



UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI DIFESA DEL SUOLO

*DOTTORATO DI RICERCA IN AMBIENTE, SALUTE E PROCESSI
ECOSOSTENIBILI*

XXV CICLO (2009-2012)

TESI DI DOTTORATO

(S.S.D. ICAR/03: INGEGNERIA SANITARIA AMBIENTALE)

*Valorizzazione mediante digestione anaerobica
delle biomasse provenienti da attività agroindustriali*

Tutor

Prof. Salvatore De Rosa

Dottoranda

Ing. Maria Assuntina Stillitano

Coordinatore

Prof. Bruno de Cindio

<i>Premessa</i>	pag. 1
<u>CAPITOLO 1</u>	
<i>Il ruolo delle biomasse come fonte di energia rinnovabile</i>	
1.1 Introduzione	» 3
1.2 Definizione di biomassa nel quadro normativo italiano	» 6
1.2.1 <i>Definizione di biomasse per impianti alimentati da fonti rinnovabili</i>	» 6
1.2.2 <i>Definizione di biomasse per impieghi come combustibili</i>	» 6
1.3 Rese di biogas e caratteristiche chimico-fisiche delle biomasse	» 9
1.4 Biomasse dal comparto agro-zootecnico	» 11
1.4.1 <i>Reflui zootecnici</i>	» 12
1.4.2 <i>Biomasse agro-industriali</i>	» 15
1.4.2.1 <i>Colture dedicate e Residui colturali</i>	» 15
1.4.2.2 <i>Sottoprodotti agro-industriali</i>	» 17
1.4.2.2.1 <i>Residui ortofrutticoli</i>	» 18
1.4.2.2.2 <i>Residui della lavorazione degli agrumi</i>	» 20
1.4.2.2.3 <i>Reflui oleari</i>	» 22
1.4.2.2.4 <i>Sottoprodotti del settore caseario</i>	» 27
1.4.2.3 <i>Sottoprodotti di origine animale: gli scarti di macellazione</i>	» 31
1.4.3 <i>FORSU e FO</i>	» 35
1.5 Impatti dovuti all'impiego delle biomasse nico	» 36
1.5.1 <i>Benefici</i>	» 36
1.5.2 <i>Criticità</i>	» 37
<u>Bibliografia</u>	» 40
<u>CAPITOLO 2</u>	
<i>Le biomasse nella Regione Calabria</i>	
2.1 Disponibilità potenziale	» 46
2.1.1 <i>Lo scenario economico calabrese</i>	» 46
2.1.2 <i>Le produzioni agricole ed il settore agro-alimentare calabrese</i>	» 48
2.1.3 <i>Stima delle biomasse potenziali presenti sul territorio</i>	» 48
2.1.3.1 <i>Stima dei reflui oleari</i>	» 49
2.1.3.2 <i>Stima dei reflui agrumari</i>	» 52
2.1.3.3 <i>Stima dei reflui zootecnici</i>	» 56
2.1.3.4 <i>Stima dei reflui caseari</i>	» 61
2.1.3.5 <i>Stima degli scarti di macellazione</i>	» 63
<u>Bibliografia</u>	» 69
<u>CAPITOLO 3</u>	
<i>La produzione di biogas</i>	

3.1 Introduzione	» 71
3.2 Definizione ed impiego del biogas	» 72
3.3 La digestione anaerobica	» 73
3.3.1 <i>Fasi della digestione anaerobica</i>	» 73
3.3.1.1 Idrolisi ed acidificazione	» 75
3.3.1.2 Acetogenesi	» 76
3.3.1.3 Metanogenesi	» 76
3.4 Tecniche di digestione anaerobica	» 78
3.4.1 <i>Impianti mesofili, termofili e psicrofili</i>	» 78
3.4.2 <i>Reattori mono o bi-stadio</i>	» 80
3.4.3 <i>Alimentazione in continuo e in discontinuo</i>	» 82
3.4.4 <i>Impianti ad umido ed a secco</i>	» 83
3.5 Fattori d'influenza del processo e condizioni operative ottimali	» 86
3.5.1 <i>Temperatura di processo</i>	» 86
3.5.2 <i>pH</i>	» 87
3.5.3 <i>Alcalinità ed effetto tampone</i>	» 88
3.5.4 <i>Acidi grassi volatili (VFA)</i>	» 88
3.5.5 <i>Rapporto Acidi grassi volatili/ Alcalinità</i>	» 89
3.5.6 <i>Nutrienti</i>	» 89
3.5.7 <i>Concentrazione del substrato e sostanze inibenti</i>	» 90
<u>Bibliografia</u>	» 93
<u>CAPITOLO 4</u>	
<i>Il pre-trattamento delle biomasse</i>	
4.1 Introduzione	» 96
4.2 Tipologie di pre-trattamenti impiegabili	» 97
4.2.1 <i>Pre-trattamenti fisici</i>	» 97
4.2.1.1 <i>Pre-trattamenti meccanici</i>	» 97
4.2.1.2 <i>Pre-trattamenti con irraggiamento di energia</i>	» 99
4.2.1.3 <i>Pre-trattamenti termici</i>	» 99
4.2.2 <i>Pre-trattamenti biologici</i>	» 100
4.2.3 <i>Pre-trattamenti chimici</i>	» 101
4.2.3.1 <i>Trattamento con acidi</i>	» 101
4.2.3.2 <i>Trattamento con basi</i>	» 102
4.2.3.3 <i>Ossidazione chimica e AOPs</i>	» 103
4.2.3.3.1 <i>Ozonizzazione ed ozonolisi</i>	» 104
4.2.3.3.2 <i>Processo combinato Ozono/UV</i>	» 105
4.2.3.3.3 <i>Perossido d'idrogeno in ambiente alcalino</i>	» 106
4.2.3.3.4 <i>Processo combinato H₂O₂/UV</i>	» 108
4.2.3.3.5 <i>Processo combinato H₂O₂/O₃</i>	» 109
4.2.3.3.6 <i>Processo Fenton</i>	» 110

4.2.3.3.7 <i>Processo photo-Fenton</i>	»114
<u>Bibliografia</u>	»116
<u>CAPITOLO 5</u>	
<i>Descrizione delle sperimentazioni</i>	
5.1 Introduzione	»126
5.2 Fase I: Il pre-trattamento delle matrici	»127
5.2.1 <i>Materiali e metodi</i>	»127
5.2.2 <i>Pre-trattamento di ossidazione dei residui oleari</i>	»128
5.2.2.1 <i>Prove di ossidazione condotte in ambiente acido sui reflui oleari</i>	»129
5.2.2.2 <i>Prove di ossidazione condotte in ambiente basico sui reflui oleari</i>	»130
- <i>Prove I-B. Analisi dell'efficienza del processo sulle sanse</i>	»131
- <i>Prove II-B. Analisi delle cinetiche e dei meccanismi di reazione sulle sanse</i>	»131
- <i>Prove III-B. Analisi dell'efficienza del processo sulle AV</i>	»133
- <i>Prove IV-B. Impiego della calce per correggere il pH</i>	»133
5.2.3 <i>Pre-trattamento di ossidazione del siero di latte con H₂O₂ e NaClO</i>	»134
5.2.3.1 <i>Prove di ossidazione con H₂O₂</i>	»134
5.2.3.2 <i>Prove di ossidazione con NaClO</i>	»135
5.2.4 <i>Pre-trattamento di ossidazione con H₂O₂ di miscele di biomasse</i>	»136
5.3 Fase II: La produzione di biogas	»137
5.3.1 <i>Caratterizzazione delle matrici in ingresso al reattore</i>	»137
5.3.2 <i>L'impianto pilota</i>	»138
5.3.3 <i>Modalità di conduzione delle prove di Digestione Anaerobica (DA)</i>	»141
5.3.3.1 <i>Processi di digestione anaerobica sulle matrici tal quali</i>	»141
5.3.3.2 <i>Processi di co-digestione anaerobica sui reflui oleari</i>	»142
5.3.3.3 <i>Processi di digestione anaerobica sulle matrici pre-trattate</i>	»143
- <i>Prove di inibizione da H₂O₂ sull'inoculo</i>	»144
- <i>Digestione anaerobica dei reflui oleari e caseari pre-trattati</i>	»144
<u>Bibliografia</u>	»147
<u>CAPITOLO 6</u>	
<i>Discussione dei risultati</i>	
6.1 Introduzione	»148
6.2 Caratterizzazione delle matrici da sottoporre a pre-trattamento	»148
6.3 Fase I: I pre-trattamenti delle matrici	»149
6.3.1 <i>Prove di ossidazione condotte in ambiente acido sui reflui oleari</i>	»150
6.3.2 <i>Prove di ossidazione condotte in ambiente basico sui reflui oleari</i>	»152
6.3.2.1 <i>Prove I-B. Efficienza del processo sulle sanse</i>	»153
6.3.2.2 <i>Prove II-B. Analisi delle cinetiche di reazione sulle sanse</i>	»155
6.3.2.2.1 <i>Rimozione dei polifenoli</i>	»156
6.3.2.2.2 <i>Produzione degli acidi grassi volatili (VFA)</i>	»158

6.3.2.2.3 <i>Cinetiche del pre-trattamento con H₂O₂</i>	»159
- <i>Dinamica di consumo del perossido d'idrogeno</i>	»160
- <i>Dinamica di rimozione dei polifenoli</i>	»163
- <i>Individuazione delle costanti cinetiche</i>	»166
6.3.2.3 <i>Prove III-B. Efficienza del processo sulle acque di vegetazione</i>	»180
6.3.2.4 <i>Prove IV-B. Impiego della calce per correggere il pH</i>	»182
6.3.3 <i>Prove di ossidazione con H₂O₂ e NaClO condotte sul siero di latte</i>	»183
6.3.3.1 <i>Prove di ossidazione con H₂O₂</i>	»183
6.3.3.2 <i>Prove di ossidazione con NaClO</i>	»185
6.3.4 <i>Prove di ossidazione con H₂O₂ in ambiente alcalino su miscele di matrici</i>	»187
6.4 Considerazioni conclusive sul pre-trattamento	»192
6.5 Fase II: La produzione di biogas	»194
6.5.1 <i>Caratterizzazione delle matrici in ingresso al reattore anaerobico</i>	»194
6.5.2 <i>Digestione delle matrici tal quali</i>	»196
- <i>Produzioni di biogas dai reflui oleari</i>	»196
- <i>Produzioni di biogas dal siero di latte</i>	»197
6.5.3 <i>Produzioni di biogas dalla co-digestione dei reflui oleari</i>	»199
6.5.4 <i>Digestione anaerobica dei reflui pre-trattati</i>	»205
- <i>Prove di inibizione da H₂O₂</i>	»205
- <i>Produzioni di biogas da reflui oleari pre-trattati</i>	»206
- <i>Produzioni di biogas dal siero pre-trattato</i>	»215
6.6 Considerazioni conclusive sulle rese di produzione di biogas	»219
6.6.1 <i>Effetti del pre-trattamento sulla digestione anaerobica di acque di vegetazione, sansa e siero</i>	»219
6.6.2 <i>Effetto della co-digestione anaerobica sulla sansa</i>	»221
<u>Bibliografia</u>	»223
<i>Conclusioni</i>	»224
Appendice A	»226

Premessa

L'impiego delle biomasse come fonti naturali rinnovabili e facilmente reperibili a livello locale, soprattutto per la produzione di combustibile da impiegare per la produzione di energia elettrica, stanno assumendo, nell'ambito dell'Unione Europea e non solo, un ruolo di fondamentale importanza, soprattutto se si considera che rappresentano la seconda fonte rinnovabile utilizzata nella produzione di energia elettrica mondiale, dopo l'eolico ed il solare fotovoltaico. A tal proposito, in molti Paesi europei, tra i quali anche l'Italia, negli ultimi 10 anni, si è particolarmente diffuso l'impiego di processi di digestione anaerobica per il trattamento di diverse tipologie di biomasse, costituite da scarti di origine animale e vegetale ad elevato carico organico, per la produzione di energia rinnovabile sotto forma di biogas, che, in quanto prodotto dalla trasformazione biologica di prodotti vegetali e rifiuti organici, appartiene al novero delle fonti energetiche rinnovabili. Tale processo risponde, dunque, alla duplice esigenza, da un lato, di ridurre l'impatto ambientale causato da biomasse ad elevato carico inquinante, il cui smaltimento rappresenta una delle voci di costo più incisiva per alcuni settori agro-industriali, dall'altro di valorizzare tali risorse, recuperandone energia sia elettrica che termica. Le rese in biogas ottenibili dalle singole biomasse sono, tuttavia, funzione delle caratteristiche chimico-fisiche delle stesse, pertanto non sempre il valore potenziale coincide con il prodotto finale. Ciò è imputabile, particolarmente, alla diversa biodegradabilità dei composti organici ed all'eventuale presenza di sostanze biorefrattarie e/o inibenti, che impongono il pre-trattamento delle matrici, prima dell'avvio nei reattori anaerobici.

L'obiettivo, pertanto, alla base del lavoro di tesi condotto nell'ambito del Dottorato di ricerca in "Ambiente, salute e processi eco-sostenibili" portato avanti presso il Laboratorio di Analisi delle Acque dell'Università della Calabria, è stato quello di individuare delle tecniche di valorizzazione di alcune tipologie di biomasse ad alto potere inquinante, caratterizzate, tuttavia, da elevato potenziale energetico, al fine di recuperarne energia pulita. Nell'ambito del presente lavoro, dopo una prima indagine bibliografica volta a definire il concetto di biomasse e l'importanza che l'impiego delle stesse esercita nel contesto europeo ed italiano, ed aver individuato le principali tipologie di matrici impiegabili per i processi di digestione anaerobica, sia in termini qualitativi che quantitativi (Capitolo 1), soffermandosi, poi, in particolare, per questo ultimo punto, alla realtà calabrese, in cui il Laboratorio presso cui l'attività sperimentale è stata condotta, si colloca (Capitolo 2), sono stati evidenziati i processi

che entrano in gioco durante la digestione anaerobica e, quindi, gli aspetti più importanti per l'ottimale conduzione della stessa (Capitolo 3), e le principali tipologie di pre-trattamenti utilizzabili per migliorare la biodegradabilità anaerobica dei substrati organici (Capitolo 4). Successivamente, l'attività si è incentrata sulla conduzione di una serie di indagini sperimentali, di cui si riportano i risultati, volte ad indagare le potenzialità metanigene di matrici particolarmente importanti per il Mezzogiorno, in generale, e la Calabria, in particolare, sia tal quali che sottoposte ad un pre-trattamento ossidativo, indagato e messo a punto presso la struttura di cui sopra (Capitoli 5 e 6). In particolare, dall'indagine bibliografica condotta, è emerso che l'attività molitoria in Calabria, genera una quantità di reflui oleari tale per cui sarebbe possibile produrre annualmente abbondanti quantitativi di biogas. Tale potenziale non è, al momento, sfruttato a pieno, a causa delle difficoltà di trattamento delle acque di vegetazione e sansa, che oltre ad essere caratterizzate da elevata stagionalità, presentano elevate concentrazioni di polifenoli, ovvero di sostanze difficilmente biodegradabili e che, pertanto, inducono un'inibizione della biomassa batterica presente nei reattori anaerobici. La messa a punto del pre-trattamento ossidativo, oggetto della presente sperimentazione, finalizzato a rimuovere in maniera significativa la frazione fenolica di tali reflui, limitando l'abbattimento del carico organico, potrebbe, di conseguenza, contribuire a rendere tale substrato appetibile sul mercato del biogas, andando ad incidere positivamente, anche, sull'economia dei frantoi, che, attualmente è frenata dalla necessità di smaltire reflui ad alto impatto inquinante. Per valutare l'efficacia del pre-trattamento e la possibilità di sfruttare effettivamente i reflui oleari nell'ambito della filiera del biogas, sono state condotte, in batch, anche prove di digestione e co-digestione anaerobica, sfruttando il refluo bovino, la cui presenza sul territorio regionale risulta altresì importante, delle matrici tal quali e pre-trattate.

