riflessione sono emersi in relazione alla questione fondamentale relativamente alle attuali difficoltà di collocazione/utilizzo del prodotto derivante dal processo di digestione anche a causa del complesso quadro normativo di riferimento e alle difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico. Le analisi di caratterizzazione eseguite sul materiale hanno dimostrato che il materiale prodotto in seguito al processo di digestione sottoposto ad un processo di trattamento aerobico ha rispettato i limiti previsti dal D.Lgs. 75/2010 per l'utilizzo del materiale come Ammendante Compostato Misto. Del resto anche il Saggio di Fitotossicità sul materiale ha mostrato dei risultati positivi; infatti, sebbene il valore limite del 60% non sia raggiunto al termine della prova, la fitotossicità acuta espletata dal materiale può essere considerata da bassa a moderata. A completamento di tali prove le analisi microbiologiche dovrebbero essere condotte allo scopo di verificare la presenza di microrganismi patogeni all'interno del materiale.

Nonostante le difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico, i risultati ottenuti mediante le prove eseguite sul prodotto solido della digestione offrono importantissimi spunti di riflessione positiva relativamente per un concreto possibile riutilizzo del digestato.

#### **7.10.5 Conclusioni generali relative alla sperimentazione condotta**

Sulla base delle importanti informazioni derivanti da ricerche su substrati semplici e/o sintetici tramite la presente Ricerca Sperimentale è stata testata e comprovata l'applicabilità del processo a substrati organici REALI, COMPLESSI e di origine diversa. Seguono sinteticamente le principali considerazioni conclusive emerse:

- necessità di condurre prove specifiche volte all'individuazione delle condizioni operative ottimali per l'evoluzione del processo fermentativo; in particolare substrati differenti hanno mostrato:
  - differenti rese qualitative quantitative;
  - differenti condizioni operative di processo substrato-specifiche;
  - differenti difficoltà nella regolazione dei parametri;

- maggiore difficoltà nel controllo di fattori molteplici rispetto all'utilizzo di substrati semplici o sintetici che possono essere causa di variazioni delle condizioni nel processo fermentativo in atto;
- migliori rese produttive per rifiuti selezionati alla fonte: cambiamenti nelle caratteristiche qualitative del rifiuto hanno provocato:
  - ripercussioni sul sistema microbiologico;
  - diminuzione delle rese
  - arresto del processo;
- fattibilità del processo di produzione di H<sub>2</sub> in reattore semicontinuo;
- criticità emerse in relazione alla sostenibilità a lungo termine del processo di fermentazione in reattore semicontinuo a causa dei processi di acidificazione legati a materiali ricchi di sostanza organica rapidamente biodegradabile;
- possibilità di prendere in considerazione processi di codigestione per lo sviluppo completo della fase metanigena (fase batch e semicontinuo);
- risultanze positive in relazione alla valutazione preliminare delle caratteristiche del digestato solido per l'utilizzo agronomico come Ammendante Compostato.

## 7.11 VALUTAZIONE DEI BILANCI DEL CARBONIO E ABBATTIMENTO DELLA SOSTANZA ORGANICA

### 7.11.1 Prove in batch con variazione delle condizioni operative sui materiali OF e FW

Nella Tabella 7.42 viene riportato il bilancio del carbonio delle serie di batch realizzate (tutti i valori sono riferiti al peso umido) e le percentuali di rimozione del TOC e di abbattimento dei SV, calcolati come descritto nel Capitolo 5.

	C <sub>0</sub> (g)	C <sub>f</sub> (g)	C-CH <sub>4</sub> (g)	C-CO <sub>2</sub> (g)	ΔC	TOC%	SV%
<b>FWI<sub>w</sub></b>	5,51	3,17	0,02	0,58	1,92	44,27	59,53
<b>FW<sub>w</sub></b>	5,54	3,42	3,9 · 10 <sup>-4</sup>	0,50	1,62	38,32	58,45
<b>OFI<sub>w</sub></b>	4,29	0,42	0,40	0,33	3,31	90,58	90,50
<b>OF<sub>w</sub></b>	4,25	0,41	0,23	0,18	3,44	90,48	79,43
<b>M</b>	9,93	8,72	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	1,02	0,19	12,21	14,20
<b>FWI<sub>sd</sub></b>	17,91	14,82	4,7 · 10 <sup>-3</sup>	1,60	1,49	17,24	13,36
<b>FW<sub>sd</sub></b>	22,65	16,59	0,01	0,54	5,50	26,75	13,86
<b>OFI<sub>sd</sub></b>	14,05	7,96	1,97	1,40	2,73	43,37	40,60
<b>OF<sub>sd</sub></b>	10,88	3,24	2,76	1,54	3,34	70,22	74,69
<b>OFI<sub>d</sub></b>	20,82	9,74	3,66	2,55	4,87	53,22	37,29
<b>OF<sub>d</sub></b>	20,01	10,70	3,67	2,73	2,91	46,54	43,12

**Tabella 7.42 Bilancio del carbonio e percentuali di abbattimento del TOC e degli SV nei batch in diverse condizioni di digestione**

Per la serie di batch in condizioni ad umido, fatta eccezione per la miscela dei due substrati, i valori del resto dell'equazione del bilancio del carbonio risultano

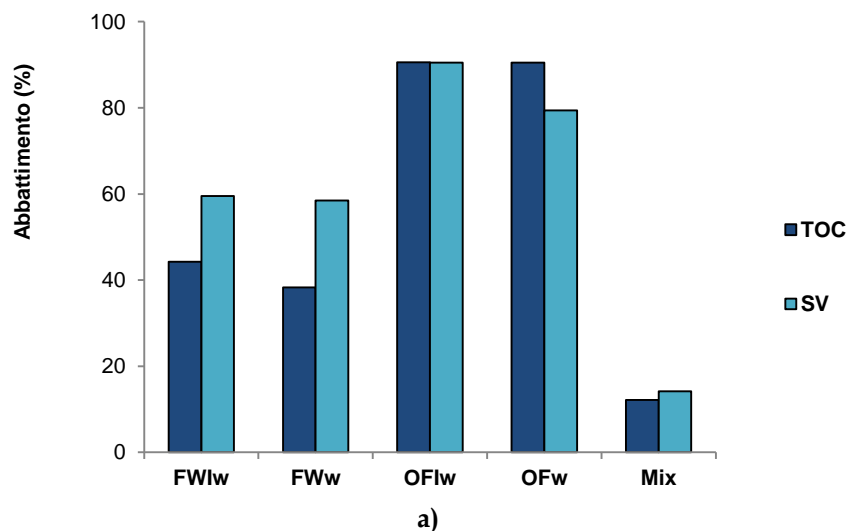
essere tutti maggiori dell'unità, a causa del fatto che non si ha a disposizione il valore esatto del TOC iniziale del batch e che tale valore è stato ricavato dal TOC del materiale determinato durante la fase di caratterizzazione.

In particolare, i resti dell'equazione relativi ai bilanci per i batch  $FWI_w$  e  $FW_w$  sono molto simili, così come anche le percentuali di rimozione del TOC (attorno al 40 %) e di abbattimento dei SV (circa pari al 60%) risultano dello stesso ordine di grandezza, indice di un omologo abbattimento della sostanza organica. Il comportamento di questi due batch infatti è stato molto simile, con una scarsa o pressoché nulla produzione di metano.

Allo stesso modo anche per i batch  $OFl_w$  e  $OF_w$  il resto dell'equazione è molto simile, così come le percentuali di rimozione del TOC e di abbattimento dei solidi volatili, che risultano molto alte (entrambe dell'ordine del 90%), in virtù dell'elevata produzione di  $CH_4$  per entrambi i batch e del completamento del processo di digestione (Figura 7.123 a).

Le percentuali di rimozione del TOC e di abbattimento dei SV per la miscela risultano essere molto basse, sintomo della presenza di sostanza organica ancora da mineralizzare all'interno del batch (la produzione di metano è stata infatti praticamente nulla). L'alto valore del bilancio del carbonio per i batch con FW in condizioni di digestione a semisecco può essere attribuito all'eccesso di sostanza organica presente in queste condizioni all'interno dei batch all'inizio della prova, non consumata a causa delle condizioni sfavorevoli per lo sviluppo della biomassa anaerobica.

I batch realizzati nelle stesse condizioni di processo con OF (Figura 7.123 b) risultano invece caratterizzati da alte percentuali di rimozione e di abbattimento della sostanza organica (abbattimento degli SV e del TOC compreso tra il 40 e il 70-74%), conseguenza dell'elevata produzione riscontrata in termini di biogas. Analogamente i batch con OF in condizioni di digestione a secco (Figura 7.123 c), sono caratterizzati da percentuali abbastanza alte sia di rimozione del TOC (tra il 46 e il 56%) sia di abbattimento della sostanza organica (attorno al 40%); anche in questi batch si è avuta infatti una notevole produzione di metano.



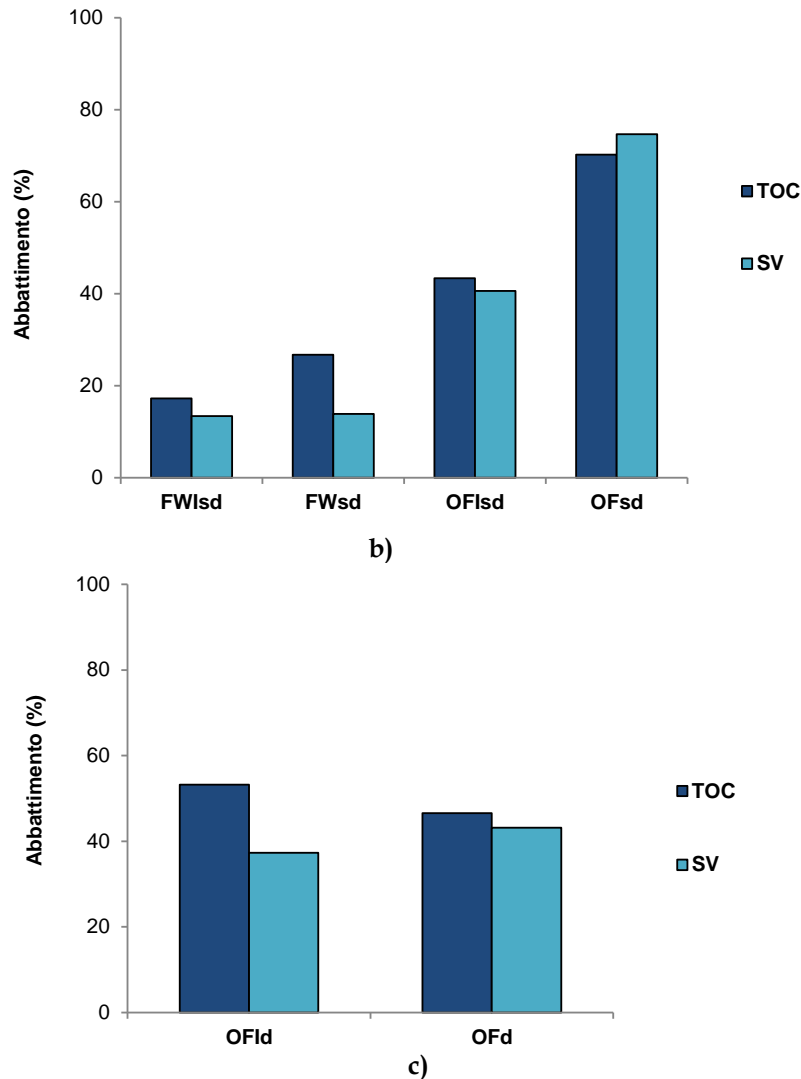


Figura 7.123 Abbattimento del TOC e degli SV in prove in condizioni umide (a); semisecche (b); a secco (c)

Per quanto riguarda la serie di batch con pretrattamenti (Tabella 7.43), per il batch  $FWI_t$ , i valori di abbattimento percentuali sono bassi (circa pari al 20% il  $TOC\%$  e 30% l' $SV\%$ ) così come la produzione di metano ottenuta. Nel batch, infatti, l'abbattimento della sostanza organica è principalmente legato alla sola produzione di idrogeno.

	$C_0$ (g)	$C_f$ (g)	C- $CH_4$ (g)	C- $CO_2$ (g)	$\Delta C$	TOC%	SV%
$FWI_t$	2,78	2,13	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,24	0,41	23,40	28,11
$FWI_{pH}$	3,17	0,79	2,01	0,64	-0,28	75,06	65,30
$OFI_t$	1,44	0,59	0,28	0,12	0,46	59,19	74,59
$OFI_{pH}$	1,62	0,84	0,56	0,37	-0,15	48,43	28,91

Tabella 7.43 Bilancio del carbonio e percentuali di abbattimento del TOC e degli SV nei batch con i pretrattamenti

$OFI_t$  invece risulta avere delle percentuali di rimozione del TOC e di abbattimento degli SV più alte (rispettivamente pari a circa il 60 e 75%) a seguito

di un diverso andamento della produzione di biogas, nonché completamento del processo di digestione tramite l'avvio della fase metanigena.

Nel batch con FW, in cui si è effettuata la correzione del pH, si è riscontrata la maggiore produzione di metano rispetto a tutte le altre prove con il materiale OF; l'avvio della produzione di metano è seguito da alte percentuali di rimozione di TOC (75%) e di abbattimento degli SV (65%) che testimoniano un elevato consumo della sostanza organica presente all'interno del batch, grazie al completamento della fase metanigena (Figura 7.124).

Per OF<sub>pH</sub> la minore produzione di biogas associata al trattamento volto alla produzione di H<sub>2</sub> ha generato un minor consumo della sostanza organica a causa della minore produzione di metano ottenuta rispetto alle precedenti prove con lo stesso materiale.

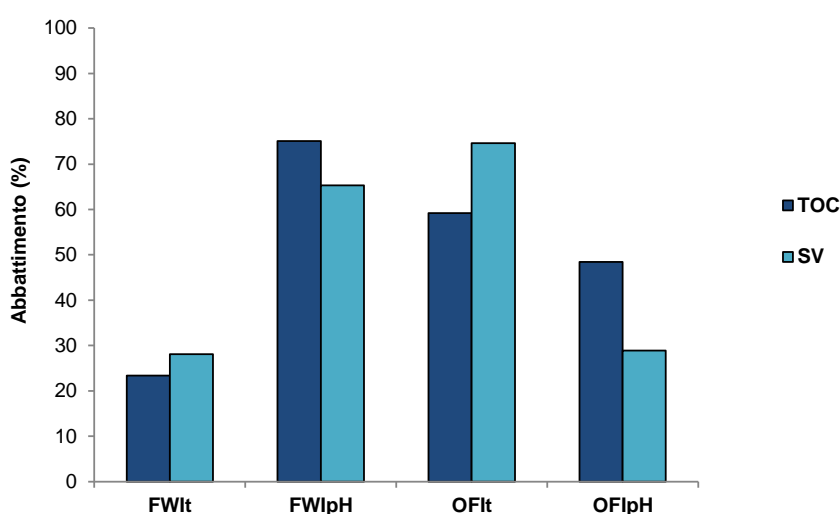


Figura 7.124 Abbattimento del TOC e degli SV nelle prove con i pretrattamenti

### 7.11.2 Prove in batch con drogaggio di ferro sul materiale FW

Nella Tabella 7.44 è riportato il bilancio del carbonio e i parametri relativi all'abbattimento del TOC e degli SV, relativamente alle prove con drogaggio di ferro.

Fe <sup>2+</sup> (mg/l)	C <sub>0</sub> (g)	C <sub>f</sub> (g)	C-CH <sub>4</sub> (g)	C-CO <sub>2</sub> (g)	ΔC	TOC <sub>%</sub>	SV <sub>%</sub>
0	14,99	10,89	0,00	1,37	2,73	27,38	35,01
300	13,08	9,37	0,00	0,74	2,96	28,32	32,18
500	14,97	11,52	0,00	1,29	2,15	23,01	22,51
1000	13,95	5,93	0,01	4,82	3,20	57,51	62,21
2000	13,22	5,46	0,00	4,05	3,71	58,68	48,41
3500	12,45	9,97	0,00	0,51	1,97	19,93	34,81
14000	14,64	10,58	0,00	0,56	3,50	27,76	38,69

Tabella 7.44 Bilancio del carbonio e percentuali di abbattimento del TOC e degli SV nelle prove con drogaggio di ferro

Dalla Figura 7.125 è possibile notare che le prove a cui è associata la maggiore produzione di biogas e maggiore resa in H<sub>2</sub> sono quelle in cui si è rilevata la maggiore abbattimento sia di SV che di TOC; infatti, nelle prove 1000 e 2000

mg/l il parametro TOC% è pari a circa il 58% mentre SV% è compreso tra il 48 e il 62%. Relativamente alle altre prove l'andamento dei parametri è del tutto simile (il TOC% e l'SV% oscillano tra il 20-38% e 32-38%,rispettivamente).

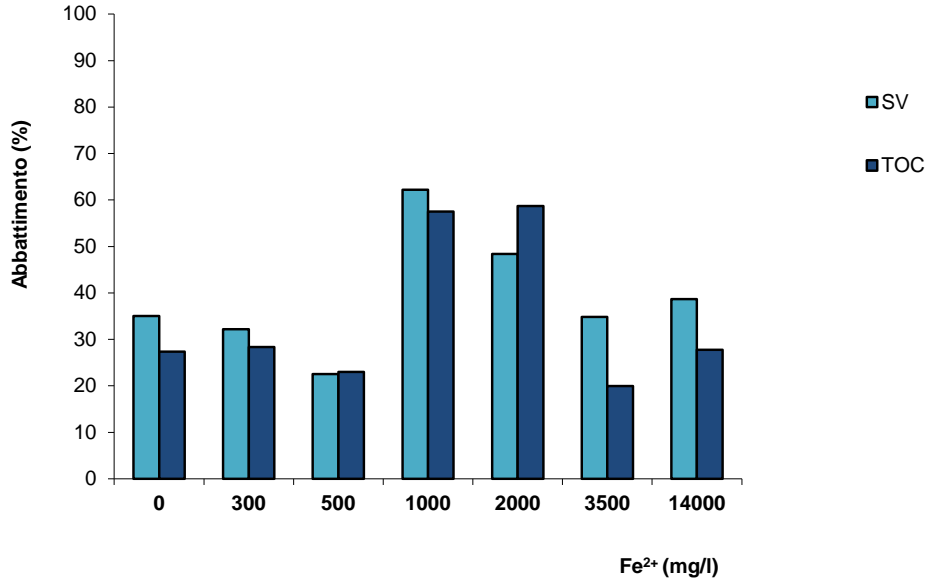


Figura 7.125 Percentuale di rimozione del TOC e degli SV nelle prove con drogaggio di ferro

### 7.11.3 Prove in batch per la produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> sul materiale M

Nelle prove con carico pari a 100 g di M, per quanto riguarda l'abbattimento della sostanza organica e del carbonio organico in particolare, è possibile notare un consumo maggiore nelle prove che in generale hanno prodotto un maggiore quantitativo di biogas (Figura 7.126).

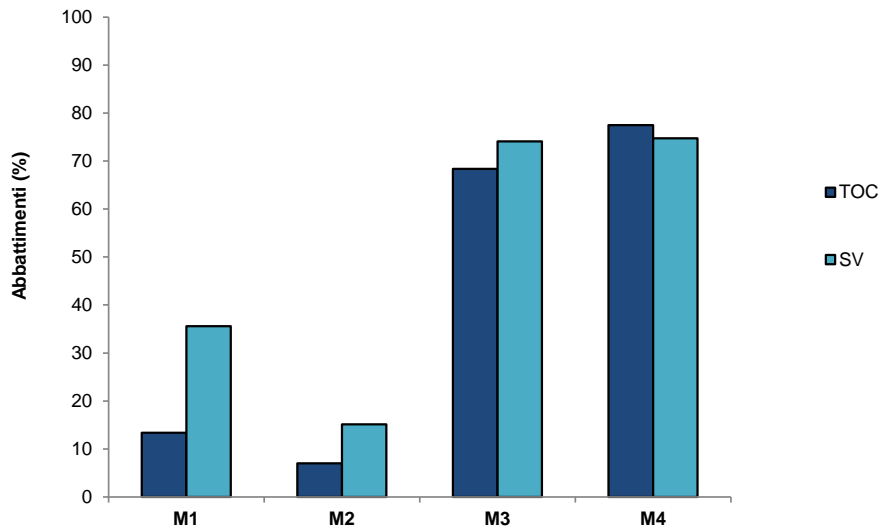


Figura 7.126 Percentuale di rimozione del TOC e degli SV nelle prove batch con il materiale M (carico organico pari a 100 g)

Nelle prove M<sub>3</sub> ed M<sub>4</sub> infatti, l'abbattimento degli SV e del TOC raggiunge valori superiori al 70%.

Per le prove con carico organico pari a 200 g (M<sub>1</sub> ed M<sub>2</sub>) nonostante la maggiore produzione in termini di biogas nella seconda prova, l'abbattimento degli SV e del TOC risulta confrontabile nelle le due prove realizzate (pari a circa il 33% per gli SV e al 41% per il TOC-Figura 7.127).

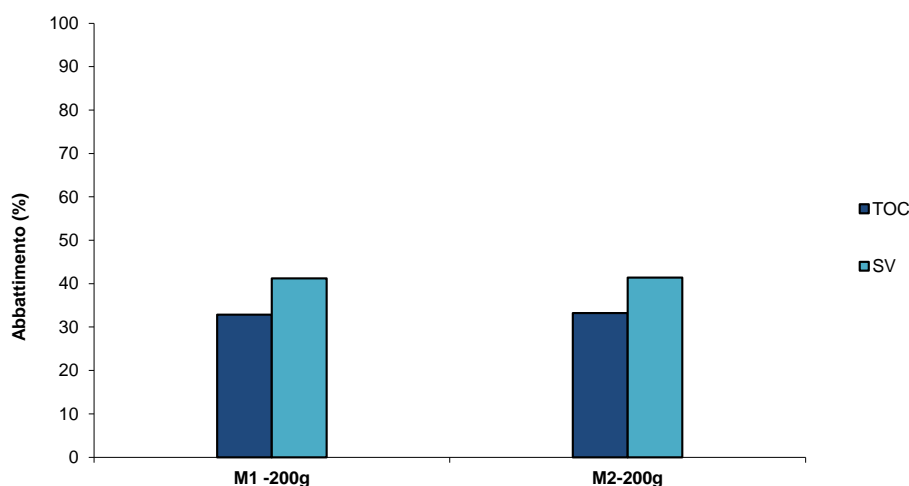


Figura 7.127 Percentuale di rimozione del TOC e degli SV nelle prove batch con il materiale M (carico organico pari a 200 g)

Del resto se è vero che la prova M<sub>2</sub> ha prodotto una maggiore quantità di idrogeno, i volumi cumulati di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> nelle due prove risultano del tutto confrontabili tra loro (Tabella 7.45).

Prova	Biogas (ml)	H <sub>2</sub> (ml)	CH <sub>4</sub> (ml)	CO <sub>2</sub> (ml)
M <sub>1</sub> -200 g	8170	740,48	0	7429,52
M <sub>2</sub> -200 g	9515,00	2918,11	0,23	6596,66

Tabella 7.45 Produzione cumulata dei gas costituenti la miscela delle prove M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-200g

#### 7.11.4 Prove in batch con drogaggio di nichel sul materiale M

Di seguito è riportata la Tabella 7.46 con i risultati relativi ai bilanci del carbonio e agli abbattimenti percentuali degli SV e del TOC.

Ni <sup>2+</sup> (mg/l)	C <sub>0</sub> (g)	C <sub>f</sub> (g)	C-CH <sub>4</sub> (g)	C-CO <sub>2</sub> (g)	ΔC	TOC%	SV%
0	5,72	3,09	0,06	0,96	0,61	29,00	69,52
0,5	5,06	3,72	0,03	0,86	0,45	19,86	43,94
5	4,87	3,90	0,01	0,64	0,32	26,57	34,57
20	4,91	3,78	0,01	0,56	0,56	23,31	8,48
50	4,76	3,76	0,01	0,59	0,39	21	5,95
100	4,87	3,9	0,00	0,53	0,43	19,92	8,94

Tabella 7.46 Bilancio del carbonio e percentuali di abbattimento del TOC e degli SV nelle prove con drogaggio di nichel

Come è possibile notare dalla Figura 7.128 il maggiore di SV (attorno al 70%) si è avuto nella prova con maggiore produttività, cioè il test di controllo.

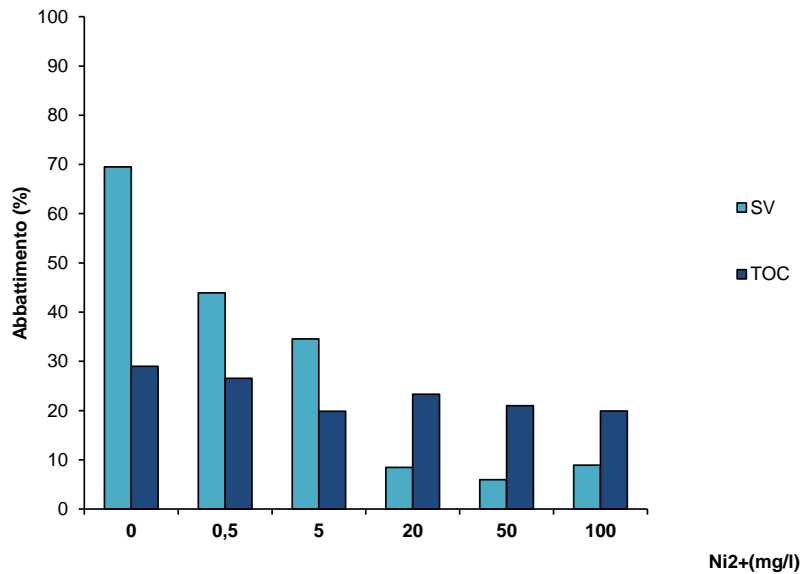


Figura 7.128 Percentuale di rimozione del TOC e degli SV nelle prove con drogaggio di nichel

Le altre prove mostrano abbattimenti pressoché analoghi per quanto riguarda il TOC (dell'ordine del 30%), mentre l'abbattimento dei solidi volatili diminuisce al decrescere della resa di produzione.



## Conclusioni

Il continuo sviluppo del trasporto pone ai Paesi europei la difficile sfida di conciliare le accresciute esigenze di mobilità con quelle di tutela dell'ambiente e della salute dei cittadini. Il trasporto, soprattutto quello su strada, è tradizionalmente un'importante fonte di produzione di ossidi di carbonio (CO e CO<sub>2</sub>), di azoto (NO<sub>x</sub>), di zolfo (SO<sub>x</sub>), di idrocarburi incombusti e di particolato solido. Tale settore rappresenta, dunque, una delle priorità su cui intervenire immediatamente, dato che da esso proviene circa un quarto delle emissioni totali di gas serra e che una mobilità sostenibile è indispensabile anche su scala globale. Pertanto, nel corso degli ultimi anni si stanno avviando attività sperimentali e di ricerca finalizzate alla produzione di biofuel a partire dalla valorizzazione di scarti provenienti dall'industria agroalimentare, del legno e dal settore dei rifiuti urbani. In quest'ottica, i rifiuti lignocellulosici ed in particolare quelli organici di origine urbana rappresentano una materia prima ampiamente disponibile e reperibile sul territorio e al tempo stesso una valida risorsa ambientale, giacché possiedono un potenziale energetico che può essere recuperato e riutilizzato tramite le attuali tecnologie a disposizione.

In questo quadro si inserisce il presente Progetto di Ricerca di durata triennale, sviluppato nell'ambito del Dottorato di Ricerca in Ingegneria Ambientale di SAPIENZA, Università di Roma. L'obiettivo è stato quello di valutare le rese produttive in termini di idrogeno e metano da scarti organici di origine diversa, mediante il processo di digestione anaerobica, evidenziando le differenze e le criticità emerse nella valutazione delle rese di processo legate alla natura stessa dei substrati impiegati e alle specifiche condizioni operative richieste per l'applicazione del processo.

L'iter procedurale della sperimentazione, seguito ad una fase di approfondita ricerca bibliografica, ha previsto la caratterizzazione dei substrati impiegati, la realizzazione di prove fermentative in reattore batch aventi lo scopo di testare la fattibilità del processo attraverso la valutazione della produzione di biogas dalle matrici rifiuto impiegate e di alcune prove in reattore semi-continuo allo scopo di effettuare una valutazione della stabilità produttiva dell'idrogeno. E' stata inoltre effettuata una prova di trattamento aerobico del digestato ottenuto tramite processo in semi-continuo. La prova con carattere di valutazione preliminare, ha avuto lo scopo di testare le caratteristiche del materiale in oggetto sottoposto ad un processo di trattamento aerobico.

Nel presente lavoro, è risultato pertanto di notevole importanza valutare l'effetto delle caratteristiche del substrato, delle condizioni ambientali nonché dei parametri operativi sull'evoluzione del processo biologico di fermentazione per la produzione di idrogeno e metano da un substrato complesso, totalmente reale, come la frazione organica dei rifiuti. Sulla base delle numerose ricerche sperimentali svolte sull'argomento su substrati semplici e/o sintetici, è apparso fondamentale analizzare e comprendere i fenomeni che potrebbero verificarsi in reattori anaerobici che utilizzano matrici rifiuto reali. Infatti, la complessità delle matrici impiegate genera una maggiore difficoltà nel controllo di fattori che possono essere causa di variazioni delle condizioni nel processo fermentativo in atto e di repentini cambiamenti all'interno dei percorsi metabolici in corso, il cui

effetto risulta immediato sulle rese qualitative (percentuali di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e quantitative del biogas prodotto.

E' stato infatti evidente nel corso della sperimentazione che la frazione organica proveniente dalla selezione meccanica su rifiuto indifferenziato (OF), quindi inevitabilmente caratterizzata da un maggior grado di impurità rispetto ad un organico selezionato a monte, pur rivelandosi meno sensibile alle variazioni di carico all'interno del processo fermentativo, non ha dato luogo in nessuna condizione ad una significativa produzione di idrogeno. Del resto, anche il pH naturale del materiale e la sua elevata capacità tampone hanno determinato condizioni ambientali all'interno dei reattori che hanno favorito l'attività dei metanigeni, già a pochi giorni dall'avvio delle prove.