CAPITOLO 1

Le biomasse come fonte di energia rinnovabile

1.1 Introduzione

Nel 1992, i cosiddetti Paesi sviluppati firmarono la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici “consapevoli che i cambiamenti di clima del pianeta e i relativi effetti negativi costituiscono un motivo di preoccupazione per il genere umano,[...] che le attività umane hanno notevolmente aumentato le concentrazioni atmosferiche di gas ad effetto serra, che questo aumento intensifica l’effetto serra naturale e che tale fenomeno provocherà in media un ulteriore riscaldamento della superficie della terra e dell’atmosfera e può avere un’influenza negativa sugli ecosistemi naturali e sul genere umano” [1].

L’esame dell’adeguamento degli impegni assunti nel ’92 portò, nel 1997, a Kyoto, all’adozione di un protocollo, detto appunto Protocollo di Kyoto, diventato vincolante a livello internazionale nel 2005, secondo il quale i Paesi industrializzati si impegnavano a ridurre, per il periodo 2008-2012, il totale delle emissioni di gas ad effetto serra almeno del 5,2% rispetto ai livelli del 1990 (art.3 del Protocollo). L’elenco dei gas serra le cui emissioni devono essere ridotte ed i settori/fonti da cui questi hanno principalmente origine, riportati nell’Allegato A del trattato, sono il biossido di carbonio (CO₂), responsabile del 60% dell’effetto serra e prodotto dall’impiego dei combustibili fossili in tutte le attività energetiche e industriali oltre che nei trasporti, e dal metano (CH₄), responsabile del 20% dell’effetto serra, prodotto dalle discariche dei rifiuti, dagli allevamenti zootecnici e dalle coltivazioni di riso, seguono il protossido di azoto (N₂O), prodotto nel settore agricolo e nelle industrie chimiche, gli idrocarburi fluorati e perfluorati (HFC e PFC) e l’esafluoruro di zolfo (SF₆), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere. I principali settori che rappresentano, quindi, fonti di produzione dei gas serra sono il settore dell’energia, i processi industriali, l’agricoltura ed i

rifiuti. A tal proposito, l'articolo 2 del Protocollo di Kyoto impone ad ogni Parte inclusa nell'Allegato I dello stesso testo, " [...] al fine di promuovere lo sviluppo sostenibile" di applicare e/o elaborare "politiche e misure, [...] come ricerca, promozione, sviluppo e maggiore utilizzazione di forme energetiche rinnovabili" [2].

La ratifica del Protocollo di Kyoto da parte dell'Italia, avvenuta con la Legge 120/2002, implica l'attuazione di una serie di disposizioni finalizzate al raggiungimento degli obiettivi previsti dal Protocollo stesso, di riduzione delle emissioni di gas serra del 6,5% entro il 2008-2012, mediante un maggiore utilizzo delle fonti di energia rinnovabili e la realizzazione di impianti per la produzione di energie alternative pulite (biomasse, biogas, combustibile derivato dai rifiuti, impianti eolici, fotovoltaici, solari). Un'ulteriore spinta verso le fonti energetiche rinnovabili arriva dal pacchetto europeo "clima-energia" [3], contenuto nella Direttiva 2009/29/CE, che prevede entro il 2020 il taglio delle emissioni di gas serra del 20%, la riduzione del consumo di energia del 20% ed il 20% del consumo energetico totale europeo generato da fonti rinnovabili. Per raggiungere questa quota, sono definiti specifici obiettivi nazionali vincolanti, che per l'Italia sono fissati nel 17% dell'energia utilizzata che dovrà provenire da fonti rinnovabili (nel settore trasporti, in particolare, dovrà essere almeno il 10%). Tutto ciò si traduce in un serie di obiettivi programmati, riportati nel Piano di azione nazionale (PAN) italiano che prevede di coprire, grazie alle energie rinnovabili, la quota del 6,38% del consumo energetico del settore trasporti, del 28,97% per l'elettricità e del 15,83% per il riscaldamento e il raffreddamento (Figura 1.1). In particolare, le proiezioni del piano indicano che il 20% della produzione totale lorda da FER per il settore elettricità sia prodotto dalle biomasse (Fig.1.2), il cui impiego, per il raggiungimento dell'obiettivo vincolante per l'Italia, assumerà e sta assumendo un ruolo fondamentale in tal senso, come dimostrano i dati riportati dal GSE [4], secondo i quali la produzione mondiale di energia elettrica da biomasse da 114 TWh nel 1997, ha raggiunto i 218 TWh nel 2007, con un tasso di aumento medio annuo del 6,7% (Fig.1.3).

	2005			2008			2020		
	Consumi da FER	Consumi finali lordi (CFL)	FER / Consumi	Consumi da FER	Consumi finali lordi (CFL)	FER / Consumi	Consumi da FER	Consumi finali lordi (CFL)	FER / Consumi
	[Mtep]	[Mtep]	[%]	[Mtep]	[Mtep]	[%]	[Mtep]	[Mtep]	[%]
Elettricità	4,846	29,749	16,29%	5,040	30,399	16,58%	9,112	31,448	28,97%
Calore	1,916	68,501	2,80%	3,238	58,534	5,53%	9,520	60,135	15,83%
Trasporti	0,179	42,976	0,42%	0,723	42,619	1,70%	2,530	39,630	6,38%
Trasferimenti da altri Stati	-	-	-	-	-	-	1,144	-	-
Totale	6,941	141,226	4,91%	9,001	131,553	6,84%	22,306	131,214	17,00%

Figura 1. 1: Consumi finali lordi di energia e obiettivi per le energie rinnovabili (fonte: Sintesi del PAN)

	2005					2020						
	Potenza installata FER-E	Energia				Potenza installata FER-E	Energia					
		Produzione Lorda FER-E	Percentuale su FER-E Tot. (4.846 ktep = 56.349 GWh)		Percentuale su CFL-E (29.749 ktep = 345.821 GWh)		Produzione Lorda FER-E	Percentuale su FER-E Tot. (9.112 ktep = 105.950 GWh)		Percentuale su CFL-E (31.448 ktep = 365.677 GWh)		
			MW	GWh	[ktep]			[%]	[%]	MW	GWh	[ktep]
Idroelettrica	13.890	43.762	3.763	77,66%	12,65%	15.732	42.000	3.612	39,64%	11,49%		
< 1MW	406	1.851	159	3,26%	0,54%	771	2.554	220	2,41%	0,70%		
1MW –10 MW	1.844	7.380	638	13,11%	2,14%	3.711	11.434	983	10,79%	3,13%		
> 10MW	11.537	34.521	2.969	61,26%	9,98%	11.250	28.012	2.409	26,44%	7,66%		
Geotermica	671	5.324	458	9,45%	1,54%	1.000	7.500	645	7,08%	2,05%		
Solare	34	31	3	0,06%	0,01%	8.500	11.350	976	10,71%	3,10%		
fotovoltaico	34	31	3	0,06%	0,01%	8.000	9.850	830	9,11%	2,64%		
a concentrazione	-	-	-	-	-	500	1.700	146	1,60%	0,46%		
Maree e moto ondoso	-	-	-	-	-	3	5	0,4	0,00%	0,00%		
Eolica	1.635	2.558	220	4,54%	0,74%	16.000	24.095	2.072	22,74%	6,59%		
onshore	1.635	2.558	220	4,54%	0,74%	15.000	21.600	1.858	20,39%	5,91%		
offshore	-	-	-	-	-	1.000	2.495	215	2,35%	0,68%		
Biomassa	1.990	4.674	402	8,30%	1,35%	4.650	21.000	1.806	19,82%	5,74%		
solida	1.708	3.478	289	8,17%	1,00%	3.000	11.500	888	10,85%	3,14%		
biogas	284	1.198	103	2,13%	0,36%	750	3.200	275	3,02%	0,88%		
bioliquidi	-	-	-	-	-	900	6.300	542	5,95%	1,72%		
Totale	18.220	56.349	4.846	100,00%	16,29%	45.885	105.950	9.112	100,00%	28,97%		

Figura 1. 2: Produzione lorda di energia da FER al 2020 per il settore elettricità (fonte: Sintesi del PAN)

Fonti energetiche	2000	2005	2006	2007	2008
Idroelettrica ¹	9.725	7.935	8.139	7.219	9.157
Eolica	124	515	654	888	1.069
Solare fotovoltaico	4	7	11	26	99
Solare termico	11	21	29	39	56
Geotermia	1.248	1.384	1.429	1.438	1.427
Rifiuti ²	461	1.501	1.672	1.734	1.784
Legna ed assimilati ³	2.344	3.153	3.328	3.710	3.883
Biocombustibili	95	172	155	174	567
Biogas	162	343	383	415	459
Totale	14.173	15.033	15.798	15.641	18.501
di cui non tradizionali ⁴	2.046	4.556	4.964	5.334	6.210

Figura 1. 3: Energia da rinnovabili in equivalente fossile sostituito. Anni 2000-2008 (ktep)

Le biomasse costituiscono, inoltre, la seconda fonte rinnovabile utilizzata nella produzione di energia elettrica mondiale, con una quota del 6% e, dopo l'eolico (con un tasso medio annuo di crescita del 29,6%) e il solare fotovoltaico (25,6%), è la fonte rinnovabile con il maggior sviluppo negli ultimi dieci anni (Fig.1.3), grazie alla versatilità che le caratterizza ed alla possibilità di generare energia elettrica con continuità, ovviando all'intermittenza delle fonti eoliche e solari. D'altra parte, a differenza di queste ultime fonti, le biomasse hanno costi di esercizio più elevati, dovuti alla necessità di approvvigionarle con continuità agli impianti [5], ed il loro potenziale è ancora considerevolmente sottosfruttato [4].

1.2 Definizione di biomassa nel quadro normativo italiano

Il termine biomassa riunisce una gran quantità di materiali di natura estremamente diversificata. In generale, la biomassa può essere definita come qualsiasi sostanza di matrice organica, non derivata da processi di fossilizzazione, utilizzabile ai fini energetici.

Nella normativa italiana ed in quella comunitaria sono state riportate diverse definizioni di biomassa, spesso anche contraddittorie tra loro, volte più che a fornire una definizione concreta, a separare la definizione di biomassa da quella dei rifiuti [6].

In generale, il settore delle biomasse è tradizionalmente diviso in quattro categorie: biomasse solide, biogas, rifiuti solidi urbani rinnovabili e biomasse liquide [4]. Data l'eterogeneità dei materiali, del campo di utilizzo e della provenienza, la definizione di biomassa assume un significato diverso a seconda dell'ambito di applicazione o della normativa di riferimento. Ne consegue che sia per la procedura autorizzativa di un impianto a biomasse, che per l'utilizzo di biomasse come combustibile o per la gestione di biomassa intesa come rifiuto o sottoprodotto, dovrà essere utilizzata la definizione della normativa che in quel momento si sta utilizzando.

1.2.1 Definizione di biomassa per impianti alimentati da fonti rinnovabili

Il primo approccio alla definizione di biomassa si ha con l'art. 2 del D.Lgs. 387/2003 il quale stabilisce che "... per biomassa si intende la parte biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali) e dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani".

La definizione di biomassa ai sensi del D.Lgs. 387/2003, è stata successivamente ampliata dal D.Lgs. 28/2011, il quale definisce la biomassa come "la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (comprendente sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, gli sfalci e le potature provenienti dal verde pubblico e privato, nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani."Viene, inoltre, aggiunta la definizione di "biometano" e vengono distinti i "bioliquidi" dai "biocarburanti".

1.2.2 Definizione di biomassa per impieghi come combustibili

Più dettagliata è la definizione di biomassa nel caso la si debba intendere come combustibile nella procedura di autorizzazione alle emissioni in atmosfera, ai sensi del D.Lgs. 152/2006, parte V. La definizione dei combustibili consentiti per gli impianti di combustione sono descritti all'art. 293 ed elencati in dettaglio all'allegato X. Per quanto riguarda le biomasse essi sono [7]:

- biodiesel: di cui vengono dati i valori limite delle proprietà che il combustibile deve avere in termini di viscosità, residuo carbonioso, acidità, potere calorifico;
- legna da ardere e altre biomasse combustibili: include materiali vegetali prodotti da coltivazioni dedicate; da trattamento esclusivamente meccanico di coltivazioni agricole non dedicate; da interventi selvicolturali, da manutenzione forestale e da potatura; dalla lavorazione esclusivamente meccanica di legno vergine non contaminati da inquinanti, aventi le caratteristiche previste per la commercializzazione e l'impiego; dalla lavorazione esclusivamente meccanica di prodotti agricoli; sansa di oliva disoleata; liquor nero ottenuto nelle cartiere;
- biogas: deve provenire dalla fermentazione anaerobica metanogenica di sostanze organiche, quali per esempio effluenti di allevamento, prodotti agricoli o borlande di distillazione, purché tali sostanze non costituiscano rifiuti ai sensi della parte quarta del decreto. In particolare non deve essere prodotto da discariche, fanghi, liquami e altri rifiuti a matrice organica. Il biogas derivante da rifiuti può essere utilizzato con le modalità e alle condizioni previste dalla normativa sui rifiuti. Il biogas deve essere costituito prevalentemente da metano e biossido di carbonio e con un contenuto massimo di composti solforati, espressi come solfuro di idrogeno, non superiori allo 0,1% v/v;
- gas di sintesi.

Le modalità con cui tali combustibili sono prodotti variano in funzione delle caratteristiche delle biomasse utilizzate, e, a seconda dei principi applicati per la conversione energetica (Fig.1.4) (fisici, termochimici o biochimici) e per le potenze convenientemente realizzabili, si distinguono diverse filiere energetiche: filiera dei combustibili solidi, filiera dei biocarburanti, filiera del biogas.

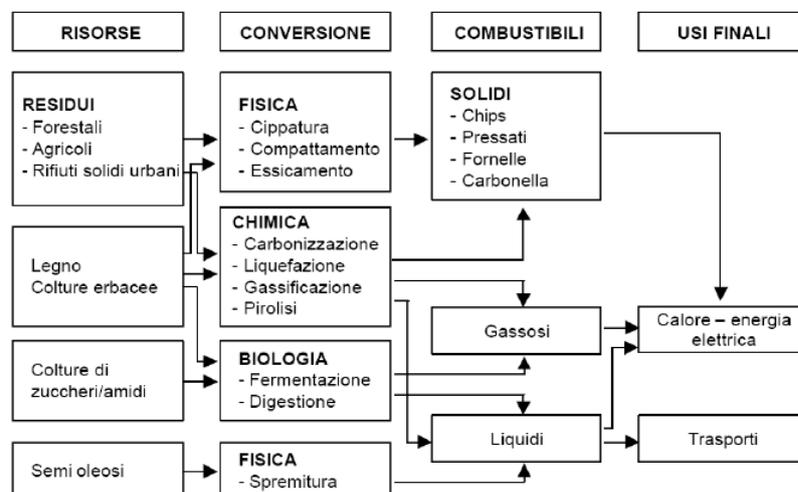


Figura 1.4: Uso energetico delle biomasse [8]

La filiera dei combustibili solidi, ad esempio, impiega come materia prima la biomassa lignocellulosica: legna e tutti i suoi derivati (segatura, trucioli, ecc.), sottoprodotti colturali di tipo lignocellulosico (paglia di cereali, residui di potatura della vite e dei fruttiferi, ecc.) e alcuni scarti di lavorazione (gusci, ecc.). Da questi, mediante processi fisici di cippatura, compattamento, essiccamento, si ottengono combustibili solidi quali pellet, trinciato, cippato, legna in ciocchi, mentre, mediante l'applicazione di processi termochimici, basati sull'azione del calore che favorisce le reazioni chimiche necessarie a trasformare la materia in energia, si riescono ad ottenere combustibili gassosi, da impiegare per il recupero dell'energia termica o elettrica. Quest'ultima tipologia di processo è applicabile soprattutto a residui con rapporto C/N superiore a 30 e contenuto di umidità non superiore al 30%.

Nel caso si abbia a che fare con biomasse in cui il rapporto C/N sia inferiore a 30 e l'umidità alla raccolta superiore al 30%, i processi biochimici sono i più idonei e permettono di ricavare energia per reazione chimica dovuta al contributo di enzimi, funghi e micro-organismi che si formano nella biomassa sotto particolari condizioni [9]. I principali prodotti ottenibili con questi sistemi sono: il biogas, una miscela di gas costituita principalmente da metano (50-70%) e anidride carbonica, che può essere impiegato per il riscaldamento o per far funzionare alcuni particolari impianti destinati alla produzione di energia elettrica (Filiera del biogas); il bioetanolo, carburante di grande interesse perché è pulito ed economico, può essere usato per alimentare il motore delle automobili (Filiera dei biocarburanti), ed è ottenuto dalla fermentazione degli zuccheri ricavati dalla barbabietola o dalla canna da zucchero. Risultano idonei alla conversione biochimica le colture dedicate, alcuni sottoprodotti colturali (foglie e steli di barbabietola, patata, ecc.), i reflui zootecnici, alcuni scarti di lavorazione agro-industriali, nonché alcune tipologie di reflui urbani ed industriali.

Nel presente lavoro sperimentale, l'attenzione è stata rivolta principalmente allo studio di processi di digestione anaerobica applicati ad alcune tipologie di biomasse provenienti dal comparto agro-zootecnico ed alla messa a punto di un processo di pre-trattamento che favorisca la rese di produzione del biogas.

La disponibilità di biomasse prodotta dalla filiera agro-alimentare e zootecnica italiana, infatti, se correttamente sfruttata, potrebbe soddisfare sia gli impegni internazionali assunti dall'Italia nell'ambito del Protocollo di Kyoto per la riduzione delle emissioni di gas serra, sia la necessità di svincolare il mercato dell'energia dall'uso di combustibili fossili. In tale ottica, nel corso degli ultimi 10 anni, la digestione anaerobica si è diffusa in molti Paesi europei, tra i quali anche l'Italia, poiché, oltre a recuperare energia rinnovabile, sotto forma di biogas [10], che, in quanto prodotto dalla trasformazione biologica di prodotti vegetali e rifiuti organici,

appartiene al novero delle fonti energetiche rinnovabili, consente di ridurre le emissioni di gas serra, tra i quali il metano, e di valorizzare materiale organico di scarto che andrebbe altrimenti perso nelle discariche, controllate e non, o distribuita sui suoli (reflui zootecnici) e che rappresentano delle voci di costo non indifferenti per i settori da cui sono generati, nel momento in cui tale materiale deve essere smaltito.

In Fig.1.5 si riportano le fasi principali della filiera biogas, con indicazione delle principali tipologie di biomasse impiegate e dei prodotti generati, e nel seguito verranno presentate le caratteristiche chimico-fisiche proprie di ciascuna tipologia di matrice, in funzione del comparto da cui è generata, in quanto, per poter massimizzare le rese della miscela gassosa ottenibile, diventa fondamentale la conoscenza quanto più approfondita delle caratteristiche dei substrati impiegabili, al fine di sfruttarne i punti di forza e correggerne le criticità, ad esempio con pre-trattamenti ad hoc.

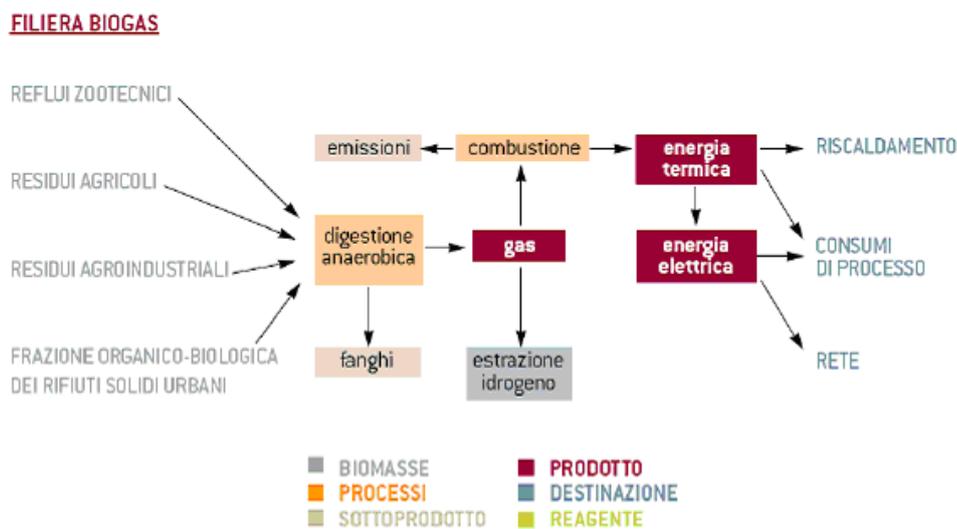


Figura 1.5: Schematizzazione delle principali fasi della filiera biogas

1.3 Rese di biogas e caratteristiche chimico-fisiche delle biomasse

Il rendimento in biogas, in ogni modo, è molto variabile e dipende dalla biodegradabilità del substrato trattato, pertanto, per valutare le opportunità di sfruttamento del contenuto energetico delle biomasse attraverso la digestione anaerobica, è utile cercare di caratterizzare le matrici utilizzabili per la produzione del combustibile gassoso, considerando alcuni criteri che possono fare optare per una matrice rispetto ad un'altra:

- reperibilità e localizzazione geografica dell'impianto;
- quantità prodotta annualmente;
- valore economico della matrice;
- resa potenziale di biogas;

- lavorabilità e facilità di gestione della matrice (necessità di pre-trattamenti, potenziali produzioni di composti tossici o schiume in fase di digestione).

Inoltre, le caratteristiche del substrato in ingresso al reattore anaerobico devono essere tali da risultare quanto più possibile idonee al trattamento biologico, ovvero:

- umidità maggiore del 50% [11]: un alto contenuto di solidi totali cambia drammaticamente la fluidodinamica dei substrati, causando, spesso, un mal funzionamento del processo a causa di una cattiva miscelazione, con sedimentazione dei solidi e formazione di strati di inerti. La concentrazione dei solidi totali, di norma, in un CSTR, che è la tipologia impiantistica più impiegata, deve essere compresa tra 6-10% [12, 13];
- rapporto di carbonio ed azoto compreso tra 20 e 30 [11]: il carbonio rappresenta approssimativamente il 50% di tutta la sostanza organica presente nella biomassa in termini di contenuto di solidi volatili, che rappresentano la quantità di sostanza organica potenzialmente trasformabile in biogas. Perché ciò avvenga, d'altro canto, è fondamentale la presenza di elementi quali azoto e fosforo, funzione del carico organico presente, necessario per il corretto svolgimento dei processi biologici. Il rapporto ottimale tra carbonio e azoto per la digestione anaerobica deve essere inferiore a 30 [14,15], in particolare, alcuni studi indicano come rapporto C:N:P ottimale per la degradazione anaerobica quello pari a 100:5:1 [13]; o, in termini di COD, un rapporto COD/N= 400/7 [16]; un contenuto di azoto insufficiente rispetto al carbonio ($C/N > 30$) rallenterebbe, infatti, il tasso di crescita microbica e, quindi, tutte le reazioni di trasformazione del substrato in biogas [12];
- pH compreso tra 6.4 e 8.2: tale parametro è un indice di stabilità del processo. L'azione microbica può alterare il pH dell'influenta, per cui spesso è utile neutralizzare il refluo. Componenti come CO_2 e acidi grassi volatili (VFA) possono abbassare il pH, mentre cationi, come ioni ammonio o sodio, possono aumentare l'alcalinità [17]. In generale, valori di pH più bassi di 6.3 o più alti di 7.8 rallentano la fase di metanogenesi;
- distribuzione di macromolecole organiche come proteine, grassi e carboidrati: la loro degradazione induce la formazione di acidi grassi volatili, il principale substrato per i batteri responsabili delle ultime due fasi della digestione anaerobica, tuttavia, un elevato contenuto di grassi rischia di provocare un considerevole aumento dei VFA, così come un'elevata presenza di proteine provoca una consistente formazione di ione ammonio (NH_4^+) [13], con ripercussioni sul pH interno del reattore;
- basso rapporto tra lignina e cellulosa, assenza di componenti antibiotiche, assenza di composti inibenti: la lignina non essendo un nutrimento per i batteri risulta non digeribile

dall'impianto[18] e, quindi, inibisce l'attività batterica, così come inibente risulta l'effetto dei fenoli, noti per essere biorefrattari, e degli antibiotici, particolarmente nel caso si tratti di reflui zootecnici [19].

Quanto fin qui riportato rappresenta, dunque, la condizione ottimale perché una biomassa possa essere ritenuta un substrato perfettamente idoneo per il trattamento anaerobico, tuttavia, ogni tipologia di biomassa presenta caratteristiche tali per cui un loro impiego deve essere attentamente ponderato.

1.4 Biomasse dal comparto agro-zootecnico

La schematizzazione della filiera del biogas riportata in Fig.1.5, ha sinteticamente messo in mostra le principali tipologie di substrati, che, sottoposte a processi di conversione biochimica (digestione anaerobica), consentono di produrre biogas. In particolare, sono annoverati tra le biomasse utili a tale scopo: i reflui zootecnici, i residui agricoli, i residui agro-industriali e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani. Come è evidente da quanto riportato e come si evince da una stima fatta, nel 2008, da ITABIA [20], all'agricoltura ed all'agro-industria è attribuibile la maggiore disponibilità potenziale di biomasse residuali in Italia (più del 50% del totale) (Fig.1.6). Il settore zootecnico da solo produce, all'anno, circa 100 milioni di tonnellate di deiezioni liquide e circa 11 milioni di tonnellate di deiezioni solide, seguito dall'industria olearia, che, soprattutto nelle regioni meridionali, dove si concentra circa il 90% della produzione olivicola nazionale, genera quantitativi di sansa pari a poco più di 1.5 milioni di tonnellate [21], dal settore della macellazione con circa 400 milioni di quintali all'anno di scarti "digeribili" e dai residui colturali, con un volume annuo di circa 100 milioni di quintali [22].

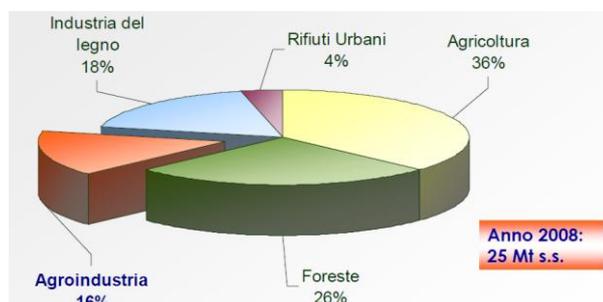


Figura 1.6:Disponibilità potenziale* di biomasse residuali in Italia[20]

Come detto, ciascuna materia prima presenta notevoli differenze in termini di composizione, omogeneità, fluidodinamica e biodegradabilità [13], di cui bisogna tener conto nella fase di scelta delle matrici di input ai reattori.

1.4.1 Reflui zootecnici

I reflui zootecnici presentano una composizione estremamente variabile, non solo in funzione della specie animale che li origina (bovina, suina, avicola), ma anche in funzione delle modalità di allevamento e di gestione del refluo nel suo complesso (Tab.1.1).

Specie in allevamento vegetali	Contenuto di s.s. (% su t.q.)	Solidi volatili (% s.s.)	TKN (kg/t _{iq})	P totale (kg/t _{iq})	K totale (kg/t _{iq})	Cu (mg/kg _{ss})	Zn (mg/kg _{ss})
Bovini da latte	10-16	75-85	3.9-6.3	1.0-1.6	3.5-5.2	40-70	150-750
Bovini da carne	7-10	75-85	3.2-4.5	1.0-1.5	2.4-3.9	40-70	150-750
Vitello carne bianca	0.6-2.9	60-75	1.3-3.1	0.1-1.8	0.4-1.7	30-60	600-1100
Suini	1.5-6.0	65-80	1.5-5.0	0.5-2.0	1.0-3.1	250-800	600-1000
Ovaiole	19-25	70-75	10.0-15.0	4.0-5.0	3.0-7.5	40-130	390-490

Tabella 1. 1:Caratteristiche chimiche dei liquami prodotti da diverse specie zootecniche [18]

Le deiezioni zootecniche, da un punto di vista fisico/gestionale, possono trovarsi sia in forma palabile (letami) che pompabile (liquami) in funzione del contenuto di sostanza secca (Fig. 1.7).



Figura 1.7:Classificazione delle deiezioni zootecniche in relazione al contenuto di sostanza secca [18]

In generale, sono i liquami a presentare una composizione chimico-fisica mediamente più adatta per i processi di digestione anaerobica più diffusi, mentre i letami, in virtù del loro elevato contenuto in sostanza secca (Tab.1.2), devono essere necessariamente utilizzati in processi di co-digestione, miscelati con altre matrici più liquide [18].

Tipo di materiale	Sostanza secca (%)		Solidi volatili (% s.s.)		Azoto (% s.s.)	
	da	a	da	a	da	a
Letame bovino	11	25	65	85	1.2	2.8
Letame suino	20	28	75	90	1.8	2.0
Letame avicolo*	60	80	75	85	4.3	6.7
Pollina preessiccata	40	80	60	70	3.4	6.4
Letame ovino	22	40	70	75	6	11

*Lettiera esausta di polli e faraone da carne

Tabella 1.2: Contenuto di sostanza secca e percentuale di sostanza organica di alcuni dei più comuni letami [18]

Tra i reflui animali, i liquami e letami bovini, i liquami suini e le deiezioni avicole, sono quelli maggiormente impiegati, mentre non si tiene conto dei reflui ovicaprini a causa

dell'elevato contenuto di sali, che potrebbe indurre problemi di concentrazione di cloruro di sodio, e dei reflui prodotti da altri animali domestici, che non sono quantitativamente tale da poter acquisire significatività su scala nazionale [23].