I materiali costituiti da una frazione organica derivante da raccolta differenziata (FW) o da scarti organici selezionati (scarti di origine domestica, materiale M) presentano un elevato grado di putrescibilità e umidità, che le rendono adatte alla digestione anaerobica e sono risultati naturalmente idonei al processo di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno. In particolare, il materiale FW (prima dei cambiamenti qualitativi subiti nel corso della sperimentazione) si è rivelato più versatile in quanto ha consentito di ottenere anche metano, tramite correzione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei batteri fermentativi. Nonostante il pH naturale dello stesso non dia infatti luogo alla possibilità di un avvio spontaneo della metanogenesi, a differenza di OF, la matrice è in grado di evolvere attraverso la correzione del parametro verso quei cambiamenti metabolici in grado di portare il materiale (mediamente più ricco di sostanza organica rispetto ad OF) alla completa metanizzazione del substrato. In relazione allo sviluppo della biomassa batterica H<sub>2</sub>-produttrice, il materiale appare molto sensibile alle variazioni di carico; in particolare l'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico sono causa della completa inibizione del processo fermentativo. Questa tipologia di matrice potrebbe ben collocarsi all'interno di un processo in doppio stadio in condizioni umide di processo, in cui effettuare la produzione separata in successione di idrogeno e metano.

A seguito di cambiamenti nelle politiche-gestionali dell'impianto da cui veniva prelevata, la matrice FW è stata arricchita maggiormente della frazione legnosa-verde, difficilmente degradabile, che ha comportato una diminuzione delle rese di processo e la necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi. Risulta quindi di notevole importanza sottolineare che l'impiego di un materiale completamente reale all'interno di una sperimentazione finalizzata alla produzione di vettori energetici può comportare, come è accaduto nel presente contesto, l'insorgere di difficoltà operative legate alla variazione delle caratteristiche del rifiuto che possono generare ripercussioni rilevanti sul sistema microbiologico, tali da determinare la diminuzione della resa di produzione fino anche all'arresto del processo. Del resto, è naturale aspettarsi che in un sistema integrato reale che preveda la raccolta della frazione organica e il suo impiego per la produzione di biogas, tali variazioni risulterebbero controllate a monte del sistema.

Alla luce di queste considerazioni, emerge che rifiuti organici di diversa origine danno luogo a rese diverse, sia in termini qualitativi che quantitativi, in condizioni sperimentali specifiche richieste per l'instaurarsi del processo fermentativo sui substrati stessi.

La matrice M, essendo costituita da un quantitativo molto elevato di solidi volatili, nonché da una frazione organica selezionata e priva di impurità, è risultata fortemente idonea al processo di produzione dell'idrogeno, tanto che, essendo state riscontrate in fase batch produzioni superiori ad FW, è stata verificata e accertata anche la stabilità produttiva più a lungo termine in reattore semi-continuo; in questa fase è stata confermata inoltre l'autosostenibilità del processo anche senza l'aggiunta di inoculo. La matrice ha dimostrato durante il processo di acidogenesi di essere maggiormente soggetta a diminuzioni di pH rispetto al materiale da raccolta differenziata, pertanto sin dai primi test si è verificata la necessità di aggiungere agenti tamponanti durante il processo. Appare infatti questo l'elemento più critico annesso all'utilizzo di tale materiale: se pur ottenute modeste produzioni di metano, tramite frequenti correzioni del pH, non è stato possibile in fase batch completare l'avvio della fase metanigena. Nonostante i possibili accorgimenti, in generale i tempi di avvio della fase metanigena sono relativamente lunghi se confrontati con le altre fasi del processo biologico, in quanto i microrganismi anaerobi presentano come è noto basse velocità di crescita e di reazione e necessitano il mantenimento delle condizioni ambientali ottimali per il loro sviluppo. L'ambiente di reazione dovrebbe quindi risultare un compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici per consentire la crescita equilibrata di tutti i ceppi coinvolti. Nel caso del materiale M è risultato molto difficile evitare brusche variazioni del pH, nonché ottenere una stabilizzazione duratura dello stesso, pertanto si ritiene che le condizioni per l'avvio della fase metanigena dovrebbero essere ulteriormente investigate, ad esempio effettuando dei test di co-digestione del materiale con scarti ad effetto tampone in grado di equilibrare le condizioni del parametro. Naturalmente anche il leggero aumento della temperatura potrebbe favorire uno sviluppo più rapido di metanigeni; tuttavia aumenti significativi devono essere considerati all'interno del bilancio dei costi complessivi di un impianto reale di digestione anaerobica.

In relazione alle prove preliminari effettuate allo scopo di valutare l'effetto di ferro e nichel sulla produzione fermentativa di idrogeno è emersa in relazione alle significative differenze rispetto a quanto determinato in esperienze su substrati semplici e/o sintetici l'importanza di aver testato, anche se in via preliminare, l'influenza di questi metalli su processi di produzione di H<sub>2</sub> da substrati reali. L'obiettivo è stato quello di comprendere meglio gli aspetti relativi all'applicazione nonché all'ottimizzazione del processo su scala più ampia e in particolare in relazione al potenziale utilizzo dei rifiuti organici. Ulteriori analisi ed approfondimenti dovrebbero essere tuttavia condotti allo scopo di comprendere qual è la frazione di ferro (l'unico dei due metalli a dimostrare un effetto positivo sulla resa produttiva del gas) effettivamente biodisponibile ai microrganismi idrogeno-produttori allo scopo di comprendere i reali effetti del metallo sulle cinetiche di produzione del gas. Non è da sottovalutare inoltre il fatto che, essendo i quantitativi di ferro determinati come ottimali rilevanti, nell'ottica di un proseguimento futuro di questo filone di ricerca deve esserne certamente considerata la presenza in relazione al possibile uso del digestato solido derivante dal processo della fermentazione, ma anche in relazione al destino delle acque di risulta dal processo di disidratazione dello stesso. Importanti spunti di riflessione sono emersi in relazione alla questione fondamentale relativamente alle attuali difficoltà di collocazione/utilizzo del

prodotto derivante dal processo di digestione anche a causa del complesso quadro normativo di riferimento e alle difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico. Le analisi di caratterizzazione eseguite sul materiale prodotto in seguito al processo di digestione in semicontinuo e successivamente sottoposto ad un processo di trattamento aerobico, dimostrano che i parametri analizzati rispettano i limiti previsti dal D.Lgs. 75/2010 per l'utilizzo del materiale come Ammendante Compostato Misto. Le analisi microbiologiche dovrebbero essere condotte a completamento di tali prove allo scopo di verificare la presenza di microrganismi patogeni all'interno del materiale.

Nonostante le difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico, i risultati ottenuti mediante le prove eseguite sul prodotto solido della digestione rappresentano un buon punto di partenza relativamente alle possibilità di riutilizzo effettivo del digestato.

Appare inoltre fondamentale sottolineare che, come emerso dalla presente sperimentazione e come sottolineato da molti autori, sebbene molte e importantissime informazioni sul processo di digestione anaerobica possano ricavarsi dalla letteratura scientifica di riferimento, è indispensabile condurre sperimentazioni dedicate alla valutazione delle condizioni operative di processo ottimali in funzione della tipologia di substrato che viene impiegato; infatti, in relazione a matrici complesse quali possono essere i rifiuti, come confermato dalle risultanze del presente progetto, ricerche sperimentali su scala di laboratorio appaiono indispensabili per comprendere la fattibilità del processo su scala reale per la matrice selezionata, data la maggiore difficoltà di controllare un numero molto superiore di fattori che possono influenzare i percorsi metabolici fermentativi in atto. Inoltre, l'ottimizzazione del processo di digestione anaerobica e la massimizzazione delle rese di idrogeno e metano dalla frazione organica dei rifiuti organici non possono prescindere da una efficace raccolta differenziata. In conclusione, l'integrazione obbligata dei due sistemi rappresenta dunque la sintesi di un'efficienza tecnologica mirata al recupero di materia e di energia dai rifiuti.

## **APPENDICE A: PROCEDURE DI CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI IMPIEGATI NELLA SPERIMENTAZIONE**

Le analisi di caratterizzazione delle matrici impiegate nella sperimentazione sono state condotte secondo le procedure previste per le analisi del compost (DIVAPRA, 1998), mentre quelle sul fango sono state condotte seguendo le procedure standard di analisi per le acque (APHA, 1998). Tutte le analisi sono state eseguite in doppio, assumendo come valore risultante la media dei due valori ottenuti riferiti al peso secco del materiale.

Su FW e OF sono state eseguite le seguenti analisi di caratterizzazione:

- pH;
- Umidità totale;
- Solidi Totali e Volatili;
- Carbonio organico totale;
- Carbonio organico estraibile;
- Acidi umici e fulvici;
- Indice di umificazione;
- Tasso di umificazione;
- Grado di umificazione;
- TKN;
- Azoto organico sul secco;
- Azoto ammoniacale;
- Metalli totali;
- Cloruri e Solfati;
- Fosforo Totale.

Le analisi sul fango di inoculo hanno permesso di determinare i seguenti parametri:

- pH;
- Solidi totali;
- Solidi volatili;
- Domanda Chimica di Ossigeno (COD);
- Azoto Ammoniacale;

## A.1 ANALISI CHIMICO-FISICHE SUI SUBSTRATI IMPIEGATI NELLE PROVE FERMENTATIVE

### A.1.1 Determinazione del pH

Si sono pesati 10 g di campione umido, sono stati posti in un beaker con 100 ml di acqua deionizzata. Il tutto è stato messo in agitazione, su agitatore magnetico, per 15 minuti, trascorsi i quali, si è lasciato riposare per 30 minuti. Sulla sospensione, così ottenuta, si è effettuata la determinazione del pH.

### A.1.2 Determinazione dei solidi totali e dell'umidità

I solidi totali rappresentano il residuo secco ottenuto in seguito all'evaporazione a  $105 \pm 5$  °C di un campione fino a costanza di peso. I solidi totali possono essere ulteriormente suddivisi in solidi filtrabili e solidi sospesi, eseguendo la filtrazione di un volume noto di campione su filtro, preferibilmente realizzato in fibra di vetro con dimensione dei pori di  $0,45\mu\text{m}$ . I solidi filtrabili rappresentano la frazione dei solidi totali con diametro  $\Phi < 0,45 \mu\text{m}$  (secondo la classificazione italiana). Tale frazione comprende i solidi colloidali, ( $10^{-3} \mu\text{m} < \Phi < 0,45 \mu\text{m}$ ) e i solidi disciolti ovvero quelli caratterizzati da  $\Phi < 10^{-3} \mu\text{m}$ ; questi ultimi comprendono sia le specie propriamente disciolte (ovvero presenti in soluzione in forma ionica) sia quelle di dimensioni talmente minute da potersi considerare all'atto pratico come disciolte. La concentrazione dei solidi colloidali può essere determinata mediante misure torbido metriche, nelle quali la misura della torbidità della soluzione viene eseguita a mezzo di spettrofotometro previa costruzione di curve di taratura.

La frazione dei solidi totali che viene trattenuta dal filtro rappresenta, di contro, i solidi sospesi di cui fanno parte sicuramente i solidi sedimentabili (determinabili mediante cono Imhoff), più una frazione di solidi non sedimentabili.

Per ciascuna delle categorie di solidi fin qui descritte, si può eseguire una ulteriore distinzione in solidi fissi e solidi volatili. I primi rappresentano la frazione di solidi costituenti il residuo dopo che il campione, preventivamente essiccato, è stato portato in muffola a una temperatura di 550 °C fino a costanza di peso, mentre i secondi si ottengono dalla differenza tra il peso iniziale del campione essiccato e i solidi fissi precedentemente determinati.

La determinazione dei solidi fissi e volatili fornisce una stima della sostanza organica contenuta nella frazione solida di un'acqua di scarico o di un fango attivo; per questo motivo viene spesso utilizzata per controllare il funzionamento degli impianti di trattamento delle acque.

La determinazione dei solidi totali e volatili è stata effettuata sia sul materiale di partenza che sul digestato prima dell'esecuzione dei test in batch e alla fine della loro esecuzione.

#### Procedimento

La procedura seguita consiste nel pesare un contenitore di ceramica, preventivamente posto in stufa a 105 °C per mezz'ora, in modo da ottenere la tara e porre al suo interno circa 5 grammi di campione.

Una volta pesato il contenitore con il campione, è stato messo in una stufa a 105 °C sotto cappa. Dopo 24 ore, il campione è stato messo in un essiccatore (con sali

di silice che assorbono l'umidità) per 30 minuti, per raffreddarlo, e poi è stato ripesato.

Calcolo:

Il contenuto in solidi totali e l'umidità sono ricavabili come percentuali in peso dalle seguenti formule:

$$ST(\%) = \frac{P_{105^{\circ}C}}{P_u} * 100$$

$$U_t(\%) = 100 - ST(\%)$$

dove:

$P_u$  = peso del campione umido in grammi

$P_{105^{\circ}C}$  = peso del campione secco a 105°C in grammi

Per il calcolo dell'umidità totale relativa alla caratterizzazione dei materiali si sono pesati 10,0÷20,0 grammi di campione umido in capsula di porcellana ripetendo la procedura sopra indicata

Sui materiali impiegati è stato eseguito anche il calcolo dell' Umidità residua. Si sono pesati 10,0÷20,0 grammi di campione umido in capsula di porcellana, sono stati posti in stufa a 40°C per 24 ore circa. Trascorso tale periodo, i campioni sono stati trasferiti in essiccatore al gel siliceo e quindi pesati, fino al raggiungimento di peso costante. A questo punto, i campioni sono stati posti in stufa a 105°C per 6÷12 ore. Il peso finale è stato determinato dopo raffreddamento in essiccatore.

Calcolo:

L'umidità residua viene calcolata tramite la formula:

$$U_r(\%) = \frac{P_{40^{\circ}C} - P_{105^{\circ}C}}{P_{40^{\circ}C}} * 100$$

ove:

$U_r$  = umidità totale in percentuale

$P_{40^{\circ}C}$  = peso del campione secco all'aria (40°C) in grammi

$P_{105^{\circ}C}$  = peso del campione secco a 105°C in grammi

### A.1.3 Determinazione dei solidi volatili

Dopo aver determinato il contenuto in solidi totali, si mette il campione in muffola a 550 °C per 2 ore, dopodiché lo si fa raffreddare di nuovo nell'essiccatore e se ne pesano le ceneri (o solidi fissi) rimanenti.

Calcolo:

I solidi volatili sono espressi in percentuale rispetto al peso dei solidi totali dalla seguente formula:

$$SV(\%) = \frac{P_{105^{\circ}C} - P_{550^{\circ}C}}{P_{105^{\circ}C}} * 100$$

#### A.1.4 Determinazione del Carbonio Organico Totale (TOC)

Il TOC (*Total Organic Carbon*) esprime la quantità percentuale totale di carbonio di origine organica presente nel campione. Il metodo si basa su una ossidazione a caldo della sostanza organica e successiva titolazione.