I liquami suini sono caratterizzati da un contenuto di sostanza secca che varia dell'1 al 6% e una concentrazione di sostanza organica o solidi volatili estremamente variabile. Questa grande variabilità è imputabile alle differenti metodologie di allevamento comunemente presenti sul territorio (più diluito se la stabulazione è su grigliato con rimozione delle deiezioni tramite lavaggio delle fosse sottogriglia, con diluizione limitata se la rimozione delle deiezioni avviene tramite raschiamento meccanico delle fosse) [23]. Nel liquame suino la gran parte dell'azoto è presente già in forma minerale.

Il liquame bovino ha un contenuto di sostanza secca tra l'8 e il 15%, dovuto alla differente gestione degli allevamenti (aggiunta di paglia o altre lettiere). L'effetto di diluizione è minimo rispetto a quello che si ha con le deiezioni suine, anche perché, normalmente, le zone calpestate dal bestiame sono pulite e lavate con basse quantità d'acqua. Il letame ha un contenuto di sostanza secca più elevato rispetto ai liquami, tra il 15 e il 35%, a seconda del tipo di allevamento e della gestione attuata [23]. Esso è costituito da composti altamente polimerizzati a lenta degradabilità, che lo rendono il concime organico per eccellenza, e da alte percentuali di azoto organico residuale (stimabile intorno al 70%) e basse di azoto minerale (circa il 10%).

Tra le varie deiezioni avicole, la pollina di galline ovaiole è quella che più si presta alla digestione anaerobica, perché l'allevamento in gabbie non prevede l'uso di lettiera. Le deiezioni asportate fresche presentano un contenuto in solidi totali del 18-20% [24], basso contenuto di azoto organico residuale (intorno al 10%) ed alto contenuto di azoto inorganico (circa il 70%) [23], il quale, in presenza di acqua, si trasforma in ammoniaca, che può inibire il processo di digestione anaerobica e dare luogo a forti emissioni nella fase di stoccaggio del digestato. Ulteriori problemi che si possono riscontrare sono relativi alla presenza di metalli, come ad esempio il rame utilizzato come promotore della crescita, di ormoni e antibiotici somministrati agli animali. Inoltre, frequentemente, la pollina contiene inerti che possono provocare problemi di sedimentazione e, quindi, disfunzioni operative non trascurabili.

Per i comparti suinicolo e bovino la digestione anaerobica rappresenta un vantaggio sia dal punto di vista agronomico-ambientale (deodorizzazione, eliminazione della fitotossicità, abbattimento dei patogeni, corretto utilizzo agronomico dei liquami) sia sotto il profilo energetico (auto-provvigionamento di energia elettrica e termica per la gestione aziendale). Problemi diversi si hanno nel comparto avicolo, nel quale ormai la pressoché totalità delle

deiezioni è sotto forma palabile, mentre per il processo anaerobico occorre disporre di biomasse con non più del 15-16% di sostanza secca, oltre a presentare elevate concentrazioni di azoto che comporterebbero la necessità di ricorrere a successivi impianti di trattamento del digestato economicamente non sostenibili [25].

Le rese energetiche degli effluenti zootecnici (Fig.1.8), in ogni caso, non sono particolarmente elevate, per cui è utile integrarli, eventualmente, con altri substrati (scarti vegetali e sottoprodotti animali) che ne aumentino la resa in biogas, ed avere delle accortezze in fase di alimentazione del reattore.

In particolare, per i liquami suini e bovini, caratterizzati da un contenuto di sostanza secca e di sostanza organica alquanto variabile in funzione delle differenti tipologie di allevamento, è opportuno operare affinché arrivino in DA deiezioni fresche, con un tenore di sostanza secca almeno pari, rispettivamente, al 3-4% e 7-8% e non sottoposte a stoccaggi intermedi; i processi di digestione anaerobica, infatti, sono già attivi nei liquami appena escreti e la loro permanenza nei ricoveri prima di essere avviati all'impianto di digestione anaerobica può portare a perdite del potenziale metanigeno che possono arrivare anche al 50-60% [26].

Materiale	Contenuto s.s. (%)	Sostanza organica (% s.s.)	Resa di biogas (m³/t s.organica)
Liquame bovino	6 - 11	68 - 85	200 - 260
Letame bovino	11 - 25	65 - 85	200 - 300
Liquame suino	2,5 - 9,7	60 - 85	260 - 450
Letame suino	20 - 25	75 - 90	450
Liquame avicolo	10 - 29	75 - 77	200 - 400
Letame avicolo	32,0 - 32,5	70 - 80	400

Figura 1.8: Rese delle biomasse provenienti da reflui zootecnici

Il vantaggio di operare con tali biomasse, d'altra parte, consiste nel fatto che esercitano un forte potere tampone e contengono tutti i microelementi necessari ad un buon sviluppo della flora microbica [27]; che non contengono frazioni inerte non desiderate; che sono caratterizzate da produzione regolare e continuativa [28], e dal fatto che il loro valore economico è notevolmente basso, per cui non vi è competizione con altre fette di mercato.

Le disponibilità annue di deiezioni bovine-bufaline, suine ed avicole possono essere stimate in funzione della consistenza degli allevamenti e del peso vivo medio per capo allevato. In particolare, gli indici di produzione dei reflui zootecnici, riportati in Fig. 1.9, possono essere ricavati da uno studio prodotto dall'ISTAT nel 2006 [29], in cui a ciascuna specie allevata, suddivisa in diverse categorie, è attribuito un peso vivo medio ed un coefficiente specifico, variabile sia per tipologia di animale allevato che per categoria.

ANIMAL SPECIES AND CATEGORY	Liquid manure	Solid manure	Animal average weights
	<i>l/100 kg l.w.*day</i>	<i>kg d.m./100 kg l.w.*day</i>	<i>[kg]</i>
CATTLE (buffaloes included)			
Dairy cattle	8.2	1,10	650
Other cattle			399
LESS THAN 1 YEAR			
Calf	5.0	0.50	125
Other	5.6	0.82	270
1 - 2 YEARS	6.8	0.82	400
MORE THAN 2 YEARS	8.2	1.05	650
Buffaloes			
Dairy buffaloes	8.2	1.05	650
Other buffaloes	5.6	0.74	300
SWINE (all categories included)			
SOW	12.5	0.53	160
Less than 20 kg	2.5	0.73	15
Other			
20 - 50 kg	7.0	0.35	50
Fattening	11.0	0.44	100
Boar	8.0	0.53	160
OVINE ANIMAL			
Sheep	4.0	0.44	50
Other	1.2	0.13	15
CAPRINE ANIMAL			
	3.5	0.38	43
EQUINE ANIMAL			
	13	1.18	528
POULTRY			
Broilers	4	1.08	1.0
Laying hens	6	1.50	2.0
Other poultry	3	0.59	3.9
RABBIT			
	7.5	1.50	1.6

Figura 1.9: Quantità di deiezioni solide e liquide generate per unità di peso vivo e per specie e categoria animale [29]

1.4.2 Biomasse agroindustriali

La classe delle matrici agroindustriali comprende tutti quei prodotti, sottoprodotti e scarti che derivano dalle attività agricole e dai processi industriali che trattano materiali organici da esse derivate; durante tali lavorazioni si producono, infatti, residui che, spesso, possono essere avviati alla digestione anaerobica. In particolare, si possono distinguere tre gruppi principali a seconda delle caratteristiche o dell'origine della matrice [23]:

- Colture dedicate e Residui colturali;
- Sottoprodotti agroindustriali;
- Sottoprodotti di origine animale.

1.4.2.1 Colture dedicate e Residui colturali

Nella categoria delle colture dedicate si possono comprendere tutte le coltivazioni che sono prodotte allo scopo specifico di ottenere una biomassa utilizzabile per la digestione

anaerobica, quindi, caratterizzata da bassi contenuti di lignina ed alti contenuti in amido, proteine e grassi che danno luogo a produzioni unitarie di biogas maggiori [23].

Nel centro-nord Italia le colture maggiormente utilizzabili allo scopo sono mais ceroso, sorgo zuccherino, triticale, segale e loiessa insilati in primo raccolto o in combinazione fra loro con la produzione di una coltura autunno-vernina, seguita da un secondo raccolto; mentre, nel centro-sud, dove le possibilità irrigue sono inferiori, le colture che meglio si prestano sono i cereali a ciclo autunno-vernino (grano, orzo, triticale) oppure le colture a ciclo primaverile-estivo, con basse esigenze idriche (girasole e sorgo zuccherino) [28]. Tali colture hanno dimostrato di possedere un buon potenziale di produzione di biogas, soprattutto come co-substrato, in quanto permettono di ottimizzare la produzione di biogas e di operare un riciclo dei nutrienti. Il valore economico di questo tipo di matrice è elevato in quanto il loro impiego principale è ancora legato all'industria alimentare ed al settore zootecnico, quindi reperire colture dedicate a prezzi economicamente vantaggiosi potrebbe essere difficoltoso.

Oltre che dalle colture dedicate, una grande quantità di scarto vegetale idoneo come substrato per reattori anaerobici, è generata dalle lavorazioni e produzioni agricole: si tratta di residui provenienti dai raccolti agricoli quali foraggi, frutta e vegetali di scarsa qualità, percolati da silos e paglia che possono essere addizionati come co-substrati alle deiezioni animali o da colture erbacee e/o arboree; in questo caso le parti da sfruttare sono quelle non edibili o trasformabili. Spesso si riutilizzano derrate alterate dalla presenza di micotossine, tossiche per uomini e animali e pertanto non destinabili ad alcun uso diretto. In questo caso, il processo di digestione anaerobica permetterebbe di trarre energia e di igienizzare al contempo dei prodotti altrimenti inutilizzabili.

Considerando i residui colturali propriamente detti, le rese sono inferiori rispetto alle colture dedicate; le parti di scarto contengono, in genere, più lignina e più cellulosa che, essendo meno degradabili, portano a produzioni di biogas inferiori. Tuttavia, la reperibilità di queste matrici può essere maggiore poiché, trattandosi di scarti, la competizione con altre colture è meno evidente, anche se la disponibilità di biomasse residue, sia erbacee sia arboree, è fortemente influenzata dalle tecniche agronomiche adottate nelle diverse aree italiane che possono essere anche notevolmente differenti [23]. Nella tabella 1.3 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche e le rese in biogas di alcune tipologie di residui agricoli.

<i>Prodotti/sottoprodotti vegetali</i>	<i>Solidi volatili</i> (kg/t)	<i>Biogas</i> (m ³ /kg _{sv})	<i>CH₄</i> (%)
Insilato di sorgo zuccherino	282	0.60	53
Insilato di erba	248	0.56	52
Insilato di grano	289	0.60	53
Insilato di mais	310	0.60	53

Tabella 1.3: Rese medie e caratteristiche chimiche medie dei principali substrati agricoli avviabili a digestione anaerobica [28]

La problematica più critica nell'ambito dei residui agricoli è la loro raccolta organizzata, che non appare proponibile in aziende di piccole dimensioni perché il basso valore del prodotto non giustifica il costo d'acquisto delle macchine. Inoltre, una buona parte di tali residui è ancora prevalentemente destinata ad usi zootecnici, una quota marginale viene interrata, in quanto fonte di sostanza organica per il suolo agrario, mentre la parte rimanente è frequentemente distrutta in campo, a mezzo fuoco, con l'effetto di sterilizzare la parte superficiale del terreno e lasciare comunque sul terreno la cenere che, però, viene in buona parte dispersa dagli agenti meteorici.

In relazione ad una loro destinazione per scopi energetici, l'impiego di tali tipologie di biomassa, in opportune miscele, può favorire la standardizzazione delle caratteristiche delle matrici in ingresso al reattore nei processi di co-digestione, con aumento delle rese in biogas per unità di volume di reattore; inoltre, sono colture diffuse e/o di facile inserimento e adottabilità nell'azienda agraria, vi è la possibilità di reperirle in ambiti territoriali limitrofi, con relativa facilità di stoccaggio ed il digestato può essere facilmente impiegato quando i suoli da cui derivano le colture dedicate fanno parte dell'impresa bioenergetica. D'altro canto, però, le notevoli fluttuazioni del mercato delle materie prime, la necessità di pretrattamenti e di attrezzature adatte allo scopo, la possibile formazione di croste flottanti e l'aumento del digestato da gestire e, quindi, del carico di azoto da smaltire per unità di superficie, rappresentano delle problematiche di cui tener conto nella scelta di tali residui [18].

1.4.2.2 Sottoprodotti agroindustriali

L'agroindustria è un settore estremamente vario nel quale si producono moltissimi scarti e reflui organici di diversa natura che possono essere destinati alla digestione anaerobica [18]. Tra le principali fonti possono essere annoverate l'industria di lavorazione dei prodotti ortofrutticoli (bucce, semi, noccioli) e degli agrumi (pastazzo), l'industria olearia (sansa umida ed esausta, acque di vegetazione), l'industria vinicola e della distillazione (uva, raspi,

vinacce), l'industria lattiero-casearia (siero, scotta, acque di lavaggio), l'industria di lavorazione delle carni.

1.4.2.2.1 Residui Ortofrutticoli

La quantità degli scarti dell'orto-frutta è funzione della specie vegetale considerata, dell'andamento climatico nella zona di provenienza della materia prima, delle modalità di trasporto. In termini quantitativi, gli scarti nel complesso possono rappresentare dal 2 al 68% del peso della materia prima manipolata (Tabb.1.4 e 1.5): la trasformazione del pomodoro, produce scarti dal 2.5 al 3.7% della materia prima lavorata e sono costituiti, oltre che dalle buccette, anche dalle bacche verdi e/o marce da selezione ottica e da scarti di strigliatura degli effluenti idrici in ingresso all'impianto di depurazione aziendale; nella trasformazione del mais dolce, oltre il 65% esce come sottoprodotto della materia prima in ingresso (rappresentata dalle pannocchie, il resto della pianta resta in campo), solitamente destinato all'alimentazione animale; sulla percentuale totale di scarto della lavorazione della patata, realizzata in stabilimenti ad hoc, hanno un'elevata incidenza le bucce e gli strati sottostanti (circa il 13-14% del peso della materia prima), a cui si aggiungono gli scarti selezionati in ingresso alla linea di lavorazione e le puree di scarto della cottura; mentre, per quanto riguarda la trasformazione della frutta, gli scarti derivano principalmente dalla pelatura, detorsolatura e dalla passatrice, quando si producono puree e succhi di frutta, e oscillano dal 2,5% al 6% del peso della materia prima lavorata [30], mentre aumentano se la lavorazione riguarda gli agrumi e l'uva.

<i>Materia prima</i>	<i>Scarti vegetali (% materia prima)</i>
<i>Vegetali al consumo fresco</i>	
Ortaggi	20-36
Ortaggi a surgelati	10
Ortaggi a consumo fresco	2
Frutta	2.3

Tabella 1.4: Rese di alcuni scarti vegetali in funzione della materia prima (vegetali al consumo) [31]

<i>Materia prima</i>	<i>Scarti vegetali (% materia prima)</i>
<i>Vegetali trasformati</i>	
Pomodoro	2.5-3.7
Piselli	8.7-9.8
Mais dolce	65-68
Patate	22-23
Frutta	2.5-6.1
Agrumi	35-40
Uva	20
Olive (sansa vergine)	45

Tabella 1.5: Rese di alcuni scarti vegetali in funzione della materia prima (vegetali trasformati) [31]

Gli scarti vegetali sono, in genere, di ottima qualità ai fini del loro recupero come fonte di energia (Tab.1.6), essendo caratterizzati da un elevato contenuto di sostanza organica e da un modesto tenore di azoto.

Substrati	<i>Sostanza secca (%)</i>		<i>Solidi volatili (% s.s.)</i>		<i>Azoto (% s.s.)</i>		<i>Resa in biogas (m³/t di s.v.)</i>		<i>CH₄ in biogas (%)</i>		<i>CH₄ (m³/t di t.q.)</i>	
	da	a	da	a	da	a	da	a	da	a	da	a
Sottoprodotti agroindustriali	3.5	90	70	97	0.5	13	300	600	50	60	5	242
Residui della lavorazione dei succhi di frutta	25	45	90	95	1	1.2	500	600	55	60	62	154
Scarti lavorazione ortofrutta	5	20	80	90	3	5	350	500	50	60	7	54
Melasso	80	90	85	90	1.3	1.7	300	450	50	55	102	200
Residui della lavorazione delle patate	6	7	85	95	5	13	500	600	50	53	13	21
Bucchette di pomodoro	27	35	96	97	3.1	3.2	300	400	50	55	39	75
Residuo della distillazione dei cereali	6	8	83	88	6	10	400	500	50	55	10	19
Trebbie di birra	20	25	70	80	4	5	300	400	50	55	21	44
Siero	4	7	80	92	0.7	1.0	330	400	50	55	5	14
Polpa di cellulosa	12	14	89	91	5	13	450	550	50	55	24	39
Paglia	85	90	85	89	0.5	1.0	450	550	53	55	172	242
Acque di vegetazione	3.5	3.9	70	75	4	5	400	500	50	55	5	8

Tabella 1.6: Rese delle biomasse provenienti da agro-industria [18]

Di contro, occorre tenere in considerazione due aspetti fondamentali: la stagionalità, spesso molto marcata, ed il tenore di umidità, spesso elevato e variabile nel tempo, che ne rende difficile una loro eventuale conservazione per lunghi periodi. Tutti i flussi, inoltre, mostrano la tendenza ad acidificare velocemente, come risulta dai bassi valori di pH riscontrati (Tab. 1.7)[27].

<i>Caratteristiche indicative</i>	<i>Scarti di mais dolce</i>		<i>Scarti di patate</i>		<i>Scarti di frutta</i>		<i>Scarti di pomodoro</i>	
	Valore medio	Range	Valore medio	Range	Valore medio	Range	Valore medio	Range
pH	3.9	3.5-4.3	4.5	3.5-6.2	3.6	3.4-3.7	4.5	3.9-5.1
Sostanza secca-ST (%)	17.2	15.9-18.5	22.3	16.6-30.3	13.1	9.7-18.5	22.4	12-32.7
Sostanza organica-SV (%ST)	96.5	96-97	95.8	91.1-97.2	94.5	92-95.7	84.5	72.4-96.6
Azoto organico totale-TKN (%ST)	2.0	1.8-2.2	1.6	1.2-2.4	1.8	1.4-2.2	2.9	2.6-3.2

Tabella 1.7: Caratteristiche chimico-fisiche degli scarti di mais dolce, patate, frutta e pomodoro [28, 32]

La forma di recupero più diffusa per gli scarti provenienti dai prodotti orticoli, soprattutto quelli più pregiati, quali buccette di pomodoro e scarti di mais dolce, è l'alimentazione del bestiame.

Quando la qualità non è idonea per l'alimentazione animale, ad esempio per la presenza di terra, gli scarti vengono destinati all'utilizzo agronomico sui terreni da cui provengono le materie prime, secondo i principi della buona pratica agricola. La destinazione prevalente della produzione di scarti della frutta, invece, è la distillazione [27].

1.4.2.2.2 Residui dalla lavorazione degli agrumi

Gli agrumi hanno una porzione edibile molto ridotta rispetto ad altri tipi di frutti, cosicché la produzione di derivati è accompagnata dalla formazione di grandi quantità di scarti di lavorazione solidi e liquidi (polpe, scorze, semi, oli essenziali, acque di centrifuga) che pongono alle aziende seri problemi di stoccaggio e smaltimento. Tutti i processi di trasformazione utilizzati nell'industria agrumaria danno origine a tre prodotti principali: succo (35-45% per unità di prodotto trasformato) e olio essenziale (0,2-0,5%), che costituiscono i prodotti principalmente vendibili, e pastazzo (55-65%), considerato sottoprodotto a basso valore o scarto di lavorazione [33]. Questo ultimo è costituito principalmente da:

- acqua (mediamente 75-85% in peso);
- mono e disaccaridi (glucosio, fruttosio e saccarosio), per un 6-8%;
- polisaccaridi (pectine, cellulosa ed emicellulosa) pari a circa 1.5-3%;
- acidi organici (citrico, isocitrico e malico) per un contenuto di 0.5-1.5%;
- amminoacidi, vitamine, pigmenti, enzimi e sali minerali [34].

La composizione del pastazzo è direttamente legata alla composizione chimica degli agrumi, influenzata a sua volta da diversi fattori, come condizioni di crescita, grado di maturazione, cultivar e clima [35]. In tabella 1.8 sono riportate le principali caratteristiche chimiche del

pastazzo originato dalla trasformazione di tre diverse tipologie di agrumi: arancio, limone e mandarino.

Parametro	Pastazzo d'arancio	Pastazzo di limone	Pastazzo di mandarino
C organico (% s.s.)	45.4	45.8	45.6
N totale (% s.s.)	1.2	1.4	1.1
Rapporto C/N	38.5	34.5	41.4
P (% s.s.)	0.13	0.14	0.13
K (% s.s.)	0.91	0.96	0.84
Ca (% s.s.)	0.77	0.79	0.81
Mg (% s.s.)	0.09	0.10	0.09
Na (% s.s.)	0.13	0.16	0.11
Cu (mg/kg)	9.3	8.5	8.0
Fe (mg/kg)	80.0	95.8	120.0
Zn (mg/kg)	8.4	8.8	7.0
Mn (mg/kg)	5.6	6.2	6.0
pH (sul t.q.)	3.70	3.40	3.72
Umidità (% sul t.q.)	83.6	85.6	86.8

Tabella 1.8: Principali caratteristiche chimico-fisiche del pastazzo d'agrumi [34]

Il recente interesse per tale residuo, viste le caratteristiche chimico-fisiche che lo contraddistinguono, deriva dalla possibilità di estrarre da esso una notevole varietà di composti ad alto impatto chimico-farmaceutico, come pectine, utilizzate nell'industria alimentare, o fibre alimentari e flavonoidi, utilizzati nelle industrie farmaceutiche e cosmetiche [33]. Esso è utilizzabile anche per fini agronomici, come ammendante o come base per la produzione di compost e per la produzione di biogas; ne è stato inoltre proposto l'utilizzo come combustibile o come matrice organica per la produzione di bioetanolo. Tali utilizzi dipendono da numerosi fattori che possono determinare destinazioni ottimali diverse da caso a caso e anche da anno ad anno. Uno dei fattori che condiziona l'impiego di tale matrice è sicuramente la stagionalità della campagna di trasformazione degli agrumi, che interessa solo alcuni mesi dell'anno (Figura 1.10).

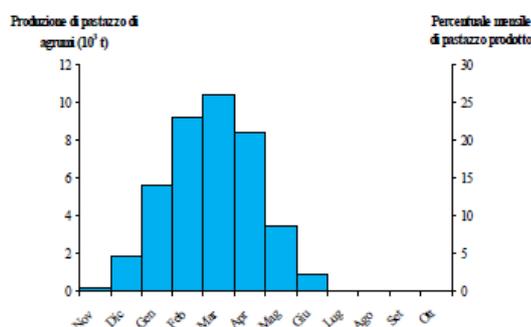


Figura 1.10: Andamento annuale della campagna di trasformazione degli agrumi [33]

L'utilizzo degli scarti agrumari, come biomassa da utilizzare nel processo di digestione anaerobica, è una pratica relativamente recente che vede le sue prime esperienze, in via sperimentale, in Australia intorno ai primi anni '80. Il processo di digestione anaerobica del

pastazzo d'agrumi è condizionato in particolar modo dalla composizione chimica del substrato da digerire, ricco dei cosiddetti oli essenziali contenuti nelle sacche oleifere del flavedo, tra cui in particolare il d-limonene, di cui è particolarmente ricca la scorza degli agrumi e a cui conferisce il tipico aroma. La presenza di oli essenziali ed in particolare del d-limonene nelle scorze da digerire, oltre certe quantità, rende impossibile la digestione anaerobica delle stesse, a causa della tossicità indotta da tale elemento sulle popolazioni batteriche deputate allo sviluppo dei processi di fermentazione. Pertanto, risulta assolutamente indispensabile, per lo svolgimento del processo, ridurre al minimo il contenuto di oli essenziali, eliminando il liquido di pressatura delle scorze prima di avviarle al reattore di digestione anaerobica [36].

1.4.2.2.3 Reflui oleari

Nella filiera olivicolo-olearia possono essere individuate due grandi tipologie di sottoprodotti: i residui di campo, costituiti da olive non raccolte, residui di potatura e di raccolta delle olive (legna, frasca, foglie), e residui di estrazione olearia: sansa vergine (più o meno umida a seconda delle tecnologie estrattive), sansa esausta e acque di vegetazione. Ai fini di un impiego per il trattamento in digestione anaerobica, l'interesse è rivolto soprattutto alla seconda tipologia di residui.

Le caratteristiche chimico-fisiche delle acque di vegetazione e delle sanses variano sostanzialmente in relazione al metodo di estrazione adottato. Le acque di vegetazione sono principalmente formate dall'acqua di costituzione naturalmente presente nel succo della drupa, dall'acqua di lavaggio delle olive e degli impianti e dall'acqua di diluizione delle paste usate negli impianti continui; la quantità prodotta, in relazione al ciclo di estrazione, va dai 40 ai 55 l/100 kg di olive lavorate nei sistemi di estrazione tradizionali, fino agli 80-120 litri per i sistemi continui [37]. Tali reflui contengono in soluzione, allo stato colloidale, ed in sospensione, numerosi composti organici ed inorganici con tenori totali di sostanze secche oscillanti tra il 3.5 e il 20%, dovuti ai differenti volumi di acqua utilizzati nei diversi processi di trasformazione ed alla durata dello stoccaggio [38].

La variabilità delle caratteristiche chimico-fisiche delle acque di vegetazione è notevole, come si può osservare dalle tabelle riportate in Figg. 1.11 e 1.12, le quali rappresentano raccolte di dati presenti in letteratura.

Type of mill	Solids									References
	BOD ₅ ²	COD ²	TKN	Total-P	TS	VTS	SS	Oil and grease	pH	
	g/l	g/l	gN/l	gP/l	g/l	g/l	g/l	g/l		
Press	41-62	152-162			86-126	40-77			4.6-4.9	Telmini M. et al., 1976
	9.2-9.6	98-119	0.56-0.66	0.01-0.23	96-108	64-82		0.2-0.3	4.9-5.2	Raimundo M.C., Oliveira J.S., 1976
	29	93	0.009	trace	60	52	0.6		4.9	Bradley R.M. and Baruchello L., 1980
	12-41	50-68	0.10-0.14	0.001	66-72	25-26		5-14	6.4-7.0	Curi K. et al., 1980
	90-100	120-130	0.8-3.2	1.1	120	105	1.0	0.3-10	4.5-5.0	Fiestas Ros de Ursinos J.A. et al., 1981
	42	103	0.18	0.08	64	46	36	8.9	4.5	Tsonis and Grigoropoulos S.G., 1983
	1.5-1.8	6.4-90			28-31	4-20	2.2-7.7	1.2-4.0	5.0-5.4	Muezzinoglu A. and Oslu, 1986
	38-46	62-74	0.12-0.14	1.2-1.4	95-123	42-49	14-24	4.7-6.5	4.2-4.6	Curi K. et al., 1982
	1.5-100	6.4-162	0.009-3.2	trace-1.4	28-126	4-82	0.6-24	0.2-10	4.2-7.0	Range
Centrifuge	13-14	39-78			19-37	12-20			5.2-5.3	Telmini M. et al., 1976
	19	60	0.02	trace	32		0.4		5.0	Bradley R.M. and Baruchello L., 1980
	23-44	25-48	0.27-0.64	0.02-0.26	14-45	12-41	2.7-17	5-23	4.7-5.2	Fiestas Ros de Ursinos J.A. et al., 1981
	24	45	0.19	0.16	35	24	22	12	4.8	Tsonis S.P. and Grigoropoulos S.G., 1983
	13-44	25-78	0.02-0.64	trace-0.26	14-37	12-41	0.4-22	5-23	4.7-5.3	Range

¹The type of OMWW, whether total or a specific stream, is not always mentioned.

²BOD₅ and COD values of 50 and 100 Kg/ton olives, independent of mill type have also been reported (Rozzi A. and Di Pinto A.C., 1986).

Figura 1.11: Caratteristiche delle acque di vegetazioni riportate in letteratura [39]

pH	4.5-6
EC ₂₅ (dS/m)	8-22
BOD ₅ (g/l)	35-100
COD (g/l)	40-195
Lipids (g/l)	0.3-23
Organic matter (g/l)	40-165
Mineral matter (g/l)	5-14
Polyphenols (mg/l)	3,000-24,000
N (g/l)	5-15
P (g/l)	0.3-1.1
K (g/l)	2.7-7.2
Ca (g/l)	0.12-0.75
Mg (g/l)	0.10-0.40
Na (g/l)	0.04-0.90
Solids (%)	5.5-17.6

Figura 1.12: Parametri caratteristici delle acque di vegetazione [40, 41]

Mediamente, come si può osservare dalle Figg. 1.13 e 1.14, le acque di vegetazione hanno una natura prevalentemente organica, un pH fortemente acido ed un'elevata presenza di sali minerali e prodotti fenolici che esercitano una funzione fitotossica e ne riducono la biodegradabilità [42].

La quantità di zuccheri presenti varia in funzione delle varietà di olive, delle condizioni climatiche e dei metodi di estrazione impiegati. Le percentuali sono generalmente dell'ordine del 1.6-4% (w/v), ma in alcuni casi possono essere anche maggiori [45, 46, 47]; essi costituiscono più del 60% della sostanza secca e comprendono glucosio (70%), mannitolo (14%), fruttosio (10%), saccarosio (5%), galattosio (1%) e cellulosa. Le concentrazioni dei composti fenolici presenti nelle AV variano da 0.5 a 24 g/l e dipendono fortemente dal sistema usato per la produzione dell'olio [48, 49, 50]; in linea di massima sono stati individuati più di 30 composti fenolici, classificati da Hamdi [51] in due gruppi. I composti fenolici del primo gruppo contengono composti fenolici semplici, tannini non autossidati (a

basso peso molecolare), e flavonoidi, mentre i polifenoli del secondo gruppo, che contengono polimeri dal colore scuro, risultano dalla polimerizzazione e autossidazione dei composti fenolici del primo gruppo.