##### Procedimento 1:

Sono stati pesati 0,200 g di campione secco all'aria (campione posto in stufa a 40°C per 1h) e si sono trasferiti in un pallone in vetro *Pyrex* tipo *Duran*, con collo normalizzato 24/32. I palloni sono stati posti in un mantello scaldante (Figura A.1) alla massima potenza e collegati con un tubo refrigerante a bolle, tramite apposito attacco. Sono stati poi aggiunti 40 ml esatti di dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1N, 26 ml di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) concentrato, introdotto goccia a goccia con apposito dosatore, e qualche pallina di vetro. Dall'inizio dell'ebollizione si sono attesi 10 minuti quindi, spento il mantello, si è lasciato raffreddare, aggiungendo dall'alto acqua distillata fino ad un volume complessivo di 200 ml. A questo punto, si è trasferito il contenuto dei palloni in matracci da 250 ml, portando a volume con acqua deionizzata. Dei 250 ml complessivi, se ne sono prelevati 25 ml e si è titolato con solfato ferroso eptaidrato ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,2 N, aggiungendo 2÷3 gocce di ferroina come indicatore.

La prova viene effettuata in doppio, assumendo come valore finale di TOC %, la media dei due valori ottenuti.

Contemporaneamente sono state preparate due prove in bianco: una a caldo, preparata come sopra descritto ma senza introdurre il campione e una a freddo, preparata introducendo 40 ml di dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1 N e 26 ml di acido solforico concentrato ( $H_2SO_4$ ) in matraccio da 250 ml e portando a volume con acqua deionizzata.

La prova in bianco calda ha lo scopo di correggere l'errore dovuto alla decomposizione del dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) a caldo in ambiente acido; la prova in bianco fredda, invece, serve per determinare l'esatto titolo del solfato ferroso eptaidrato ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ).

##### Calcolo:

La percentuale di carbonio organico totale (TOC) viene determinata tramite la seguente espressione:

$$TOC(\%) = \frac{N \cdot (Bc - C)}{Ps}$$

dove:

N = normalità del solfato ferroso =  $([ml K_2Cr_2O_7 \text{ titolati} * N K_2Cr_2O_7] / Bf) = 4 / Bf$

Bf = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il bianco freddo

Bc = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il bianco caldo

C = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il campione

Ps = peso secco del campione in grammi



3 = peso equivalente del Carbonio (C) = (Peso atomico)/Valenza = 12/4  
 10 = fattore dimensionale per riportare i 25 ml titolati ai 250 ml di partenza



Figura A.1 Mantello riscaldante e palloni durante l'analisi del TOC

### Procedimento 2

Vengono pesati 2 g circa di campione secco all'aria e vengono messi all'interno di una beuta da 500 ml, successivamente vengono aggiunti 20 ml di dicromato di potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ) 1N e in seguito 20 ml di acido solforico concentrato ( $H_2SO_4$ ), il tutto si lascia reagire per 30 min. Trascorso questo lasso di tempo, nella beuta vengono aggiunti 250 ml di acqua deionizzata; è bene eseguire l'operazione immergendo la beuta all'interno di un bagnetto d'acqua fredda per evitare che si sviluppi troppo calore per il contatto acqua/acido. A questo punto si può eseguire la titolazione del campione con solfato ferroso eptaidrato ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,5 N, aggiungendo 5 gocce di ferroina come indicatore e ponendo la beuta, contenente un'ancoretta, su un agitatore magnetico.

### Calcolo

La percentuale di carbonio organico totale (TOC%) viene calcolata con la formula:

$$TOC(\%) = (B_f - A) \cdot N_{sf} \cdot \frac{0.003}{0.77} \cdot \frac{100}{P}$$

dove:

$N_{sf}$  = normalità del solfato ferroso N = normalità del solfato ferroso = ( $[ml$   $K_2Cr_2O_7$  titolati  $\cdot N$   $K_2Cr_2O_7] / B_f$ )

N = normalità del  $K_2Cr_2O_7$

$B_f$  = ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegati per titolare il bianco freddo

A = ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegati per titolare il campione

P = peso del campione in grammi

0.77 = fattore di maggiorazione

3 = peso equivalente del Carbonio = p.a. / valenza = (12/4)

### A.1.5 Determinazione del Carbonio Organico Estraiabile (TEC)

Con questo metodo sono state valutate le forme di carbonio estraibili con soluzione di sodio idrossido pirofosfato 0,1 M (soluzione estraente). Dall'estratto sono state successivamente separate e determinate le forme di carbonio unico. Le misure di carbonio negli estratti vengono effettuate per via ossidimetrica secondo le procedure indicate nel metodo del carbonio organico totale.

#### Procedimento

Sono stati pesati 2,00 g di campione, secco all'aria e macinato, in bottiglia da 250 ml con tappo a vite e setto forabile. Sono stati addizionati 100 ml di soluzione estraente, si è insufflato azoto per 1 minuto e dopo aver chiuso ermeticamente il recipiente lo si è posto in un bagno termostatico (regolato a 65°C) per 48 ore.

Trascorso il periodo di estrazione, la beuta è stata raffreddata con ghiaccio e successivamente il contenuto è stato travasato in tubo da centrifuga da 150 ml. A questo punto si è centrifugato a 4000 rpm per 20 minuti e si è filtrato il surnatante su filtri di cellulosa da 1,2 micron. Il filtrato è stato raccolto in recipiente asciutto (portacampioni da 100 ml); si è insufflato azoto per 1 minuto e si è chiuso ermeticamente il recipiente.

Nell'estratto è stato determinato il carbonio organico estraibile (TEC) prelevando un'aliquota di 10 ml ed operando secondo le procedure indicate nel metodo del carbonio organico totale (TOC).

La prova in bianco n. 2 (soluzione B2) è effettuata sulla soluzione estraente: sodio idrossido e sodio pirofosfato 0,1 M. La titolazione in questo caso è stata effettuata con solfato ferroso eptaidrato 0,1 N ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

La prova in bianco calda ha lo scopo di correggere l'errore dovuto alla decomposizione del dicromato di potassio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) a caldo in ambiente acido; la prova in bianco fredda, invece, serve per determinare l'esatto titolo del solfato ferroso eptaidrato ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

#### Calcolo

La percentuale di carbonio organico estraibile (TEC %) viene determinata tramite la seguente espressione:

$$\text{TEC}(\%) = \frac{N \cdot (Bc - C) \cdot 3}{Ps}$$

dove:

N = normalità del solfato ferroso =  $([\text{ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ titolati} \cdot \text{Normalità } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] / \text{Bf}) = 4 / \text{Bf}$

Bf = volume in ml di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  impiegato per titolare il bianco freddo

Bc = volume in ml di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  impiegato per titolare il bianco caldo

A = volume in ml di  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  impiegato per titolare il campione

Ps = peso del campione in grammi

3 = peso equivalente del Carbonio ( C ) = Peso atomico / Valenza = 12 / 4

### A.1.6 Determinazione del Carbonio Umico (HA+FA)

#### Frazionamento del carbonio umico:

##### *Preparazione del polivinilpirrolidone (PVP)*

Si sono introdotti 50 g di polvere di polivinilpirrolidone insolubile in beuta da 1000 ml. Si è aggiunta energicamente acqua di rubinetto e si è agitata molto accuratamente la miscela.

Si è lasciato decantare per 15 minuti e si sono scartate le frazioni più fini. Si è ripetuta l'operazione per due volte. In seguito, si è lavata la miscela per due volte con acqua deionizzata scartando sempre la frazione più fine in sospensione. A questo punto si è aggiunto alla soluzione  $H_2SO_4$  0,005 M al fine di acidificare la resina. Il PVP così preparato è stato conservato a temperatura ambiente in recipiente chiuso con l'avvertenza di mantenerlo sempre ricoperto di soluzione.

##### *Preparazione delle colonnine*

Sono costituite da siringhe ipodermiche (Figura A.2) in plastica da 10 ml eliminando l'ago. Alla base della siringa è stato posto uno strato di circa 0,5 cm di lana di vetro opportunamente pressato per evitare la fuoriuscita del PVP. Le siringhe sono poi state fissate su supporto rigido in posizione verticale e caricate con resina.

Il PVP è stato caricato versando la sospensione acida e lasciando sedimentare. L'operazione può considerarsi completata quando il volume riempito raggiunge circa i 10 ml facendo attenzione a non fare andare a secco il PVP dopo la preparazione. La colonnina infine è stata chiusa alla sommità con lana di vetro.



Figura A.2 Processo di desorbimento degli acidi fulvici adsorbiti alla resina

#### Procedimento

Sono stati posti in tubo da centrifuga da 50 ml 25 ml dell'estratto soda-pirofosfato (estratto totale = ET); sono stati aggiunti circa 0,5 ml di  $H_2SO_4$  al 50% fino a  $pH < 2$ . Chiuso il tubo si è agitato accuratamente e lasciato riposare per qualche minuto. A questo punto si è centrifugato a 4000 rpm per 20 minuti.

Il surnatante è stato poi versato nella colonnina riempita di PVP preparata come precedentemente descritto. L'eluato è stato scartato e la colonnina lavata cinque volte con porzioni di 5 ml di  $H_2SO_4$  0,005 M. Terminati i lavaggi, si è aggiunto

lentamente dalla sommità NaOH per far migrare gli FA (acidi fulvici ,di colore giallo-rossastro) all'estremità della colonnina. Al di sotto di questa si è a questo punto inserito il tubo da centrifuga contenente la corrispondente frazione di HA (acidi umici) sotto forma di precipitato e si è lavato con 20÷25 ml (o più a seconda delle necessità) di NaOH 01 M. A questo punto si è travasato il tutto in un matraccio da 50 ml e si è portato a volume con NaOH 0,1 M.

Nella soluzione contenente la frazione HA+FA è stato determinato il carbonio organico prelevando aliquote contenenti quantità di carbonio comprese tra 5 e 25 mg di C pari a 10 ml.

Si sono aggiunti infine 20 ml di  $K_2Cr_2O_7$  1 N e 26 ml di  $H_2SO_4$  concentrato e poi si è proceduto alla digestione a caldo secondo le indicazioni del metodo per il carbonio organico totale (TOC). Si è quindi trasferito il contenuto dei palloni in matracci da 250 ml, portando a volume con acqua deionizzata. Dei 250 ml complessivi, se ne sono prelevati 25 ml e si è titolato con solfato ferroso eptaidrato ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 0,1 N, aggiungendo 2÷3 gocce di ferroina come indicatore.

La prova in bianco n. 2 (soluzione B2) è stata effettuata sulla soluzione di NaOH 0,1 M.

#### Calcolo:

La percentuale di carbonio umico (HA+FA%) viene determinata tramite la seguente espressione:

$$HA + FA(\%) = \frac{N \cdot (Bc - C) \cdot 3}{Ps}$$

dove:

N = normalità del solfato ferroso =  $([mlK_2Cr_2O_7 \text{ titolati} \cdot \text{Normalità } K_2Cr_2O_7] / Bf) = 4 / Bf$

Bf = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il bianco freddo

Bc = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il bianco caldo

C = volume in ml di  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  impiegato per titolare il campione

Ps = peso del campione in grammi

3 = peso equivalente del Carbonio (C) = Peso atomico/Valenza = 12/4

#### Parametri di umificazione

Per il calcolo dei parametri di umificazione occorrono i seguenti dati:

- Carbonio organico totale (TOC)
- Carbonio organico dell'estratto in soda-pirofosfato (TEC)
- Carbonio organico umificato (HA+FA)
- Carbonio organico non umificato: NH= TEC - (HA+FA)

Grado di umificazione (DH %): percentuale di carbonio organico umico presente nell'estratto rispetto al carbonio organico estraibile:

$$DH(\%) = \frac{HA + FA}{TEC} \cdot 100$$

Il suo valore è 100% quando il carbonio organico estratto è completamente umificato; in generale una matrice molto umificata presenta il DH superiore al 70%.

Tasso di umificazione (HR %): percentuale di carbonio umico presente nell'estratto rispetto al carbonio organico totale del campione:

$$HR(\%) = \frac{HA + FA}{TOC} \cdot 100$$

Indice di umificazione (HI): rapporto tra il carbonio non umico e il carbonio umico presente nell'estratto:

$$HI = \frac{NH}{HA + FA}$$

Tale indice è normalmente pari a 0,5 e si avvicina allo zero per estratti molto umificati.

### A.1.7 Determinazione dei Cloruri e dei Solfati

#### Cloruri

Il metodo si basa sul trasferimento dei cloruri dal solido ad una soluzione acquosa e successiva titolazione dell'estratto, opportunamente diluito, con nitrato d'argento.

#### Procedimento

Sono stati pesati 10.0 g di campione umido e posti in una beuta con 100 ml di acqua deionizzata. Il tutto è stato messo in agitazione su agitatore magnetico per 15 minuti, si è lasciato riposare per 30 minuti, quindi si è centrifugato a 3500 rpm per 5 minuti. 10 ml di surnatante sono stati messi in beuta da 250 ml con 90 ml di acqua deionizzata. Si è aggiunto 1 ml di indicatore (cromato di potassio) e si è titolato con nitrato d'argento ( $AgNO_3$ ) fino al viraggio dal giallo paglierino all'arancio. Parallelamente si è preparata una prova in bianco in cui, al posto del campione, si è introdotta acqua deionizzata.

La prova è stata effettuata in doppio.

#### Calcolo

La concentrazione di cloruri espressa come grammi per grammo di sostanza umida è stata calcolata con la formula:

$$Cl = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot K \cdot 35,45}{V_e \cdot P} \cdot 1000$$

ove:

Va = ml di AgNO<sub>3</sub> 0,1006 N impiegati nella titolazione del campione

Vb = ml di AgNO<sub>3</sub> 0,1006N impiegati nella titolazione del bianco

Ve = volume in ml di estratto acquoso diluito effettivamente titolato

N = normalità dell'AgNO<sub>3</sub> in eq/l

35,453 = peso equivalente del cloro

1000 = fattore dimensionale per riportare il dato in mg/l

K = fattore per riportare il dato ai 100 ml di campione iniziali

P = peso del campione umido in grammi

### **Solfati solubili**

La concentrazione dei solfati solubili presenti nel materiale è stata determinata mediante lettura al cromatografo ionico.

#### Procedimento

10 g di campione umido, esattamente pesati, sono stati posti in un becker nel quale si sono aggiunti 100 ml di acqua deionizzata e un'ancoretta magnetica, il tutto è stato messo in agitazione su agitatore magnetico per 15 minuti e lasciato successivamente riposare per 30 minuti. La sospensione ottenuta è stata centrifugata a 3500 rpm per 5 minuti. Il campione, è stato poi opportunamente diluito.

Infine è stata effettuata la lettura al cromatografo ionico. In base all'area relativa al picco dei solfati, si è determinata la concentrazione tramite la realizzazione della retta di taratura con standard a concentrazione nota.

#### Calcolo

Dopo aver realizzato la retta di taratura dei solfati, si può procedere al calcolo della concentrazione:

$$Y = 0,0646x$$

ove:

y = Concentrazione di SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [mg/l]

x = Area del picco (□S/cm\*s)

### **A.1.8 Determinazione dell'azoto totale ridotto (TKN)**

L'azoto totale comprende l'azoto ammoniacale e quello organico, cioè le forme di azoto ridotte. Il TKN, pertanto, è una misura dell'azoto totale ridotto.