Parameter	Pressure system	3-Phase centrifugation system
pH	5.27	5.23
Dry matter (g/l)	129.7	61.1
Specific weight	1.049	1.020
Oil (g/l)	2.26	5.78
Reducing sugars (g/l)	35.8	15.9
Total phenols (g/l)	6.2	2.7
<i>o</i> -Diphenols (g/l)	4.8	2.0
Hydroxytyrosol (mg/l)	353	127
Precipitate with alcohol (g/l)	30.4	24.6
Ash (g/l)	20	6.4
COD (g O ₂ /l)	146.0	85.7
Organic nitrogen (mg/l)	544	404
Total phosphorous (mg/l)	485	185
Sodium (mg/l)	110	36
Potassium (mg/l)	2470	950
Calcium (mg/l)	162	69
Magnesium (mg/l)	194	90
Iron (mg/l)	32.9	14.0
Copper (mg/l)	3.12	1.59
Zinc (mg/l)	3.57	2.06
Manganese (mg/l)	5.32	1.55
Nickel (mg/l)	0.78	0.57
Cobalt (mg/l)	0.43	0.18
Lead (mg/l)	1.05	0.42

Figura 1.13: Caratteristiche medie delle acque di vegetazioni prodotte da sistemi a pressione ed a centrifugazione a tre fasi [43]

Cation	Cations (g/l)		Anion	Anions (g/l)	
	OMWWP (C _{c1})	OMWWC (C _{c2})		OMWWP (C _{a1})	OMWWC (C _{a2})
K ⁺	17.10 ± 0.31	9.80 ± 0.12	Cl ⁻	1.63 ± 0.06	1.3 ± 0.02
Mg ²⁺	2.72 ± 0.13	1.65 ± 0.11	H ₂ PO ₄ ⁻	1.07 ± 0.06	0.85 ± 0.04
Ca ²⁺	2.24 ± 0.14	1.35 ± 0.010	F ⁻	0.57 ± 0.01	0.530 ± 0.01
Na ⁺	0.40 ± 0.17	0.162 ± 0.08	SO ₄ ⁻	0.53 ± 0.05	0.420 ± 0.02
Fe ²⁺	0.129 ± 0.05	0.033 ± 0.01	NO ₃ ⁻	0.023 ± 0.01	0.0109 ± 0.008
Zn ²⁺	0.0630 ± 0.001	0.0301 ± 0.001			
Mn ²⁺	0.0147 ± 0.001	0.0091 ± 0.001			
Cu ²⁺	0.0086 ± 0.001	0.0098 ± 0.001			

Figura 1.14: Concentrazioni dei cationi e degli anioni nelle AV ottenute, rispettivamente, per pressione e centrifugazione [44]

Il valore del pH, normalmente basso, dipende soprattutto dalla varietà e dallo stato sanitario e di maturazione delle olive. In particolare è determinato dal contenuto di acidi organici quali malico, citrico, tartarico, succinico e ossalico. La frazione organica, ricca di zuccheri, tannini, composti fenolici, polialcoli, pectine, lipidi e sostanze azotate, ne determina, invece, l'elevato potere inquinante, con valori di COD e BOD₅ molto alti [52, 53]: COD 40-210 g/L, BOD₅ 20-140 g/L. Per quanto riguarda la componente azotata, sono stati riscontrati tutti gli

aminoacidi, in particolare l'acido glutammico e la prolina [54]. Tali caratteristiche ed il fatto che la loro produzione è concentrata nel periodo della raccolta dei frutti (dalla metà di ottobre fino a gennaio/fine febbraio) e non è distribuita nell'arco dell'anno, rendono il trattamento delle acque di vegetazione difficoltoso [55]. Tuttavia, se si considerano i reflui oleari sotto il profilo del loro contenuto in sostanza organica e nutrienti, questi rappresentano un notevole potenziale energetico, attualmente non pienamente sfruttato, in quanto possono essere considerati un'utile materia prima per i processi di fermentazioni e per l'industria estrattiva. La sansa è, invece, il sottoprodotto solido della lavorazione delle olive; si stima che la quantità prodotta è pari al 40% del peso delle olive lavorate [37], ma tale valore varia in funzione della tecnologia di estrazione adottata. Anche la composizione chimica della sansa varia entro limiti molto ampi secondo il tipo, la condizione e l'origine delle olive e il processo di estrazione dell'olio d'oliva (Fig. 1.15).

Parameter	Pressure system	3-Phase system	2-Phase system
Moisture %	27.21 ± 1.048	50.23 ± 1.935	56.80 ± 2.188
Fats and oils %	8.72 ± 3.254	3.89 ± 1.449	4.65 ± 1.736
Proteins %	4.77 ± 0.024	3.43 ± 0.017	2.87 ± 0.014
Total sugars %	1.38 ± 0.016	0.99 ± 0.012	0.83 ± 0.010
Cellulose %	24.14 ± 0.283	17.37 ± 0.203	14.54 ± 0.170
Hemicellulose %	11.00 ± 0.608	7.92 ± 0.438	6.63 ± 0.366
Ash %	2.36 ± 0.145	1.70 ± 0.105	1.42 ± 0.088
Lignin %	14.18 ± 0.291	0.21 ± 0.209	8.54 ± 0.175
Kjeldahl Nitrogen %	0.71 ± 0.010	0.51 ± 0.007	0.43 ± 0.006
Phosphorous as P ₂ O ₅ %	0.07 ± 0.005	0.05 ± 0.004	0.04 ± 0.003
Phenolic compounds %	1.146 ± 0.06	0.326 ± 0.035	2.43 ± 0.15
Potassium as K ₂ O %	0.54 ± 0.045	0.39 ± 0.033	0.32 ± 0.027
Calcium as CaO %	0.61 ± 0.059	0.44 ± 0.043	0.37 ± 0.036
Total Carbon %	42.90 ± 3.424	29.03 ± 2.317	25.37 ± 2.025
C/N ratio	60.79 ± 5.352	57.17 ± 5.033	59.68 ± 5.254

Figura 1. 15: Caratteristiche della sansa proveniente da diversi sistemi di estrazione [56]

L'umidità, ad esempio, varia dal 27% a circa il 57%, in funzione del sistema d'estrazione impiegato, e notevoli sono anche i range rispetto al contenuto di grassi, emicellulosa, cellulosa e lignina. Il contenuto proteico si mantiene dello stesso ordine di grandezza per tutte le tipologie di sansa, variando tra il 2.9 e 4.8%, così come gli zuccheri totali, 0.83-1.38%, il TKN (azoto totale), il fosforo, il potassio ed il calcio. La sostanza organica è presente in maggiore percentuale nella sansa prodotta per pressione, mentre il contenuto di polifenoli è maggiore nella sansa a due fasi. Gli elevati rapporti C/N indicano, altresì, uno squilibrio tra i nutrienti [42].

Come si può osservare dalla Fig.1.15, l'introduzione dei decanter centrifughi a "due fasi", ha ridotto i quantitativi di acque di vegetazione prodotte, ma ha aumentato il contenuto di umidità del residuo solido, che risulta essere, mediamente, intorno al 60%, contro il 27% di

quello ottenuto con il sistema tradizionale, ponendo così, di fatto, il problema relativo allo smaltimento della sansa umida, che presenta caratteristiche inidonee per essere accettate dai sansifici, per i quali la voce che più incide sui costi di produzione è proprio quella legata all'essiccamento che precede l'estrazione dell'olio a mezzo di solventi organici (esano). Ulteriori problemi legati allo smaltimento delle sanse umide riguardano il loro trasporto, dato che risultano difficilmente palabili e richiedono, al contrario delle sanse asciutte, cassoni stagni [37].

La sansa a due fasi, come si può osservare dalla Fig. 1.16, presenta elevate concentrazioni di K, e basso contenuto di P, Ca e Mg, mentre l'azoto presente è principalmente in forma organica.

Parameters	Mean	Range	CV (%)
Moisture (% fresh weight)	64.0	55.6–74.5	7.6
pH ^a	5.32	4.86–6.45	6.6
EC ^a (dS/m)	3.42	0.88–4.76	33.9
Ash (g/kg)	67.4	24.0–151.1	42.5
TOC (g/kg)	519.8	495.0–539.2	2.8
C/N (ratio)	47.8	28.2–72.9	22.1
TN (g/kg)	11.4	7.0–18.4	24.5
P (g/kg)	1.2	0.7–2.2	29.7
K (g/kg)	19.8	7.7–29.7	34.2
Ca (g/kg)	4.5	1.7–9.2	57.3
Mg (g/kg)	1.7	0.7–3.8	58.7
Na (g/kg)	0.8	0.5–1.6	36.6
Fe (g/kg)	614	78–1462	74.9
Cu (g/kg)	17	12–29	28.8
Mn (g/kg)	16	5–39	70.2
Zn (g/kg)	21	10–37	36.3

CV: Coefficient of variation.

^aWater extract 1:10.

Figura 1.16: Principali caratteristiche della sansa proveniente da un sistema di estrazione a due fasi [57]

Il Fe rappresenta il principale micro-nutriente, rispetto a Cu, Mn e Zn, mentre i principali costituenti organici sono costituiti dalla lignina, l'emicellulosa e la cellulosa, seguiti dai grassi, dalle proteine e dai carboidrati idrosolubili (Fig.1.17). i composti fenolici principali sono il tirosolo e l'idrossitirosolo, insieme all'acido caffeico e vanillico, in minore quantità. Questi composti, insieme alla frazione lipidica rendono le sanse fitotossiche e biorefrattarie.

Parameters	Mean	Range	CV (%)
Total organic matter (g/kg)	932.6	848.9–976.0	3.1
Lignin (g/kg)	426.3 [45.8%]	323.0–556.5	16.0
Hemicellulose (g/kg)	350.8 [37.7%]	273.0–415.8	12.7
Cellulose (g/kg)	193.6 [20.8%]	140.2–249.0	14.8
Fats (g/kg)	121.0 [13.0%]	77.5–194.6	28.9
Protein (g/kg)	71.5 [7.7%]	43.8–115.0	24.5
Water-soluble carbohydrates (g/kg)	95.8 [10.1%]	12.9–164.0	50.0
Water-soluble phenols (g/kg)	14.2 [1.5%]	6.2–23.9	41.0

Figura 1. 17: Principali caratteristiche della sansa proveniente da un sistema di estrazione a due fasi [57]

L'impiego dei reflui oleari in processi di digestione anaerobica, come è facile immaginare, è fortemente influenzato dall'elevata concentrazione di composti aromatici (fenoli) e lipidici, che possono indurre effetti inibitori verso i batteri metanigeni [58, 59, 41, 60]. A ciò si aggiungono la necessità di correggere l'alcalinità, per neutralizzare l'acidità, e l'ammoniaca, per equilibrare il contenuto di azoto necessario per la biosintesi cellulare, oltre alla stagionalità della produzione degli stessi reflui che implicherebbe il riavvio del bioreattore anaerobico, in tempi contenuti, dopo lunghi periodi di inattività, con implicazioni economiche non indifferenti [61].

Anche dal punto di vista quantitativo, si hanno notevoli variazioni in funzione della tipologia di frantoio da cui i residui scaturiscono (Tab.1.9).

<i>Tecnologie di estrazione</i>	<i>Umidità sansa (%)</i>	<i>Sansa (kg/100kg olive)</i>	<i>Acque di vegetazione (kg/100kg olive)</i>	<i>Acqua aggiunta (%)</i>
Sistema a pressione	25-30	35	45	0
Tre fasi	48-54	55-57	80-110	50
Due fasi	56-62	75-80	0	0-10
Due fasi a risparmio d'acqua	50-52	56-60	33-35	10-20

Tabella 1.9: Produzione di acque reflue con le diverse tecnologie di estrazione [62, 63]

In particolare, il decanter a 3 fasi, per cui è richiesta la preventiva diluizione della pasta d'olio con acqua, produce elevati quantitativi di acque di vegetazione, circa 1200 kg su 1000 kg di olive molite, mentre la frazione solida (con un contenuto di acqua di circa il 50%) è pari a circa 500 kg; il decanter a 2 fasi, concepito per ovviare agli inconvenienti del sistema a 3 fasi, permette di separare due sole frazioni, sansa e olio, risolvendo il problema dello smaltimento delle acque di vegetazione, ma producendo una sansa vergine "pastosa", che, come già detto, è difficile da gestire. Da 100 kg di olive si ottengono 800 kg di frazione solida. Come si può osservare dai dati riportati in Tab.1.9, le nuove tecnologie di estrazione generano quantitativi di reflui circa il doppio di quelli prodotti dai vecchi sistemi a pressione.

1.4.2.2.4 Sottoprodotti del settore caseario

I reflui di un'azienda casearia, derivanti dal processo produttivo e dalle attività ausiliarie, contengono composti ad elevato carico organico, il cui smaltimento può causare gravi problemi di inquinamento ambientale. Essi sono costituiti dai residui di latte e siero, che rappresenta il sottoprodotto più importante di tale filiera (circa l'83-85% nella produzione di formaggi a pasta filata) [37, 64], salamoie esauste, acque di filatura, scotta, latticello, acque di lavaggio dei prodotti, dei macchinari, degli impianti e dei locali, acqua di raffreddamento, liquami di fogna derivanti dai servizi igienici.

Il siero contiene circa il 55% dei nutrienti contenuti nel latte, in particolare lattosio (45-50 g/L), proteine solubili (6-8 g/L), grassi (4-5 g/L) e sali minerali (8-10% di estratto secco), principalmente NaCl e KCl (più del 50%) e Sali di calcio, oltre ad altre componenti come l'acido lattico (0.5 g/L), l'acido citrico, alcune vitamine, la lattoflavina, composti azotati non proteici (urea ed acido urico) [65, 66]; il carico di sostanza organica è approssimativamente pari, in termini di COD, per un litro di siero derivante dalla produzione di formaggio, a 75-110 gCOD/l [67].

Esistono due varietà di siero prodotte da due diverse modalità di coagulazione del latte: dolce (pH 6-7) e acido (pH<5), che presenta un più alto contenuto di ceneri (calcio in particolare), un basso contenuto di siero-proteine ed un più basso tenore di lattosio (Tab.1.10) [68].

Componente	Siero dolce	Siero acido
pH	5.9-6.3	4.3-4.6
Solidi Totali (%)	6.3-6.5	6.0-6.2
Proteine (% sul secco)	11.5-13.5	5.3-12.1
Grasso (% sul secco)	0.8-7.9	<1
Lattosio (% sul secco)	71.8-77.4	67.7-80.7
Ceneri (% sul secco)	7.8-9.7	13.1-14.0
Acido Lattico (% sul secco)	0.7-0.78	~ 6.4
Sali minerali (% sul secco)	~ 8.5	≤ 12.5

Tabella 1.10: Composizione media del siero di latte dolce e del siero acido

Nella maggior parte dei casi, il siero viene utilizzato per la produzione della ricotta e, talvolta, scremato per la produzione di panna e burro. Nel caso in cui il caseificio non produca ricotta, il siero viene utilizzato per l'alimentazione animale, rappresentando comunque un onere per l'azienda, soprattutto se si considerano i valori dei principali parametri di inquinamento che lo caratterizzano (Tab. 1.11)[68].

Parametro	Valore
COD (g/l)	60-80
BOD ₅ (g/l)	30-50
ST (%)	6-6.5
SV (% su ST)	85-90
TKN (g/l)	0.500-1.5
P (g/l)	0.15-0.5
Alcalinità(meq/l)	50
Conducibilità (S/m)	0.57

Tabella 1.11: Valori dei principali parametri aggregati per il siero [69, 70, 71]

Pur essendo del tutto privo di agenti tossici o inibitori dell'attività batterica, a causa del suo elevato contenuto organico, il siero, non può essere scaricato direttamente nei corpi idrici e, per lo stesso motivo, il suo trattamento mediante i classici sistemi di depurazione biologica risulta essere notevolmente difficile e dispendioso. Il trattamento del siero e degli altri reflui caseari, per abbatterne gli indici di inquinamento (Tab.1.10), rappresenta, quindi, per le

imprese del settore, uno dei maggiori problemi, dalla cui soluzione può dipendere, in prospettiva, la sopravvivenza stessa dell'impresa che, nel caso specifico, è quasi sempre di dimensioni medio-piccole, con forti riflessi negativi sul tessuto produttivo e sui livelli occupazionali [72].

Le quantità di siero ed effluenti in gioco sono strettamente legate al quantitativo di latte lavorato ed alla sua resa in formaggio. Nel primo caso, circa l'80-90% della materia prima lavorata residua come siero, di cui il 95% è costituito da siero dolce e solo il 5% da siero acido, che è anche la frazione impiegabile come substrato per la digestione anaerobica [22], nel secondo caso, il rapporto tra produzione di siero e quella di formaggio è considerato pari a circa 6 (il siero prodotto ammonta al 600% della produzione di formaggio). Se si considera anche la produzione di ricotta il rapporto è intorno a 5 [73].

Il quantitativo di effluenti prodotti, pari a circa 19 volte le quantità di formaggio prodotto, è, invece, strettamente dipendente dall'acqua consumata per le operazioni di lavaggio degli impianti, per il raffreddamento della cagliata, il lavaggio dei formaggi e la salatura dei formaggi (con salamoia) (Tab.1.12).

<i>Tipologia</i>	<i>Fattore di produzione [kg/t]</i>
Siero totale	5950
Scotta	19070
Latticello	1300
Effluenti totali	18820

Tabella 1.12: Fattore di produzione dei principali rifiuti del settore caseario

Le caratteristiche chimiche degli effluenti variano in funzione del ciclo produttivo da cui scaturiscono, ma tutti risultano caratterizzati da elevati carichi organici, con ridotte concentrazioni di azoto e fosforo (Fig.1.18).

	COD	BOD₅	Oli e grassi	N tot	P tot
Tipo di produzione	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Latte	2000 - 4000	1500 - 2500	150	100	30
Burro					
Panna					
Yogurt	2000 - 4000	1500 - 2500	150	100	30
Formaggio:					
- con recupero del siero	5312	2397	96	90	26
- senza recupero di siero	20559	5312	463	159	21

Figura 1.18: Caratteristiche chimiche degli effluenti classificati in base al ciclo produttivo [74]

Tradizionalmente, il siero è destinato all'alimentazione suinicola, allo spargimento sui campi o alla cessione ad aziende di trasformazione. Attualmente, grazie allo sviluppo di nuove tecnologie di separazione, concentrazione e trasformazione, sono percorribili diverse vie di valorizzazione e reimpiego sia del siero tal quale sia dei suoi componenti, soprattutto per il

recupero di alcune sostanze di interesse nutrizionale e farmaceutico o per la produzione di biogas. Le possibilità di valorizzazione sono dipendenti dalla qualità e dalle modalità di conservazione del siero in azienda che fanno propendere per l'impiego di questo sottoprodotto ai fini del recupero delle proteine o per una sua valorizzazione energetica [68].

Da un punto di vista del trattamento dei reflui, la digestione anaerobica del siero di latte offre un ottimo approccio, poiché ha delle caratteristiche tali da essere un ottimo substrato per il processo anaerobico (degradabilità anaerobica pari al 94-99%, con trasformazione del 70-90% della sostanza organica in biogas [75]). Il lattosio, che è la componente principale del siero, fermenta producendo acidi organici ed etanolo poi convertiti ad acido acetico e a metano; le sieroproteine sono facilmente degradate da fanghi acclimatati ed il contenuto di lipidi, a valle della scrematura, non è tale da causare seri problemi di inibizione [68]. Gli aspetti da tenere sotto controllo sono: l'elevata acidità [74] e la scarsa capacità tamponante in termini di alcalinità ($2,5 \text{ kg/m}^3 \text{ CaCO}_3$) che, insieme all'elevata degradabilità del lattosio (99%), portano ad una veloce ed irreversibile acidificazione del substrato, che determina il blocco dell'attività dei batteri metanigeni [76, 77] ed inducono, pertanto, all'aggiunta di alcalinità supplementare prima dell'avvio del processo [78, 79]; l'elevato contenuto salino [68]; la presenza di lipidi che durante la degradazione anaerobica, sono idrolizzati a glicerolo e a LCFAs (Acidi Grassi a Catena Lunga), in seguito convertiti ad acetato e idrogeno, che ritardano la produzione di metano [80].

Per tali ragioni, il siero rappresenta un effluente idoneo prevalentemente per la co-digestione, unitamente ad effluenti dotati di potere tampone quali i liquami zootecnici [74], o, come hanno suggerito Antonopoulou et al. [81], deve essere trattato in digestori a due fasi, in cui è operata la separazione delle fasi di acidogenesi e metanogenesi [82, 83, 84, 85].

Nella figura 1.19 è riportata la schermata di una simulazione eseguita tramite un programma messo a disposizione sul sito <http://www.clal.it> mediante il quale, in funzione delle quantità di siero, scotta e latticello disponibili in un'azienda casearia, ad esempio, è possibile stimare la quantità di biogas e metano producibile [86] e, quindi, l'introito che deriva dalla sua trasformazione in cogenerazione.

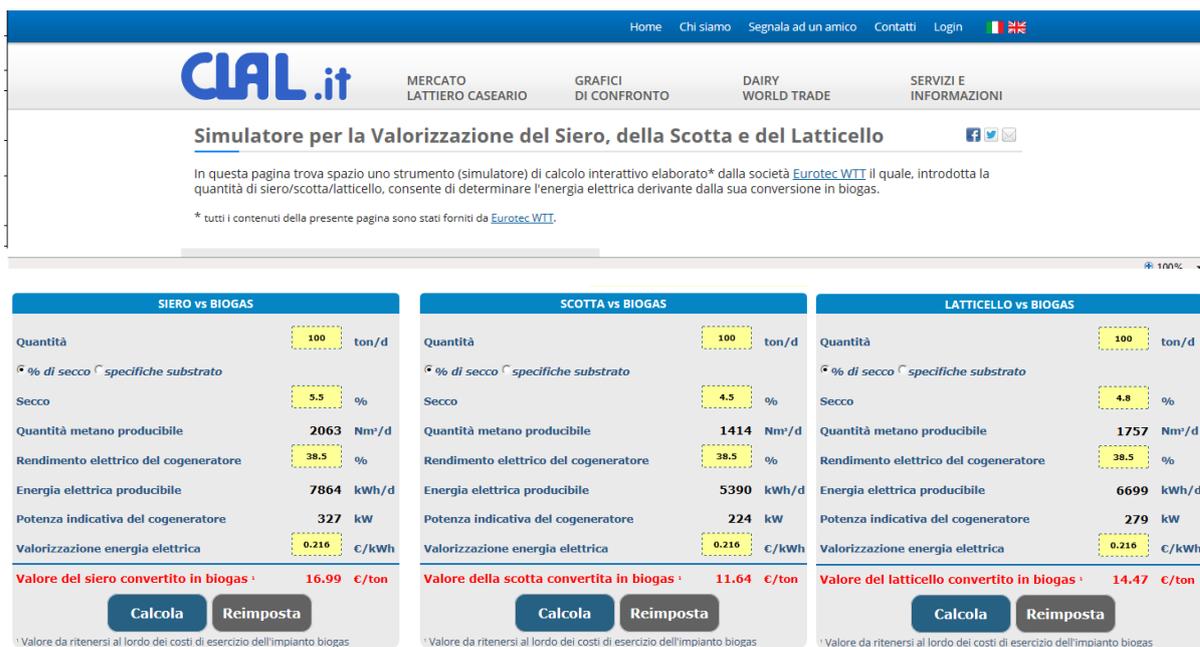


Figura 1.19: Risultati di una simulazione sul valore siero, scotta e latticello convertito in biogas

1.4.2.3 Sottoprodotti di origine animale: gli scarti di macellazione

In questa categoria si possono elencare tutti i residui dei macelli come sangue, pelle, contenuti stomacali, ossa e gli scarti dell'industria ittica[18]. La produzione di carne per l'alimentazione umana comporta la produzione di una grande quantità di rifiuti e sottoprodotti che, in linea indicativa, rappresentano circa il 40-50% (inteso come complemento a 100 della resa, ovvero del rapporto percentuale tra massa della carcassa e massa dell'animale vivo) del peso vivo dell'animale di partenza, considerando la resa al macello e la quota di grassi, ossa e altre parti del corpo che vengono separate durante le fasi del processo produttivo (Fig. 1.20) [73].

Animale	Resa
Bovini	
- Capi avviati al consumo fresco	52-65
- Capi avviati all'industria	40-54
Suini	
- Capi avviati al consumo fresco	79-81
- Capi avviati all'industria	45-75
Ovini	
- Capi avviati al consumo fresco	45-55
- Capi avviati all'industria	41-47
Avicoli	
- Capi avviati al consumo fresco interi	68-70
- Capi avviati al consumo fresco disossati	40-47
Pesci di allevamento	60

Figura 1.20: Rese indicative di macellazione

I diversi sottoprodotti e scarti, ottenuti dai processi di produzione della carne, danno origine a svariati prodotti di interesse alimentare, zootecnico ed industriale. Alcuni di essi sono genericamente classificati come "sottoprodotti", mentre altri (fegato, grassi, ecc.) sono di più difficile inquadramento. La quantità di scarti edibili varia notevolmente in funzione del tipo di

animale, del sesso, del peso e del metodo di macellazione adottato, variando dal 4 al 30% del peso vivo per gli agnelli, i suini ed i bovini, al 2-4% per gli avicoli [73].

La quantità di scarti generati dalla macellazione bovina, non destinata al consumo umano è pari al 33-35% del peso vivo dell'animale; nei suini i sottoprodotti animali non destinati al consumo umano sono circa il 18% e rappresentano la quasi totalità di quelli prodotti nel complesso; in maniera analoga, anche per il comparto avicolo la quota complessiva di sottoprodotti che si genera dalla macellazione è quasi completamente gestita come scarto, poiché non è destinata al consumo umano [87].

A questi si sommano gli effluenti generati dall'impiego di notevoli quantità di acqua per operazioni quali l'eventuale lavaggio dei capi vivi, delle frattaglie e delle carcasse, dei mezzi di trasporto, oltre che per la pulizia degli impianti e di tutte le superfici. La qualità degli effluenti varia da caso a caso, ma, in genere, risultano caratterizzati da alti carichi organici, dovuti alla presenza di sangue, grasso e materiale stercorario, oltre che di deiezioni; fluttuazioni del pH a seguito dell'uso di agenti disinfettanti e per la pulizia; alti livelli di P, N e NaCl e, talvolta, elevate temperature (Figg.1.21-1.22).

Parameter	Concentration (g/l)
pH	6.8-7.8
COD	5.2-11.4
TSS	0.57-1.69
Phosphorus	0.007-0.0283
Ammoniacal nitrogen	0.019-0.074
Protein	3.25-7.86

Figura 1.21: Caratteristiche degli effluenti provenienti dalla macellazione [88]

Parametro	Macellazione suini	Macellazione bovini	Macellazione mista
BOD ₅ * (mg/dm ³)	1.250	2.000	-
COD (mg/dm ³)	2.500	4.000	1.000-3.000
Solidi sospesi (mg/dm ³)	700	1.600	400-8000
Azoto totale** (mg/dm ³)	150	180	<300
Fosforo totale*** (mg/dm ³)	25	27	<10
Oli e grassi**** (mg/dm ³)	150	270	<350
PH	7,2	7,2	7-8,5

*Il termine di riferimento BAT (*best available technology*) è di 500 g/animale per i suini da 90 kg e di 1.200 g/animale per i bovini da 250 kg (fonte: COWI, 1999) rispettivamente contro valori medi di 1.000 e 2.500 g/capo.

**Generalmente nella forma di ammoniaca derivante dalla degradazione delle proteine e dipendente dal pH.

***Viene originato dalle deiezioni e dalle frazioni non digerite del materiale stercorario.

****Le materie grasse animali sono generalmente biodegradabili ed evidenziano un elevato BOD₂, anche più di 2 g per g di materia lipidica.

Figura 1.22: Concentrazione media degli inquinanti negli effluenti della lavorazione della carne per tipologia di capo macellato [73]

La composizione merceologica media degli scarti provenienti dai macelli (pelli, carni, ossa, peli, sangue ecc) è riportata in Tab.1.13; le caratteristiche qualitative di tali scarti, come si può osservare, li rendono interessanti ai fini di una loro valorizzazione energetica attraverso la

fermentazione e, quindi, la conversione in biogas. Non tutto il materiale, però, può essere digerito anaerobicamente, sia per un aspetto meramente fisico/tecnico, come nel caso delle ossa, sia per un aspetto normativo.

Componente	Valore
C (%)	48
H (%)	8,5
O (%)	28
N (%)	9,3
Ceneri (%)	5,8
Umidità (%)	60
P.C.I. (kJ/kg)	20.074

Tabella 1.13: Composizione merceologica degli scarti di macellazione [89]

La recente evoluzione normativa a livello comunitario e nazionale, infatti, ha fortemente circoscritto le opzioni tecnologiche ammesse per il trattamento di rifiuti di origine animale. Nello specifico, il Regolamento CE n. 1774/2002 “Norme sanitarie relative ai sottoprodotti di origine animale non destinati al consumo umano”, e successive modifiche e integrazioni, ha classificato i sottoprodotti di origine animale in tre categorie, in base alla relativa pericolosità, individuando per ciascuna di esse le tipologie di impiego e trattamento consentite (Fig. 1.23).

	Smaltimento	Recupero materico	Recupero energetico
Categoria 1	Discarica, incenerimento/co-incenerimento	Idrolisi alcalina	Biodiesel, biogassificazione con idrolisi ad alta pressione, combustione di grasso animale in caldaia a recupero, incenerimento/co-incenerimento con recupero energetico
Categoria 2 (escluso letame e contenuto tubo digerente)	Discarica, incenerimento/co-incenerimento	Prodotti tecnici, compostaggio, idrolisi ad alta pressione e temperatura, idrolisi alcalina	Biodiesel, biogassificazione con idrolisi ad alta pressione, combustione di grasso animale in caldaia a recupero, gassificazione di Brookes, incenerimento/co-incenerimento con recupero energetico
Categoria 2 (letame e contenuto tubo digerente)	Nessuna	Prodotti tecnici, spandimento su campi agricoli, compostaggio, idrolisi ad alta pressione e temperatura, idrolisi alcalina	Biodiesel, biogas, biogassificazione con idrolisi ad alta pressione, combustione di grasso animale in caldaia a recupero, gassificazione di Brookes, incenerimento/co-incenerimento con recupero energetico
Categoria 3	Discarica, incenerimento/co-incenerimento	Prodotti tecnici, compostaggio, impianti di trasformazione, mangimi per animali domestici, idrolisi ad alta pressione e temperatura, idrolisi alcalina	

Figura 1. 23: Opzioni di recupero e smaltimento dei sottoprodotti di origine animale consentite dalla normativa europea [90]

Risultano sottoprodotti avviabili a digestione anaerobica la categoria 3 e parte della categoria 2 (stallatico e contenuto ruminale), sebbene possano essere esclusi tutti i flussi destinabili al consumo umano, che hanno già un loro mercato.