Il metodo si basa sulla decomposizione della sostanza organica con acido solforico, attraverso un processo di mineralizzazione, che consente la trasformazione di tutte le forme di azoto ridotto in azoto ammoniacale. Tramite una successiva distillazione, si raccoglie l'ammoniaca in acido borico 0,5% e si legge allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 410 nm.

## Procedimento

### *Fase di mineralizzazione*

In un tubo da distillazione sono stati introdotti 2,00 g di campione umido, 25 ml di acido solforico concentrato ( $H_2SO_4$ ) e 0,5 g di catalizzatore al selenio. I campioni sono stati quindi trasferiti in un digestore della serie DK6 della Velp Scientifica e sottoposti ad una fase di digestione della durata complessiva di due ore e mezzo, suddivisa in due fasi: la prima, della durata di 90' a 220°C e la seconda della durata di 90' a 370°C. Alla fine del processo si è lasciato raffreddare.

### *Fase di distillazione*

Per questa operazione è stato utilizzato il distillatore della serie UDK 126A della Velp Scientifica, il tubo da distillazione è stato collegato al distillatore abbinato al digestore, sono stati aggiunti 125 ml di NaOH al 30% per creare un ambiente basico, (raggiungendo così il range di pH ideale per lo strippaggio dell'ammoniaca) quindi si è effettuata la fase di distillazione. Il distillato è stato raccolto in un matraccio da 200 ml, contenente già 20 ml di acido bórico ( $H_3BO_3$ ) e si porta a volume con acqua deionizzata.

A questo punto si prelevano 0,2 ml di campione e si inseriscono in un matraccio da 25 ml, si porta a volume e si inseriscono i reagenti per la lettura: una goccia di sale di Seignette e 0,5 ml di reattivo di Nessler, il tutto è stato ben agitato e lasciato riposare per 15 minuti.

Contemporaneamente è stato preparato il bianco con acqua deionizzata e le stesse quantità di reagenti e lo standard, con glutammato monosodico, che serve per la costruzione della retta di taratura.

Infine è stata letta l'assorbanza allo spettrofotometro ad assorbimento molecolare (con spettrofotometro della Perkin Elmer modello Lambda3 UV/VIS Spectrophotometer) alla lunghezza d'onda di 410 nm.

## Calcolo

Il calcolo dell'  $N-NH_4^+$  è stato effettuato tramite la retta di taratura ottenuta tramite la valutazione dell'assorbanza di campioni a concentrazioni di ammoniaca note.

La retta ottenuta è la seguente:

$$Y = 5,0177x + 0,0653$$

ove:

y = Concentrazione di  $N-NH_4$  [mg/l]

x = Assorbanza campione - assorbanza bianco

### **A.1.9 Determinazione dell'azoto ammoniacale**

Il metodo consiste nell'estrazione dell'azoto ammoniacale dal solido posto a contatto con una base, cioè NaOH. L'estratto viene poi distillato in acido bórico 0,5% e la concentrazione viene determinata mediante lettura allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 410 nm.

## Procedimento

*Estrazione dell'azoto ammoniacale*

Sono stati pesati 2,00 g di campione umido in un beaker, sono stati trasferiti in tubo da distillazione, in cui si è aggiunto circa 50 ml di acqua, NaOH in quantità tale da portare il pH a 9-10 (10 gocce di NaOH al 40%) e 5 gocce di fenoftaleina, la cui colorazione mi da indicazione sul valore di pH (la colorazione assunta dalla soluzione è rosa se il pH è compreso tra 8 e 10).

Si è distillato con distillatore della serie *UDK 126A della Velp Scientifica* per circa 10 minuti. Il distillato è stato raccolto in matraccio da 200 ml contenente già 50 ml di acido borico al 0,5% ( $H_3BO_3$ ) e dopo la distillazione si porta a volume.

Quindi sono stati prelevati 5 ml di distillato e sono stati messi in matracci da 25 ml, portando a volume con acqua deionizzata.

E' stata aggiunta 1 goccia di sale di Seignette e 0,5 ml di reattivo di Nessler, il tutto è stato ben agitato e lasciato riposare per 15 minuti.

Contemporaneamente è stato preparato il bianco con acqua deionizzata e le stesse quantità di reagenti.

Infine è stata letta l'assorbanza allo spettrofotometro ad assorbimento molecolare (con spettrofotometro della *Perkin Elmer modello Lambda3 UV/VIS Spectrophotometer*) alla lunghezza d'onda di 410 nm.

Calcolo

Retta di taratura per l'N-NH<sub>4</sub> :

$$Y = 5,1085x + 0,0325$$

ove:

y = Concentrazione di N-NH<sub>4</sub> [mg/l]

x = Assorbanza campione - assorbanza bianco

**A.1.10 Determinazione dei metalli pesanti sul solido**

In realtà si dovrebbe parlare di metalli solubili in acido nitrico concentrato a caldo, ma il valore ottenuto è tuttavia assai prossimo al contenuto totale. Si porta in soluzione il campione con acido nitrico e si misura direttamente mediante spettrofotometria di Assorbimento Atomico dopo opportuna diluizione.

Procedimento:

Si è pesato 1,000 g di campione secco all'aria e macinato in beuta da 250 ml al quale sono stati aggiunti 10 ml di acido nitrico concentrato. Le beute a questo punto sono state poste su piastra riscaldante coperte da vetrini (Figura A. 3) e si è scaldato dapprima moderatamente per evitare schiumeggiamenti , poi all'ebollizione per 3÷4 ore.

Si è lasciato freddare. Si è travasato tutto in matracci da 50 ml filtrando su filtri Whatman n. 41 e si è lavato con acqua acidulata con acido nitrico fino a portare a volume.

*Misura allo spettrofotometro*

Si sono misurate le soluzioni standard costruendo la curva di taratura e da questa si ricava la concentrazione della soluzione in esame.



$$\text{Me}(\text{mg}/\text{kg}) = \frac{(\text{A} * \text{D})}{\text{P}}$$

dove:

Me=metallo in esame

A=mg/l di metallo misurati

D=fattore di diluizione

P=peso del campione in grammi



**Figura A. 3 Fase di attacco acido con acido nitrico e vista d'insieme dello spettrofotometro durante la rilevazione dei metalli pesanti**

#### Procedimento per la determinazione dell'Arsenico su FW

Questa analisi è stata eseguita solo per FW, la frazione organica umida proveniente dalla raccolta porta a porta che poteva presentare contaminazione da arsenico, derivante dall'utilizzo di pesticidi relativamente alla presenza di frutta e verdura all'interno del materiale.

Per l'estrazione dell'arsenico dal solido sono stati pesati 2 g di campione umido, si sono trasferiti in un pallone in vetro pirex tipo "Duran" con collo normalizzato 24/32, sono stati poi aggiunti 10 ml esatti di una soluzione di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> 50:50, il tutto è stato lasciato riposare per circa 15 minuti. I palloni sono stati posti in un mantello scaldante e collegati con un tubo refrigerante a bolle, tramite apposito attacco, quindi è stata aggiunta qualche pallina di vetro e 30 ml di acqua, introdotta con cilindro graduato dall'alto. Dall'inizio dell'ebollizione si sono attesi 20 minuti quindi, spento il mantello, si è lasciato raffreddare. A questo punto, si è filtrato a gravità il contenuto dei palloni con filtri lenti della Albet in matracci da 100 ml, portando a volume con acqua deionizzata, non prima di aver sciacquato bene i palloni con HNO<sub>3</sub> al 10%.

Contemporaneamente è stata preparata la prova in bianco, come sopra descritto ma senza introdurre il campione.

La soluzione è stata analizzata allo spettrofotometro ad assorbimento atomico con spettrofotometro della *Perkin-Elmer tipo 3030B Atomic Adsorption Spectrophotometer* per la lettura dei metalli pesanti, prima della lettura sono stati aggiunti al campione, opportunamente diluito, 2,5 ml di ioduro di potassio e 2,5 ml di acido cloridrico.

### A.1.11 Determinazione del fosforo totale

L'attacco con acido nitrico-perclorico permette di portare in soluzione i fosfati. La soluzione acida viene trattata con molibdato ammonico e acido ascorbico in presenza di ione antimonile come catalizzatore ottenendo una colorazione blu la cui intensità è proporzionale alla concentrazione dei fosfati in un ampio campo di concentrazioni.

#### Procedimento

Sono stati pesati 0,2 g di campione umido, sono stati posti in beuta da 250 ml, sono stati aggiunti 5 ml di acido nitrico e 3 ml di acido perclorico, qualche pallina di vetro e un vetro d'orologio per coprire e il tutto è stato fatto bollire per circa 30 minuti.

Successivamente il vetro di orologio è stato tolto e la beuta è stata portata nuovamente ad ebollizione fino ad una riduzione del volume di un terzo.

Si raffredda e si travasa il rimanente in un matraccio da 500 ml portando a volume con acqua deionizzata. Si prelevano quindi 10 ml che si trasferiscono in un matraccio da 100 ml, contenente circa 30 ml di acqua deionizzata, per lo sviluppo del colore, dopo aver aggiunto i seguenti reagenti:

- 5ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 5ml di molibdato
- 5ml di acido ascorbico

Infine, si porta volume.

Si lascia riposare per circa quindici minuti, quindi si effettua la lettura allo spettrofotometro a 650 nm. Per la retta di taratura si impiega la soluzione standard preparata sciogliendo 0,1128 g di fosfato di sodio biidrato in un volume di 100 ml, da questo standard sono stati prelevati 2 ml e sono stati trasferiti in un matraccio da 100 ml.

#### Calcolo

Si riporta di seguito la retta di taratura del fosforo:

$$Y = 2,6154x + 0,0419$$

dove:

y = Concentrazione di P-PO<sub>4</sub> [mg/l]

x = Assorbanza campione - assorbanza bianco

## A.2 ANALISI CHIMICO-FISICHE SUL FANGO

### A.2.1 Determinazione del pH

Per la determinazione del pH circa 200 ml di fango sono stati collocati in un beaker e lasciati decantare per 15-20 minuti. Successivamente si è eseguita la misura del pH con apposita sonda precedentemente tarata con soluzioni tampone a pH=4 e pH=7.

### A.2.2 Analisi dei Solidi Totali e Volatili

I solidi rappresentano il materiale disciolto o in sospensione in un liquame.

La procedura per la determinazione dei ST prevede che circa 5 g di campione, dopo una violenta agitazione manuale, vengano prelevati e versati direttamente in un contenitore in alluminio per essere prima pesati e poi messi in una stufa a 105°C. Dopo 24 h, si estrae il campione che viene raffreddato in un essiccatore per 30 minuti e successivamente pesato. Il contenuto in solidi totali e l'umidità sono ricavabili come percentuali in peso dalle formule riportate nel precedente paragrafo A.1.2 e reattivo alla caratterizzazione dei materiali.

La determinazione dei solidi volatili fornisce una stima della sostanza organica contenuta nella frazione solida di un'acqua di scarico ed è stata determinata come descritto nel paragrafo 6.1.3 applicata però al campione di fango.

Dopo aver determinato il contenuto in solidi totali, si pone il campione in muffola a 550°C per 2 ore, dopodiché lo si fa raffreddare di nuovo nell'essiccatore e se ne pesano le ceneri (o solidi fissi) rimanenti, ottenendo per differenza i solidi volatili espressi in percentuale rispetto al peso dei solidi totali dalla formula indicata nel paragrafo A.1.3.

### A.2.3 Azoto ammoniacale

L'ammoniaca presente viene determinata attraverso il metodo colorimetrico con reattivo di Nessler, che in ambiente alcalino reagisce con l'ammoniaca formando un fine precipitato, stabile in sospensione (a basse concentrazioni) per un tempo sufficiente alla misura colorimetrica.

#### Procedimento:

I campioni sono stati preparati come per il COD, filtrati sotto vuoto mediante filtri di fibra di vetro con diametro di 1,2 µm, quindi sono stati prelevati 5 ml di campione e sono stati messi in un matraccio da 25 ml, portando a volume con acqua deionizzata.

E' stato aggiunto 0,5 ml di reattivo di Nessler e 1 goccia di sale di Seignette, il tutto è stato ben agitato e lasciato riposare per 15 minuti.

Contemporaneamente è stato preparato il bianco con acqua deionizzata e le stesse quantità di reagenti.

Infine è stata letta l'assorbanza allo spettrofotometro ad assorbimento molecolare alla lunghezza d'onda di 410 nm tramite la retta di taratura precedentemente riportata.

### A.2.4 Determinazione dei metalli pesanti

Il metodo consiste nella mineralizzazione del campione liquido di fango, tramite digestione a caldo con acido nitrico e successiva lettura delle concentrazioni dei metalli pesanti allo spettrofotometro ad assorbimento atomico. La procedura è pertanto analoga a quella descritta per il materiale solido, tuttavia l'attacco acido è effettuato sui campioni tal quali senza procedere ad essiccamento. Il peso dei campioni è pari a 5 g.

### A.2.5 Determinazione del COD

Il COD rappresenta la misura dell'ossigeno necessario ad ossidare chimicamente le sostanze presenti in un campione, per mezzo di un ossidante forte in ambiente acido a caldo.

Il COD viene preferito al BOD, per il minor tempo richiesto dall'analisi, nel controllo di routine di liquami grezzi e depurati.

La procedura è quella prevista dall'IRSA per campioni acquosi contenenti concentrazioni di cloruri  $\leq 1000$  mg/L.

Il metodo prevede l'ossidazione delle sostanze organiche ed inorganiche, presenti in un campione d'acqua, mediante una soluzione di dicromato di potassio in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento, come catalizzatore dell'ossidazione. L'eccesso di dicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ammonio e ferro (II).

La concentrazione delle sostanze organiche ed inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di dicromato di potassio consumato.

L'impiego del solfato di argento, come catalizzatore, consente di rendere più alta la resa della reazione di ossidazione.

Un errore per difetto nella determinazione del COD potrebbe essere causato dalla volatilizzazione di alcune sostanze organiche. Tali perdite possono essere comunque ridotte.

I cloruri interferiscono positivamente in quanto vengono ossidati dal dicromato (1 mg di Cl corrisponde a 0,226 mg di COD). Tale interferenza, a concentrazioni di cloruri inferiori a 1000 mg/L e comunque in presenza di un rapporto in peso COD/cloruro  $> 0,1$ , viene praticamente eliminata aggiungendo solfato di mercurio (II) nel rapporto in peso  $\text{HgSO}_4/\text{Cl} = 10$ .

#### Procedimento

Dal campione posto in agitazione con ancorotta magnetica, si prelevano 2 ml con una pipetta a doppia tacca e si versano direttamente nell'apposito pallone da 200 ml con collo smerigliato aggiungendo circa 20 ml di acqua deionizzata.

Dopo aver miscelato la soluzione per 10 minuti sull'agitatore magnetico, si aggiunge una puntina di solfato di mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ), una quantità leggermente maggiore di solfato d'argento ( $\text{AgSO}_4$ ), 4-5 sferette di vetro da ebollizione e 10 ml di dicromato di potassio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 0,25 N.

Si collega il pallone alla colonna refrigerante e si apre la circolazione dell'acqua per evitare eventuali perdite di sostanze volatili. Si versano quindi, molto lentamente, 30 ml di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrato, si porta ad ebollizione e dopo 2 ore si spegne l'apparecchiatura. Si aspettano 25 minuti, poi si versano 40 ml di acqua distillata, si tappa il pallone e lo si lascia raffreddare.

Parallelamente si prepara il bianco freddo, costituito da soli 60 ml di acqua distillata, 10 ml di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e 30 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ed il bianco caldo, costituito da 20 ml di acqua distillata, 10 ml di  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 30 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , stesse quantità di sali utilizzate per i campioni. Quest'ultimo va inserito nell'apparecchiatura per l'ebollizione insieme ai campioni.

Il bianco freddo serve per controllare la normalità del titolante, essendo questo instabile a causa dei fenomeni di ossidazione subiti per contatto con l'ossigeno atmosferico.

Quando il campione è freddo, vi si versano 4 gocce di ferroina e si titola l'eccesso di dicromato con la soluzione di solfato di ammonio e ferro (II) 0,125 N fino a viraggio del colore da verde-blu a bruno-rosso.

La Normalità del titolante ed il COD possono essere determinati dalle seguenti formule:

$$\text{mgCOD/l} = \frac{(V_{bc} - V_t) \cdot N \cdot 8000}{V_c}$$

$$N = \frac{0,25 \cdot 10}{V_{bf}}$$

ove :

$V_{bf}$  = ml titolante usati per il bianco freddo;

$V_{bc}$  = ml titolante usati per il bianco caldo;

$V_t$  = ml di titolante usati per titolare il campione

$V_c$  = ml di campione prelevati.

La procedura descritta è stata modificata rispetto all'originale, che prevedeva il prelievo di 20 ml di campione da inserire direttamente nel pallone da 200 ml, perché la titolazione con i reagenti usati è idonea per concentrazioni inferiori ai 500 mg COD/l. Quando si prevedono concentrazioni superiori a tale limite, si procede con opportune diluizioni, di cui poi viene tenuto conto nella formula finale.

## Bibliografia

- Adams M.W.W., Mortenson L.E. (1984) The physical and Catalytic Properties of Hydrogenase II of *Clostridium pasteurianum*. *J Biological Chemistry*, 295 (11): 7045-7055
- Adams M.W.W. (1990) The structure and mechanism of ironhydrogenases, «*Biochimica et Biophysica Acta*», 1020, 115-145.
- Adani F., Schievano A., D'Imporzano G. (2008). I fattori che rendono ottimale la razione per il digestore. *BIOGAS*. N.40/2008 Supplemento a *L'Informatore Agrario*:19-24
- Ahring, B.K., Alatrisme-Mondragon, F., Westermann, P., Mah, R.A., (1991). Effects of cations on *Methanosarcina thermophila* TM-1 growing on moderate concentrations of acetate: production of single cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 35: 686-689
- Alibardi L., Cossu R. (2006) Energy from wastes and biomasses: opportunities and state of the art. *Proceedings Venice 2006, Biomass and Waste to Energy Symposium*. Venice (Italy)
- Alibardi L., Cossu R. (2008) Biological hydrogen production from the Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Proceedings of SIDISA.08*, Florence (Italy).
- Amodio V., Panza D., Belgiorno V.(2008). Anaerobic codigestion of MSW organic fraction. *Proceedings Venice 2008.Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venice (Italy)
- Andersch W., Bahl H, Gottschalk G. (1983) Levels of enzymes involved in acetate, butyrate, acetone and butanol formation by *Clostridium acetobutylicum*. *Eur J Appl Microbiol. Biotechnol.* 18: 327-32
- Angelidaki I., Ellegaard L., Ahring B.K. (1998). Matematisk model for dynamisk simulering of den anaerobe biogas proces. *Inst. Miljøteknology, DTU EFP-1383/96-0004*
- ANPA-ONR. Il trattamento anaerobico dei rifiuti. Aspetti progettuali e gestionali. *Manuali e linee guida 13/2002*
- Antonopoulou G., Gavala H.N., Skiadas I.V., Angelopoulos K., Lyberatos G. (2008). Biofuels generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of the remaining biomass. *Bioresource Technology*; 99: 110-119
- APAT (2003) *Rapporto rifiuti 2003*
- APAT, 2004. *Proposta di Guida tecnica su metodi di analisi per il suolo e i siti contaminati- Utilizzo di indicatori biologici ed ecotossicologici*. Report RTI CTN\_TES, 1/2004. Eds.Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT), Roma, pp. 161
- APAT (2005) *Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi*
- APAT. *Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Manuali e linee guida 13/2005*
- APHA, AWWA, WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, XXI Edition (Washington, APHA), 2005
- Archer D.B., Kirshop B.H., 1990. The microbiology and control of anaerobic digestion. *Anaerobic Digestion: a Waste Treatment, Critical reports on applied chemistry*, Vol.31, Edited by A.Weathley,: 45-48
- Armstrong D.G., Blaster I.L., Graham N.M. (1960). Fat synthesis from glucose by sheep. *Proc Nutr Soc*; 19: 31-6
- Azis M.A.; Jinadasa, K B.S.N.(2004). Inhibitory effects of zinc on acidogenic-anaerobic biotreatment of wastewaters. *Journals of Environmental Engineering*, 84: 39-42
- Balat M. (2008) Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 4013-4029
- Barlindhaug J., Odegaard H. (1996) Thermal hydrolysate as a carbon source for denitrification. *Water Science and Technology*, vol.33, n.12: 99-108

- Bassetti, A., Barbaresi, U., Cecchi, F. (1991). Processo di digestione anaerobica termofila di residui organici in fase semi-solida. Brevetto MI 91 000777
- Battegazzore M., Caddeo S., Cometto P., Gastaldi E., Giordano L., Morisi A. (2005) XV Congresso della Società Italiana di Ecologia-Torino
- Baudo R., Beltrami M., Gazzola M. (2007 a). Test di germinazione allungamento radicale su suoli. In Atti VII° Workshop Fitotox, 10 maggio 2007, Milano: 41-62
- Baudo R., Beltrami M., Gazzola M., (2007 b). Indice sintetico per l'interpretazione dei test di germinazione ed allungamento radicale. In Atti VII° Workshop Fitotox, 10 maggio 2007, Milano:15-22
- Benemann J.R. (1998) Processes analysis and economics of biophotolysis of water. A preliminary assessment, Technical report, IEA Agreement on the production and utilization of hydrogen, Springfield (VA), NTIS.
- Benemann J.R. et al. (2004) Biological production of hydrogen-methane mixtures for clean electricity, in: Proceedings of the 10th World congress of anaerobic digestion, Montreal (Canada), 29 August-2 September, 654-658.
- Bertagni M. (2006) Bioethanol in Italy. Ideas and expectations of the distillation industry in front of a complex juridical and administrative situation. Atti del Convegno Biofuel Expo 2006, Roma ottobre 2006
- Blonda M., Brunetti A., Ramadori R., Tandoi V. (1991) Aspetti biochimici e microbiologici dell'ecosistema anaerobico. Rapporto Tecnico R/134, CNR Istituto Ricerca sulle Acque, Roma, luglio 1991; pp. 120
- Boni M.R., Sbaffoni S., Tuccinardi L. (2008). Lab-scale tests for biohydrogen production from OFMSW. Proceedings Venice 2008. Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (Italy)
- Boone D., Whitman W., Rouviere P. (1993). Diversity and taxonomy of methanogens. In: Ferry J.G. (ed.) Methanogenesis. Chapman and Hall, New York: 35-80
- Boone D.R., Xun L. (1987). Effects of pH, temperature and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. Applied and Environmental Microbiology: 1589-1592
- Braun B., Huber, P., Meyrath, J. (1981). Ammonia toxicity in liquid piggy manure digestion. Biotechnol. Lett. 3: 159-164.
- Brock Th.D., Madigan M.D., Martinko J.M., Parker J. (1995). Microbiologia, Città Studi Edizioni, Milano (Italy)
- Bryant M.P. (1979). Microbial methane production -theoretical aspects. J. Environ. Sci. Health A32: 195-213
- Bryant, M.P., Tzeng, S. F., Robinson, I.M., Joyner, A.E.Jr. (1971). Nutrient requirements of methanogenic bacteria. Advan. Chem. Ser. 105: 23-40
- Cabirol N., Barragan E.J., Duran A., Noyola A. (2003). Effect of aluminum and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. Water Sci. Technol. 48 (6): 235-240.
- Camilli M., Boni M.R., Robertiello A., Viridis L. (2006) Produzione fermentativa di idrogeno da rifiuti lignocellulosici : screening per un inoculo alto produttore. Rifiuti Solidi, vol. XX n.6: 391-397
- Camilli M., Pedroni P.M. (2005) Comparison of the performance of three different reactors for BioHydrogen production via dark anaerobic fermentations, in: Proceedings of the international hydrogen energy congress and exhibition, Istanbul, 13-15 July.
- Cappenberg, T.E. (1974). Interrelations between sulfate-reducing and methane-producing bacteria in bottom deposits of a fresh-water lake. I. Field observations. Antonie van Leeuwenhoek 40: 285-295
- Capponi S., Barbanti L. (2010). Utilizzo agronomico del digestato normative regionali a confronto. Terra e Vita n. 25/2010: 26-29. Liberamente scaricabile dal sito web: [www.agricoltura24.com/p\\_2529.html](http://www.agricoltura24.com/p_2529.html)

- Cecchi F., Pavan P. (1993). Indagine bibliografica sulla digestione anaerobica della biomassa algale della laguna di Venezia
- Cecchi F., Pavan P. (1996). Co-digestione di fanghi di depurazione e rifiuti. Recenti tendenze nella depurazione delle acque reflue: innovazioni tecnologiche di processo. Bonomo L. (ed), Politecnico di Milano
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Alvarez J., Bassetti A., Cozzolino C. (1991). Anaerobic digestion of municipal solid waste. Thermophilic versus mesophilic performance at high solids. *Waste Manag.and Res.*, 9: 305-315
- Cecchi F., Pavan P., Mata-Alvarez J., Musacco A., Vallini G. (1993). Digesting the organic fraction of municipal solid waste. Moving from mesophilic (37°C) to thermophilic (55°C) conditions. *Waste Manag. & Res.*, 11: 403-444
- Cecchi F., Pavan P., Musacco A., Mata-Alvarez J., Sans C., De Faveri D. (1993). Monitoring a fast thermophilic re-start-up of a digester treating the organic fraction of MSW, *Environmental Technology*, 14: 329-339
- Cecchi F., Pavan P., Musacco A., Mata-Alvarez J., Vallini G. (1993). Digesting the organic fraction of Municipal Solid Waste: moving from mesophilic to thermophilic conditions, *Waste management and research*, 11: 403-414
- Centemero M. (2009). Cambiano i limiti dell'ammendante compostato. Roma 18 marzo 2010 Prot. 227/2010. Consorzio italiano composta tori. Liberamente scaricabile dal sito web: [www.compost.it/attachments/428\\_Notamodifiche217\\_marzo2010.pdf](http://www.compost.it/attachments/428_Notamodifiche217_marzo2010.pdf)
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99: 4044-4064
- Chen C.C., Lin C.Y., Lin M.C. (2002) Acid-base enrichment enhancement on anaerobic hydrogen production process. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57: 224-8.
- CITEC (2000). Le linee guida per la progettazione, la realizzazione e la gestione degli impianti a tecnologia complessa per lo smaltimento dei rifiuti urbani. A cura di A. Magagni. Ed. Hyper
- Cooney M., Maynard N., Cannizzaro C. , Benemann J. (2008).Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. *Bioresource Technology*; 98: 2641-2651
- Da Costa Gomez C., Porsche G., Heldwein G. (2009) "Linee Guida Operative Pronte all'Uso" del progetto di ricerca collettiva AGROBIOGAS "Un Approccio Integrato per la Produzione di Biogas con Residui Agricoli", cofinanziato dal Sesto Programma Quadro dell'Unione Europea. Con il contributo dei seguenti partner: Elbe Biogas GbR (ELBE); Syddansk Universitet (SDU); Reliable Environmental Solutions (RES) Tradotto in italiano da Stéphane Sénéchal, EUBIA - European Biomass Industry Association. Pubblicato da EUBIA, European Biomass Industry Association, 2009.
- Das D., Veziroglu T.N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 13-28
- De Baere L. (2000). Anaerobic digestion of solid waste: state of the art. *Wat. Sci. Tech.*, 41(3): 283-290
- Debabrata D., Nejat Veziroglu T. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy* 26: 13-28
- Del Borghi A., Converti A., Palazzi E. and Del Borghi M. (1999). Hydrolysis and thermophilic anaerobic digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* 20(6): 553-560
- Del Manso F. (2007). La sostituzione dei carburanti fossili con i biocarburanti. Atti del Convegno Biocombustibili e mobilità. Prospettive di sviluppo. WHORKSHOP ACI 2007, Roma 27 febbraio
- Demirbas A. (2007) Progress and recent trends in biofuels *Progress in Energy and Combustion Science* 33: 1-18
- Di Lucia L., Nilsson L.J. (2007) Transport biofuels in the European Union: The state of play. *Transport Policy*, 14: 533-543



- Ding J., Ren N.Q., Liu M., Ding L. (2004) Effect of Fe and Fe<sup>2+</sup> on hydrogen production capacity with mixed culture. *Environ. Sci.* 25(4): 48-53
- DIVAPRA, IPLA, ARPA (1998) Metodi di analisi del compost: determinazioni chimiche, fisiche, biologiche e microbiologiche; analisi merceologica dei rifiuti. Collana Ambiente, Regione Piemonte, Assessorato all'Ambiente
- Dohanyos M., Zàbranskà J., Jenicek P. (1997) Innovative technology for the improvement of the anaerobic methan fermentation. *Water Science and Technology*, 36(6-7): 333-340
- Doremus M.G., Linden J.C., Moreira A.R. (1985). Agitation and pressure effects on acetone-butanol fermentation. *Biotechnol Bioeng*; 27: 852-60
- Eni (2008) L'industria energetica mondiale. Editrice compositori, 1-265
- Eroglu E., Gündüzb U. Yücelb M., (2004). Photobiological hydrogen production by using olive mill wastewater as a sole substrate source *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 163 -171
- Faaij P.C.A. Bio-energy in Europe: changing technology choices (2006) *Energy Policy*, 34: 322-342
- Fang H.H.P., Liu H (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by mixed culture. *Bioresource Technology*, 82: 87-93
- Fang H.H.P., Liu H. (2001). Granulation of a hydrogen-producing acidogenic sludge. In: *Proceeding Part 2 of 9th World Congress Anaerobic Digestion*, vol. 2, pp. 527-532.
- Fathepure, B.Z. (1987). Factors affecting the methanogenic activity of *Methanothrix soehngenni* VNBf. *Appl. Env. Microbiology*, 53: 2978-2982
- Fauque G., Peck H.D.Jr, Moura J.J., Huynh B.H., Berlier Y., DerVartanian D.V. (1988). The three classes of hydrogenases from sulfate-reducing bacteria of the genus *Desulfovibrio*. *FEMS Microbiol. Rev.*4: 299-344
- Feijoo G., Soto M., Mendez R., Lema J.M. (1995) Sodium inhibition in the anaerobic digestion process: antagonism and adaptation phenomena, *Enzyme and Microbial Technology*; 17: 180-188
- Feng Li Y., Qi Ren N., Zheng G.X. (2007) Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 755 -760
- Fernandez N., Forster, C.F. (1993). A study of the operation of mesophili and thermophilic anaerobic filters treating a synthetic coffee waste. *Bioresour. Technol.* 45: 223-22
- Frigon J.C., Guiot S.R. (1992) Impact of liquid-to-gas hydrogen mass transfer on substrate conversion efficiency of an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 1080-1086
- Geeta G.S., Jagadeesh K. S., Reddy T.K.R. (1990) Nickel as an accelerator of biogas production in water hyacinth. *Biomass*, 21:157-161
- Gelegenis J., Georgakakis D., Angelidaki I., Christopoulou N., Goumenaki M. (2007). Optimization of biogas production from olive-oil mill wastewater, by codigesting with diluted poultry-manure. *Appl. Energ.* 84: 646-663
- George H.A., Chen J.S. (1983) Acidic conditions are not obligatory for onset of butanol formation by *Clostridium beijerinckii* (Synonym *C. butylicum*). *Appl. Environ. Microbiol.* 46(2): 321-7.
- Giordano A., Farina R., Lavagnolo M.C. (2008) Biological hydrogen production from mixed cultures using aeration pretreatment. *Proceedings Venice 2008. Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (Italy)*
- Giordano G. (2008). Trattamenti di digestione anaerobica non convenzionale per la valorizzazione energetica di refluo suinicolo. Tesi di Laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio. Sapienza Università di Roma
- Gómez X., Cuetos M.J., Cara J., Moran A., Garcia A.I. (2006). Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipalsolid wastes. Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew. Energ.* 31: 2017-2024

- Gourdon R., Vermande P. (1987). Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass*, 13: 1-12
- Gujer W., Zehnder A.J.B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, 15: 127-167
- Hallenbeck P.C., Benemann J.R. (2002) Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1185-1193
- Hamelincka C.N. , Faaij A. P.C. (2006) Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy* 34: 3268-3283
- Harper S.R., Pholand F.G. (1986) Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological wastewater treatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 28: 585-602
- Hawkes F.R., Dinsdale R., Hawkes D.L., Hussy I., (2002) Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1339-1347
- Hickey R.F., Vanderwielen J., Switzenbaum M.S. (1989). The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. *Water Res.* 23: 207-219.
- Hilton B.L., Oleszkiewicz J.A. (1988). Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 114(6), 1377-1391
- Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. (2009) An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139: 244-260
- Hu B., Chen S. (2007) Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 3266-3273
- Hwang M.H., Jang N.J., Hyun S.H., Kima I.S. (2004). Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH. *Journal of Biotechnology* 111: 297-309
- ISPRA (2008) Rapporto rifiuti 2008
- ISPRA (2009) Rapporto rifiuti 2009
- IRSA-CNR (1983) Metodi analitici per i fanghi. *Quad. Ist. Ric. Acque*, 64, Roma.
- ITABIA (2006) Contributo di Itabia alla divulgazione della bioenergia all'EIMA 2006. *BiomassEima*, Bologna, novembre 2006 (disponibile sul sito web [http://www.itabia.it/web/Itabia\\_docs/Biomasse.pdf](http://www.itabia.it/web/Itabia_docs/Biomasse.pdf))
- Jeris J. S., McCarthy P.L. (1965). The biochemistry of methane fermentation using C14 tracers. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37: 178-192
- Johnson E. (2009) Goodbye to carbon neutral: Getting biomass footprints right. *Environmental Impact Assessment Review*, 29: 165-168
- Johnson E.A. (2009) Clostridia. *Encyclopedia of Microbiology*: 87-93
- Kandler O., König H. (1993). Cell envelopes of archaea: structure and chemistry. In: Kates M., Kushner D.J. and Matheson A.T. (eds.) *The biochemistry of archaea (archaeobacteria)*. Elsevier, Amsterdam, 223-259
- Kapustuka L.A., Eskew D., Yocum J.M., (2006). Plant toxicity testing to derive ecological screening levels for cobalt and nickel. *Environ. Toxicol. Chem.*, 35:865-874
- Kaspar H.F., Wuhrmann K. (1978). Product inhibition in sludge digestion. *Microbial Ecology*, 4: 241-248
- Kawagoshi Y., Hino N., Fujimoto A., Nakao M., Fujita Y., Sugimura S., Furukawa K. (2005). Effect of inoculum conditioning on hydrogen fermentation and pH effect on bacterial community relevant to hydrogen production. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(5): 524-530
- Kayhanian M, Rich D., (1995). Pilot scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements, *Biomass and Bioenergy* 8: 433-444
- Khanal S.K., Chen W, Li L., Sung S. (2004) Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy* 29: 1123 - 1131

- Kiene R.P., Oremland S., Catena A., Miller L.G. (1986) Metabolism of reduced methylated sulfur compounds in anaerobic sediments and by a pure culture of an estuarine methanogen. *Appl. Environ. Microbiol.* 52: 1037-1045
- Kim In S., Hwang Moon H., Jang Nam J., Hyun Seong H., Lee S. T. (2004). Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy* 29:1133-1140
- Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Lapp, H.M. (1979). Anaerobic treatment process stability. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51: 718-727
- Krzystek L., Ledakowicz S., Kahle H.J. Kaczorek K. (2001) Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Biotechnology* 92: 103-112
- Kugelman, I.J., Chin, K.K. (1971). Toxicity, synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. In: *Anaerobic Biological Treatment Processes*, American Chemical Society Advances in Chemistry Series 105: 55-90
- Kugelman I.J., McCarty P.L. (1965) Cation toxicity and stimulation in anaerobic waste treatment. *Journal of the Water Pollution Control Federation*; 37(1): 97-116
- Lange M., Ahring B.K. (2001). A comprehensive study into the molecular methodology and molecular biology of methanogenic Archaea. *FEMS microbiology reviews* 2001; 25(5): 553-71
- Lay J. J., Li Y. Y., Noike T. (1998) A mathematical model for methane production from a landfill bioreactor treating the organic fraction of municipal solid wastes. *J. Environ. Eng. ASCE* 124(8): 730-736
- Lay J.J., Fan K.S., Chang J.L., Ku C.H. (2003) Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat shock digested sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*; 28: 1361-1367
- Lay J.J., Lee Y.Y., Noike T. (1999). Feasibility of biological Hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. *Water Research* 11: 2579-2586
- Lee Y.J., Miyahara T., Noike T. (2001) Effect of iron concentration on hydrogen fermentation. *Bioresour Technol.* 80: 227-31.
- Legge 11 Marzo 2006, n.81 Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 10 gennaio 2006, n. 2, recante interventi urgenti per i settori dell'agricoltura, dell'agroindustria, della pesca, nonché in materia di fiscalità d'impresa. *Gazzetta Ufficiale* n. 59 del 11 marzo 2006. Supplemento Ordinario n. 58
- Levin D.B., Pitt L., Love M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 173-185
- Li F.Y., Rien N.Q., Chen Y., Xiang Z.Y. (2006) Ecological mechanism of fermentative Hydrogen production by bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, pp. 755 - 760
- Li C.L., Fang H.H.P. (2007). Inhibition of heavy metals on fermentative hydrogen production by granular sludge. *Chemosphere* 67: 668-73.
- Li C., Fang H.H.P. (2007) Fermentative hydrogen production from wastewater and solid wastes by mixed cultures. *Environmental Science Technology*. 37: 1-39
- Lin C.Y. (1992). Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion. *Water Res.* 26: 177-183.
- Lin C.Y. (1993). Effect of heavy metals on acidogenesis in anaerobic digestion. *Water Res.* 27: 147-152
- Lin C.Y., Chen C.C. (1999). Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. *Water Res.* 33: 409-416.
- Lin C.Y. (1992), Effect of heavy metals on volatile fatty acid degradation in anaerobic digestion, *Water Research*, 26: 1777-183
- Lin C.Y., Lay C.H., (2005). A nutrient formulation for fermentative hydrogen production using anaerobic sewage sludge microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 285-292
- Lin C.Y., Shei S.H. (2008) Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora. *Int. J. Hydrogen Energy*. 33: 587-93.

- Liu Y., Boone D.R. (1991). Effects of salinity on methanogenic decomposition. *Bioresour. Technol.* 35: 271-273.
- Liu X., Nanqi R., Song F., Yang C., Wang A. (2008) Review: Recent advances in fermentative biohydrogen production. *Progress in Natural Science* 18: 253-258
- Liu G., Shen J. (2004). Effects of Culture and Medium Conditions on Hydrogen. *Journal of Bioscience and bioengineering* 98, 4: 251-256.
- Lo Y.C., Chen W.M., Hung C.H., Chen S.D., Chang J.S. (2008) Dark H<sub>2</sub> fermentation from sucrose and xylose using H<sub>2</sub>-producing indigenous bacteria: feasibility and kinetic studies. *Water Research*, 42: 827-42
- Logan B.E. (2007) *Microbial fuel cells*. Wiley Editor
- Logan B.E., Oh S.E., Ginkel S.V., Kim I.S. (2002) Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ Sci Technol*; 36(11): 2530-2535
- Lora E.S, Andrade R.V. (2009) Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 777-788
- Mantovi P., Fabbri C., Soldano M., Piccinini S. (2009). La separazione del digestato aumenta il potere fertilizzante. *L'Informatore Agrario*, 43, 55-58.
- Marbán G., Valdés-Solís T. (2007) Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1625-1637
- Mata-Alvarez J. (2003). *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal solid Wastes*. IWA Publishing, TJ International, Padstow, UK
- Meng Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy (2006) An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology* 87: 461-472
- Morimoto M., Atsuko M., Atif A.A.Y., Ngan M.A., Bakir A.M. (2004) Biological production of hydrogen from glucose by natural anaerobic microflora. *International Journal of Hydrogen Energy* 29: 709-713
- Murray W.D.; Van den Berg L. (1981). Effects of nickel, cobalt, and molybdenum on performance of methanogenic fixed-film reactors. *Applied and Environmental Microbiology* 42(3): 502-505
- Murray P.A., Zinder Z.H. (1985). Nutritional requirements of *Methanosarcina* sp. strain TM-1. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 49-56.
- Murto M., Björnsson L., Mattiasson B. (2004). Impact of food industrial waste on a anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage.* 70: 101-107
- Murugesan A., Umarani C. Subramanian R., Nedunchezian N. (2009) Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 653-662
- Myint M., Nirmalakhandan N. and Speece R.E. (2007). Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis. *Water Res.* 41: 323-332
- Nath K., Das D. (2004) Improvement of fermentative hydrogen production: various approaches. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65: 520-529
- Neves L., Oliveira R., Alves M.M. (2006). Anaerobic digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Manage.* 26: 176-181
- Nielsen A.T., Amandusson H., Bjorklund R., Dannetun H., Ejlertsson J., Ekedahl L-G., lundstrom I., Svensson B.H., (2001). Hydrogen production from organic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*; 26: 547-550
- Nies D.H. (1999). Microbial heavy-metal resistance. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 51: 730-750
- Noike T., Mizuno O. (2000). Hydrogen fermentation of organic municipal wastes. *Water Sci. Tech.* 42 (12), 155-162.
- Noike T., Takabatake H., Mizuno O., Ohba M. (2002). Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy* 27: 1367-1371

- OECD, (2003). Draft guidance document for on the statistical analysis of ecotoxicity data. OECD Series on Testing and Assessment, Eds. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, pp.214
- OECD, (2006). Current approaches in the statistical analysis of ecotoxicity data: a guidance to application. OECD Series on Testing and Assessment, n.54, Eds. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), Paris, pp.147
- Oh S. Van Ginkel S.W., Logan E.B. (2003). The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production. *Environmental Science Technology*, 37: 5186-5190
- Oleskiewicz J.A., Sharma V.K. (1990). Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals. *Biological Wastes*; 31: 45-67
- Oremland, R.S. (1988). The biogeochemistry of methanogenic bacteria. in A.J.B. Zehnder. (ed.) *Biology of Anaerobic Microorganisms*. J. Wiley and Sons, New York: 641-706
- Orskav E.R., Flatt W.P., Moe P.W. (1968) Fermentation balance approach to estimate extent of fermentation and efficiency of volatile fatty acid formation in ruminants. *J. Dairy Sci.*; 51:1429-1435
- Palmowsky L., Muller J. (1999). Influence of the size reduction of the organic solid wastes on their anaerobic digestion. In Proc. II° Int. Symp. on Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, 15-17 June: 137-144
- Pantano A. (2008). Valorizzazione energetica di rifiuti biodegradabili mediante digestione anaerobica. Tesi di Laurea in Ingegneria per l'ambiente e il territorio. Sapienza Università di Roma
- Pasini M.A., Gazzola M., Secondi A., Villa M., (2000). Monitoraggio di corpi idrici superficiali mediante test ecotossicologici multispecie su acque e sedimenti. Atti del Convegno Nazionale di Ecotossicologia, Torino, 2000: 78-83
- Patel V., Desai M., Madawar D. (1993) Thermochemical pretreatment of water hyacinth for improved biomethanation. *Applied Biochemistry Biotechnology*, 42: 67-74
- Pavan P., Battistoni P., Mata-Alvarez J., Cecchi F. (2000) Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability, *Water Science and Technology*; 41(3): 64-72
- Pavlostathis S.G., Gossett J.M. (1985) Alkaline treatment of wheat straw for increasing anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering*, 27:334-344
- Pereira de Lucena A.F., Salem Szklo A. Schaeffer R. (2009) The vulnerability of renewable energy to climate change in Brazil. *Energy Policy*, 37: 879-889
- Phillips B. Hunt J.W., Anderson B.S., Puckett H.M., fairey R., Wilson C.J., Tjeerdema R., (2001). Statistical significance of sediment toxicity test results: threshold values derived by the detectable significance approach. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 371-373
- Piccinini S., Fabbri C., Bonazzi G., Sequi P., Trinchera A., Rea E. (2009) Recupero di residui agroindustriali e urbani per la produzione di biogas. In: P. Ranalli (coord.), *Le piante industriali per una agricoltura multifunzionale*. Edizioni Avenue media, Milano Bologna: 293-324.
- Pignatelli V. (2005) I biocarburanti: un'alternativa ecologicamente sostenibile ai combustibili fossili. Atti del Convegno Biocarburanti e vantaggi di carattere ambientale, Biofuel Expo 2005. Roma, 30 settembre 2005 (disponibile sul sito web: <http://www.itabia.it/web/pubblicazioni.htm>)
- Pignatelli V. (2007) Presente e futuro dei biocarburanti in Italia Atti del Convegno Bioetanolo dalla produzione all'utilizzo Analisi e discussione delle potenzialità. Padova, 20 aprile 2007 (disponibile sul sito web: [www.scienzaegoverno.org/n/convegno/atti\\_20\\_04\\_07/1\\_Pignatelli.pdf](http://www.scienzaegoverno.org/n/convegno/atti_20_04_07/1_Pignatelli.pdf))
- Pin Koh L., Ghazoul J. (2008) Biofuels, biodiversity, and people: Understanding the conflicts and finding opportunities. *Biological Conservation*, 141: 2450-2460
- Princiotta F.T. (1998) Renewable technologies and their role in mitigating greenhouse gas warming. *Environmental Science*, 72: 805-845

- Rada E.C., Ragazzi M., Ziglio G., (2006) La valorizzazione energetica dei fanghi di depurazione. Quaderno di SAN05 del dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale disponibile on line: [www.ing.unitn.it/dica/tools/download/Quaderni/SAN\\_5.pdf](http://www.ing.unitn.it/dica/tools/download/Quaderni/SAN_5.pdf)
- Rechtenbach D., Meyer M., Stegmann R. (2008). Dis-continuous production of biohydrogen and biomethane from organic raw and waste materials by fermentation. Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste. Venice, 2008 (Italy)
- Reiche D., Bechberger M. (2004) Policy differences in the promotion of renewable energies in the EU member states. *Energy Policy*, 32: 843-849
- Ren N., Li J., Li B., Wang Y., Liu S (2006) Biohydrogen production from molasses by anaerobic fermentation with a pilot-scale bioreactor system. *Int J Hydrogen Energy* 31: 2147-2157
- Ren N., Wang B. and Huang J.C. (1997). Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. *Biotechnol. Bioeng.* 54(5): 428-433
- Roberto I.C., Mussatto S.I., Rodrigues R.C.L.B. (2003) Dilute-acid hydrolysis for optimization of xylose recovery from rice straw in a semi-pilot reactor. *Industrial Crops and Products*, 17: 171-176
- Rocher M., Goma G., Pilas Begue A., Louvel L., Rols J.L. (1999) Towards a reduction in excess sludge production in activated sludge process: biomass physicochemical treatment and biodegradation. *Applied Microbiol. Biotechnol.*, 51: 883-890
- Rodhe I., Salomon E., Mats E., (2006) Handling of digestate on farm level, LTI-Institute for Jordbruks och Miljöteknik; Report Landbruk & Industry; liberamente scaricabile dal sito web: <http://www.jti.se/publikat/rapporte/l&i/R-347wP8.pdf>
- Rossi L., Bonazzi G. (2008) Inquadramento normativo relativo al trattamento di digestione anaerobica di biomasse agricole, agroindustriali e rifiuti organici selezionate all'uso agronomico del digestato. In: Vismara R., Malpei. F., Centemero M., Biogas da rifiuti solidi urbani. Tecnologia-applicazioni-utilizzo. Dario Flaccovio Editore: 203-214
- Rossi L. (2010). Il digestato. Caratteristiche e norme per l'uso agronomico. Reggio Emilia Giornata dimostrativa; "La fertirrigazione con il digestato" Azienda Sperimentale Tadini, Gariga di Podenzano (PC), 27 luglio 2010
- Sanders W., Geerink M., Zeeman G., Lettinga G. (1999). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. In: Proc. II° Int. Symp. On Anaerobic Digestion of Solid Wastes, Barcelona, 15-17 June: 25-32
- Sbandati A. (2009) Rifiuti: costi bassi ma aumenti costanti. *Utilità*, 1: 30-32
- Schieder D., Husemann B., Faulstich M. (2006) Cellulose derived biofuels. Proceedings Venice 2006, Biomass and Waste to Energy Symposium Venice, Italy, 29- 1 Dicembre 2006
- Schonheit, P.H., Moll J., Thauer, R.K. (1979). Nickel, cobalt, and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Arc. Microbiol.* 123:105-107
- Show K.Y., Zhang Z.P., Tay J.H., Liang D.T., Lee D.J., Jiang W.J. (2007) Production of hydrogen in a granular sludge-based anaerobic continuous stirred tank reactor. *Int J Hydrogen Energy*; 32:4744-53
- Schmidt, J.E., Ahring, B.K. (1993). Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Enzyme Microbiol. Technol.* 15: 304-310.
- Simbolotti, OECD/IEA (2006) Focus sui Biocarburanti, disponibile sul sito web: [www.iea.org](http://www.iea.org)
- Sosnowski P., Klepacz-Smolka A., Kaczorek K., Ledakowicz S. (2008) Kinetic investigation of methane co-fermentation of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Bioresource Technologies* 99: 5731-5737
- Sosnowski P., Wiczorek A. and Ledakowicz S. (2003). Anaerobic codigestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste. *Adv. Environ. Res.* 7: 609-616

- Soto M., Mendéz R., Lema J.M. (1993). Sodium inhibition and sulphate reduction in the anaerobic treatment of mussel processing wastewaters. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 58: 1-7
- Speece R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Env. Sci. Tech.*, 17(9): 416-427
- Speece R.E. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater*. Archae Press, Nahville, Tennessee
- Stafford D., Hawkes D., Horton R. (1980). Methane production from waste organic matter. CRC Press, Boca Raton, Florida (USA): 285
- Stuckey D.C., McCarty P.L. (1978) Thermochemical pretreatment of nitrogenous materials to increase methane yield. *Proceedings of Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 8: 219-233
- Susanto F., G. Pesta, A. Giebler, F.Kreuter (2008). Trace element supplementation in anaerobic digestion. *Proceedings Venice 2008. Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (Italy)*
- Tamagnini P., Axelsson R., Lindberg P., Oxelfelt F., Wunschiers R. Lindblad P. (2002) Hydrogenases and Hydrogen Metabolism of Cyanobacteria. *Microbiol Molecular Biology Reviews* 66: 1-20
- Tanaka S., Kobayashi T., Kamiyama K.I., Bildan L.N.S. (1997) Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science and Technology*; vol. 35(8): 209-215
- Thauer R. (1977) Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, 41: 100-180
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. (2003) *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4th Edition. Metcalf & Eddy Inc., Mc Graw Hill, New York, 1819 pp.
- Tiedje J., Zehnder A. (1988) Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium in *Biology of Anaerobic Microorganisms*. In: *Biology of Anaerobic Microorganisms* edited by A.J.B. Zhender. Wiley-Liss
- Thursby G.B., Heltshie J., Scott K.J. (1997). Revised approach to test accepatability criteria using a statistical performance assessment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 1322-1329
- Ting C.H., Lee D.J. (2007) Production of hydrogen and methane from wastewater sludge using anaerobic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* n. 32: 677-682
- Tommasi T., Ruggeri B., Sassi G. (2008). Preliminary investigation on the effect of pH on bioH<sub>2</sub> production under ambient temperature variations. *Proceedings Venice 2008. Second International Symposium on Energy from Biomass and Waste, Venice (Italy)*
- Ueno Y, Kawai T, Sato S, Otsuka S, Morimoto M (1995) Biological production of H<sub>2</sub> from cellulose by natural anaerobic microflora. *J Ferment Bioeng* 79: 395-397
- Urbini G., Conti F., Torretta V., Bini P. (2008) Trattamento anaerobico e recupero energetico dalla frazione organica umida dei rifiuti raccolti per via indifferenziata. In: *Criteri e strumenti per la valorizzazione dei rifiuti, il recupero ambientale e funzionale di siti inquinati e il monitoraggio e la tutela dell'ambiente*. CSISA, Catania: 91-129
- Vallini G., Briglia M., Bianchin L. (1987). Metanogenesi: aspetti microbiologici e biochimici della degradazione anaerobica di substrati organici complessi. *Acqua Aria*, 8: 949-954
- Van Dam J., Faaij A.P.C., Lewandowski I., Fischer G. (2007) Biomass production potentials in Central and Eastern Europe under different scenarios. *Biomass and Bioenergy*, 31: 345-366
- Van Ginkel S.W., Oh S., Logan B.E. (2005). Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *International Journal of Hydrogen Energy*; 30: 1535-1542
- Van Velsen A.F.M. (1979). Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, 13: 995-999
- Valdez-Vazquez I., Poggi-Varaldo H.M. (2009) Hydrogen production by fermentative consortia *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 1000-1013

- Vavilin V.A., Rytov S.V., Lokshina L.Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresour. Technol.*, 56: 229-237
- Venkata Mohan S., Mohanakrishna G., Sarma P.N. (2008) Integration of acidogenic and methanogenic processes for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9): 2156-2166
- Venkata S., Mohan G., Mohanakrishna P.N., Sarma I. (2008) Integration of acidogenic and methanogenic processes for simultaneous production of biohydrogen and methane from wastewater treatment. *International journal of hydrogen energy* 33: 2156-2166
- Viarengo A., Olivieri C., Griselli B., Guiotto C., Cometto P, Ferrari S., 2004. The utilization of *Heterocypris incongruens* in a bioassay for toxicity evaluation of contaminated sites. Personal Communications, III Scuola Nazionale Residenziale Siti Contaminati "Analisi del rischio ecologico: dal dato chimico alla valutazione dell'effetto ecologico. Lo studio del sito dell'Acna di Cengio", Alessandria, 20-22 dicembre 2004
- Vignais P.M., Billoud B., Meyer J.(2001). Classification and phylogeny of hydrogenases, «FEMS Microbiology Reviews», 25, Issue 4: 455-501
- Vijayaraghavan K., Mohd A., Mohod S., (2004). Trends in biological hydrogen production-a review. *International Association for Hydrogen Energy*
- Wang, J., Wan W. (2008) (a). Effect of Ni<sup>2+</sup>concentration on biohydrogen production. *Bioresource Technology*, 99: 8864-68
- Wang J., Wan W. (2008) (b). Effect of Fe<sup>2+</sup>concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1215-1220.
- Wang J., Wan W. (2009) Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International journal of hidrogen energy* 34: 799-811 I
- Wilkie A., Goto M., Bordeaux F.M., Smith P.H. (1986) Enhancement of anaerobic methanogenesis from napier grass by addition of micronutrients. *Biomass*, 11: 135-146.
- Yang H.J., Shen J.Q. (2006) Effect of ferrous iron concentration on anaerobic bio-hydrogen production from soluble starch. *Int. J. Hydrogen Energy* 31: 2137-46.
- Zandvoort, M.H., van Hullebusch E.D., Fermoso F.G., Lens, P.N.L. (2006). Trace metal in anaerobic granular sludge reactors: bioavailability and dosing strategies. *Eng. Life Sci.*, 6, No. 3: 293-301
- Zehnder A.J.B., Ingvorsen K., Martin T. (1982). Microbiology of methane bacteria. In: Hughes D.E., et al. (eds) *Anaerobic digestion 1981*. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam New York Oxford: 45-68
- Zheng X.J., Yu H.Q. (2005) Inhibitory effects of butyrate on biological hydrogen production with mixed anaerobic cultures. *Journal of Environmental Management* 74: 65-7
- Zoetemeyer R.J., van Den Heuvel J.C., Cohen A. (1982). pH Influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. *Water Res.* 16, 303-311.
- Zurawski D., Meyer M., Stegmann R. (2005) Fermentative production of biohydrogen from biowaste using digested sewage sludge as inoculum *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari (Italy)*

#### Riferimenti normativi

- D.Lgs 152/06 Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale". *Gazzetta Ufficiale* n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
- D.Lgs 152/99 Decreto Legislativo 11 maggio 1999, n. 152 "Testo aggiornato del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152 recante: "Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla



- protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole", a seguito delle disposizioni correttive ed integrative di cui al decreto legislativo 18 agosto 2000, n. 258". Gazzetta Ufficiale n. 246 del 20 ottobre 2000-Supplemento Ordinario n. 172
- D.M. 07/04/06 Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. Decreto interministeriale recante criteri e norme tecniche generali per la disciplina regionale dell'utilizzazione agronomica degli effluenti da allevamento.
- Decreto Legislativo 27 gennaio 1992, n.99.Attuazione della Direttiva 86/278/CEE, concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura.
- D.Lgs. 29 aprile 2010, n.75 "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88. Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana n. 121 del 26 maggio 2010
- Direttiva 2001/77/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 27 settembre 2001 sulla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità
- D.Lgs. n. 387/2003. Attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili Gazzetta Ufficiale della Repubblica italiana -n. 25 del 31/01/2004
- Decreto Legislativo 16 gennaio 2008, n. 4. Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale. Gazzetta Ufficiale n. 24 del 29 gennaio 2008 - Suppl. Ordinario n. 24.
- Direttiva 2006/12/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 5 aprile 2006, Gazzetta Ufficiale dell'UE L 114/9 del 27 aprile 2006.
- Direttiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti. Gazzetta Ufficiale dell'UE L 312/3 del 21 novembre 2008 (sostitutiva della Dir. 2006/12/CE).
- Decreto Legislativo 29 aprile 2006, n. 217. Revisione della disciplina in materia di fertilizzanti. Gazzetta Ufficiale n. 141 del 20 giugno 2006-Supplemento Ordinario n. 152
- Decreto 22 gennaio 2009 n. 1601 del Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali. Aggiornamento degli allegati al decreto legislativo 29 aprile 2006, n. 217, concernente la revisione della disciplina in materia di fertilizzanti. (GU n. 88 del 16-4-2009 - Suppl. Ordinario n.51)
- Decreto 18 dicembre 2009 del Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali. Aggiornamento del decreto ministeriale 22 gennaio 2009, n. 1601, recante: «Aggiornamento degli allegati del decreto legislativo 29 aprile 2006, n. 217, concernente la revisione della disciplina in materia di fertilizzanti». (Decreto n. 29818). (GU n. 62 del 16-3-2010 - Suppl. Ordinario n.52)
- Regolamento CE 1774/2002 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 3 ottobre 2002 recante norme sanitarie relative ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano. Gazzetta Ufficiale dell'UE L 273/1 del 10 ottobre 2002.
- Direttiva 2006/12/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 5 aprile 2006 relativa ai rifiuti. Gazzetta Ufficiale dell'UE L 114/9 del 10 ottobre 2002 del 27 aprile 2006.
- Decreto Legislativo 2 febbraio 2007, n. 26. Attuazione della direttiva 2003/96/CE che ristruttura il quadro comunitario per la tassazione dei prodotti energetici e dell'elettricità. Gazzetta Ufficiale n. 68 del 23 marzo 2007.Supplemento Ordinario n. 77/L
- LEGGE 27 dicembre 2006, n. 296. Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (legge finanziaria 2007). (G.U. n. 302 del 30-12-2009 - Suppl. Ordinario n. 243)
- LEGGE 24 dicembre 2007, n. 244. Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (legge finanziaria 2008). (G.U. n. 300 del 28-12-2007 - Suppl. Ordinario n. 285)

- LEGGE 23 dicembre 2009, n. 191. Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (legge finanziaria 2010). (G.U. n. 299 del 27-12-2006 - Suppl. Ordinario n. 244)
- UNI (2004a) UNI EN 14213. Combustibili per riscaldamento. Esteri degli acidi grassi (FAME). Requisiti e metodi di prova
- UNI (2004b) UNI EN 14214. Combustibili per autotrazione. Esteri metilici di acidi grassi (FAME). Requisiti e metodi di prova
- UNICHIM (2003). Metodo UNICHIM 1651. Qualità dell'acqua. Determinazione dell'inibizione della germinazione e dell'allungamento radicale in *Cucumis sativus* L. (cetriolo), *Lepidium sativum* L. (crescione), *Sorghum saccharatum* Moench (sorgo). Saggio di tossicità cronica breve. UNICHIM, pp.22
- ISO, 1995. ISO 11269-2. Soil quality. Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 2: effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. Eds International Organization for Standardization, pp. 7