Una stima dei quantitativi di scarto digeribili, recuperabili ai fini della digestione anaerobica, può essere fatta impiegando, per bovini, suini ed ovi-caprini, ad esempio, gli indici di produzione riportati nelle Figg.1.24-1.26, con cui, a partire dal peso vivo medio dell'animale macellato, è possibile risalire alla porzione non edibile, ma sfruttabile come substrato per gli scopi di cui sopra.

		VITELLI (% peso vivo)	VITELLONI (% peso vivo)	VACCHE (% peso vivo)
Resa media	Mezzena/carcassa	56	61	45
SOA Categoria 2	Contenuto prestomaci	1,6	4,95	6,44
		1,6	4,95	6,44
SOA Categoria 3	Escluso consumo umano	15,4	9,75	14,15
	Sangue non edibile	3,84	2,78	3,74
	Carnici, frattaglie, grasso	2,4	1,58	2,13
	Testa	1,44	1,21	1,61
	Fegato, polmoni, cuore, milza, rumine	11,56	6,97	10,41
	Altro (zampe, unghie,...)	2,24	1,36	-
		7	3,2	4,82
		2,32	2,41	5,59
TOTALE 2+3 escluso consumo umano		5,44	7,73	10,41

Figura 1.24: Indice di produzione di SOA di cat.2 (contenuto prestomaci) e cat.3 della macellazione bovina per tipologia animale (Fonte CRPA, 2006)

	(kg/capo)	(% p.v.)
Sottoprodotti, di cui:	20,61	12,88
- frattaglie+scarto misto di macel (categ. 3)	4,91	3,07
- budella (categ. 3)	10,00	6,25
- setole e unghielli (categ. 3)	1,14	0,71
- sangue non edibile (categ. 3)	4,56	2,85

Figura 1.25: Coefficienti di produzione di SOA non destinati al consumo umano della macellazione suina (Fonte CRPA, 2006)

	Ovicapri <1 anno %	Ovicapri >1 anno %
Sottoprodotti, di cui:	20,4	21,6
Sangue non edibile	6,0	5,5
Intestino	8,0	3,9
Frattaglie	-	6,2
Stomaci	4,0	2,9
Grasso perineale e viscerale	0,0	2,1
Apparato riproduttore e vescica	2,4	1,0

Figura 1.26: Indici di produzione di scarto digeribile nella macellazione ovicaprina (Fonte: elaborazione su dati ANPA e CRPA).

In generale, gli scarti che ne derivano sono caratterizzati da un elevato contenuto di sostanza organica, un elevato tenore di azoto e dalla presenza di grassi che, sebbene conferiscano alle biomasse un ingente potere metanigeno, possono indurre la produzione di elevate quantità di ammoniaca durante il processo di digestione anaerobica. A tal proposito, non sono mai valorizzate tal quali, ma, solitamente, sono co-digerite con reflui zootecnici o altri rifiuti organici. La produzione annua è regolare, tuttavia occorre tener conto dei costi aggiuntivi dovuti alla necessità di pre-trattare mediante pastorizzazione (igienizzazione) per almeno un'ora a 70°C tali sottoprodotti, così come imposto dalla normativa vigente [91].

Le rese di biogas ottenibili e la percentuale di produzione metanigena variano in funzione della composizione della matrice digeribile, del substrato di co-digestione, in genere reflui zootecnici, e del processo stesso [87, 22].

1.4.3 FORSU e FO

Fra le diverse tipologie di biomasse utilizzabili a fini energetici, anche la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) è certamente molto interessante, sia per l'ampia disponibilità, sia per i vantaggi ambientali conseguenti alla sua valorizzazione per il recupero del biogas e la produzione di energia elettrica e/o termica, piuttosto che al puro e semplice conferimento in discarica [92]. La FORSU rappresenta la principale frazione merceologica degli scarti domestici, generalmente fino al 40-45% del rifiuto prodotto annualmente [23]. Nei rifiuti urbani domestici, la frazione organica umida si trova in percentuale variabile tra il 25 e il 35% in peso e presenta un elevato grado di putrescibilità ed umidità (> 65%) che la rende adatta alla digestione anaerobica, mentre la presenza di piccole quantità di plastica e vetro è in genere inferiore al 5% sul totale [24] e induce, comunque, al ricorso a pretrattamenti per eliminarli poiché, in modi differenti, possono provocare problemi e danneggiamenti alle parti meccaniche dell'impianto. In genere, la purezza di tale matrice è legata alla modalità di raccolta, mentre la sua composizione è estremamente eterogenea e dipende da fattori come la stagionalità, la collocazione geografica del bacino di riferimento, le abitudini alimentari della popolazione [23]. Il loro uso non è però consigliabile negli impianti di biogas aziendali per liquami zootecnici, a causa delle problematiche connesse alle attuali normative italiane di riferimento [24]. Uno dei maggiori problemi nell'utilizzo delle frazioni organiche dei rifiuti è, infatti, la successiva gestione del digestato che, secondo la legislazione vigente, rappresenta un rifiuto dagli utilizzi limitati e vincolati ad autorizzazione.

Le rese in biogas della FORSU, paragonate ad altre matrici utilizzate, non sono particolarmente elevate, e la reperibilità di questa matrice è dipendente dall'attivazione della raccolta differenziata (da utenze domestiche e/o commerciali) [23]. Inoltre, dal punto di vista

ambientale, la grande quantità di azoto, principalmente minerale, presente nei digestati può creare delle difficoltà durante l'utilizzo agronomico di questo output di processo [23].

1.5 Impatti dovuti all'impiego delle biomasse

Le biomasse sono sicuramente una risorsa preziosa: si stima che solo le biomasse terrestri contengono circa un centinaio di volte l'energia consumata annualmente a livello mondiale; tuttavia, la produzione delle stesse per impieghi come fonte energetica alternativa è soggetta a pareri a volte contrastanti circa gli impatti ad essa connessi. Pertanto, ciò che in alcuni casi può rappresentare un vantaggio dal punto di vista economico e/o ambientale e sociale, rappresenta, contemporaneamente, anche l'altro lato della medaglia con risvolti che vengono definiti, contrariamente, negativi.

1.5.1 Benefici

Tra i maggiori benefici legati all'impiego delle biomasse, vi è lo stretto legame che queste hanno con il territorio, infatti, essendo largamente disponibili sullo stesso, anche se in qualità e quantità diverse, possono essere considerate una risorsa locale, il che potrebbe rappresentare una notevole risorsa per il contesto energetico italiano, caratterizzato dalla forte dipendenza dall'estero per l'approvvigionamento energetico.

Anche il settore agricolo, da tempo soggetto a notevole contrazione con riduzione delle superfici coltivate e progressivo abbandono delle aree rurali, potrebbe trarre beneficio da una riconversione delle produzioni agricole eccedentarie in colture energetiche. Le biomasse da colture dedicate, per esempio, possono favorire lo sviluppo del comparto agricolo, rinforzando l'economia delle zone rurali, e apportare benefici che si manifestano principalmente sui suoli e sulle falde acquifere. Le biomasse energetiche, a differenza di quelle alimentari, richiedono per la loro crescita un apporto minore di fertilizzanti e diserbanti, inoltre, lo sviluppo di colture dedicate in territori privi di vegetazione, oltre a favorire un generale miglioramento della qualità paesaggistica, contribuisce, per effetto delle azioni di copertura e di trattenimento del terreno da parte degli apparati radicali, anche alla conservazione del suolo ed alla riduzione dei fenomeni di erosione superficiale prodotti tipicamente dagli agenti atmosferici [93].

Un altro indiscutibile vantaggio ambientale dell'utilizzo di biomasse è la possibilità di riconvertire i rifiuti (sia umani che animali) in una fonte di energia termica o elettrica. L'utilizzo come combustibile degli scarti edei residui delle produzioni agricole e agro-industriali, nonché della frazione organica dei rifiuti, contribuirebbe, infatti, ad attenuare il problema ambientale dello smaltimento di queste sostanze, andando anche a recuperare una

parte del loro contenuto energetico. Lo sfruttamento dei prodotti della digestione anaerobica, ad esempio, rappresenta un'opportunità di rilievo non solo perché orientata all'ottenimento di una fonte energetica rinnovabile (il biogas) ma, più in generale, perché volta a garantire la corretta gestione agronomica dei liquami zootecnici [93].

Tutto il sistema di produzione della bioenergia, partendo dalle filiere di produzione agli impianti di trattamento e conversione, andrebbe, inoltre, a formare un settore economico in espansione, contribuendo anche alla creazione di nuovi posti di lavoro e opportunità di sviluppo. L'apertura del mercato dell'energia agli operatori agricoli permetterebbe di diversificare e integrare le fonti di reddito delle loro attività, conferendo una maggiore stabilità economica alle aziende agricole che contribuiscono alla fornitura energetica [94].

1.5.2 Criticità

Una prima importante criticità del settore delle bioenergie riguarda lo scenario economico dello stesso; infatti, il settore delle bioenergie, nonostante riscuota un interesse sempre crescente ed i vantaggi ad esso collegati siano ormai riconosciuti, non è accompagnato, nello scenario economico nazionale, da uno sviluppo tale da raggiungere una dimensione di mercato [94], a causa di criticità di diversa natura che si oppongono o rallentano l'ulteriore sviluppo del settore. Tali criticità possono essere ricondotte a tre diversi ambiti: tecnologico, economico e politico-istituzionale. La maggior parte delle tecnologie disponibili per le bioenergie hanno raggiunto ormai un buon livello di sviluppo, ma alcune di queste non sono ancora inserite in un mercato vero e proprio e non si è ancora diffuso un grado di conoscenza delle tecnologie disponibili sufficientemente ampio.

Dal punto di vista economico, la non competitività delle bioenergie deriva in parte dal sistema dei prezzi che non va a considerare le esternalità (costi ambientali e sociali) connesse all'utilizzo delle risorse fossili, dall'altro dai costi di investimento iniziali, piuttosto elevati per le tecnologie più innovative e meno diffuse. In alcuni casi, i costi elevati di produzione delle bioenergie derivano dai costi di manodopera collegati al processo di produzione, raccolta e trasporto della biomassa. Il costo di investimento elevato è quindi connesso alla creazione di posti di lavoro per il processo di produzione [94]. Negli ultimi anni, comunque, si è vista una crescente presa di coscienza dell'importanza del settore delle bioenergie, supportata da strumenti legislativi appositi e misure attuative.

Non mancano, inoltre, alcune criticità legate al contesto ambientale. I problemi potenzialmente maggiori, relativi all'utilizzo delle biomasse su vasta scala, derivano dalla raccolta dei residui colturali e forestali. I residui lasciati sui campi hanno, infatti, un valore commerciale quasi nullo, ma hanno una funzione di mantenimento del suolo molto

importante, in quanto il materiale organico lasciato sui campi mantiene elevato il contenuto di nutrienti, protegge la superficie del suolo dall'erosione, stabilizza la struttura del suolo e la sua tessitura, ne riduce la densità e procura energia ai microrganismi che vivono nel suolo, essenziali per la fertilità del terreno, in quanto provvedono all'immagazzinamento di azoto, evitando così che i nutrienti scendano in profondità nel terreno durante l'autunno e l'inverno. Ulteriori impatti possono essere legati alla coltivazione delle colture energetiche, che, come già detto, sono espressamente finalizzate alla produzione di biomasse per lo sfruttamento energetico. Queste, non garantendo alti margini di guadagno, possono indurre i produttori ad una maggiore pressione sul suolo affinché la produzione di tonnellate di biomassa per ettaro sia massima [95]. Inoltre, non si può pensare di utilizzare tal quale specie alimentari neanche se in tal modo si riesce a riconvertire una produzione già esistente; devono essere coltivate specie che hanno minori esigenze rispetto a quelle per produzioni alimentari e che non devono essere pericolose dal punto di vista ecologico, consentendo un eventuale ritorno alle colture originarie. Ulteriori problemi possono essere legati alle specie aliene, in quanto gran parte delle specie erbacee più frequentemente utilizzate come coltivazioni energetiche appartengono alla flora aliena per l'Italia, con, in alcuni casi, comportamenti invasivi che sono una fonte di rischio ambientale importante in quanto rischiano di distruggere la biodiversità [95].

Ciò detto, occorre evidenziare che il potenziale energetico associato alle fonti biogeniche presenti in Italia (Fig.1.27) fornisce valori pari a circa 23 Mtep/anno, anche se l'effettiva disponibilità e possibilità di raccolta e approvvigionamento è naturalmente inferiore, in quanto alcune biomasse trovano già altri utilizzi e per molte altre la raccolta, il confezionamento e il trasporto risultano difficili ed onerosi.

Fonte	Potenziale energetico
Coltivazioni dedicata	4
Boschi	4
Residui agricoli, agro-industriali	7
Biogas da discariche e da zootecnica	8
Totale	23

Fonte: Itabia

Figura 1.27: Contributo energetico potenziale delle fonti biogeniche in Italia (Mtep/anno)

La percentuale di effettiva disponibilità varia dal 30% al 70% a seconda del tipo di biomassa e della sua localizzazione. Tuttavia, come ordine di grandezza, si può affermare che almeno il 50% del totale stimato può essere utilizzato per usi energetici. Il potenziale globale è certamente elevato e, con opportuni investimenti, potrebbe crescere ulteriormente, potendo

assicurare un approvvigionamento stabile agli impianti di conversione energetica. Anche l'impiego di impianti che sfruttano processi di co-digestione anaerobica di biomasse di varia natura può contribuire ad aumentare e migliorare tale potenziale, oltre che favorire, nel mondo agro-zootecnico una via alternativa alle problematiche legate a tale settore, quali l'emissione di gas ad effetto serra, la produzione di scarti organici ad elevato impatto ambientale, il cui smaltimento è in molti casi oneroso e che potrebbero essere, invece valorizzati. In particolare, il settore zootecnico può rappresentare la forza motrice per lo sviluppo su larga scala della digestione anaerobica, ricavandone un miglioramento nella sostenibilità ambientale degli allevamenti, un'integrazione di reddito dall'energia verde, una riduzione dei problemi ambientali legati alle emissioni in atmosfera ed agli odori, una migliore utilizzazione agronomica degli elementi fertilizzanti presenti nei liquami [10].

Nel seguito, si è deciso di riportare, a titolo d'esempio, un'analisi circoscritta, con dettaglio regionale, delle potenzialità presenti nella Regione Calabria, a forte vocazione agricola, in cui lo sviluppo delle filiere del biogas potrebbe portare notevoli benefici a livello socio-economico ed ambientale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RS 0.814.0. Convenzione quadro delle Nazioni Unite del 9 maggio 1992 sui cambiamenti climatici
- [2] Il Protocollo di Kyoto della Convenzione sui Cambiamenti Climatici (1997). Consultato in http://www.minambiente.it/export/sites/default/archivio/allegati/vari/protocollo_kyoto_it.PDF
- [3] Pacchetto Clima-Energia Dossier n. 13/DN 7 novembre 2008 Consultato in <http://www.senato.it>
- [4] GSE-IEFE (2009). Prospettive di sviluppo delle tecnologie rinnovabili per la produzione di energia elettrica. Opportunità per il sistema industriale nazionale. Senato della Repubblica. Roma - 14 maggio 2009
- [5] Di Mario F.; Braccio G.; Pignatelli V.; Colonna N.; Zimbardi F.(a cura di) (2011). Quaderno Informativo: Biomasse e Bioenergia. ENEA. Luglio 2011
- [6] Castelli S. (2011). Ruolo delle biomasse e filiere energetiche. In *Biomasse per la produzione di energia* (a cura di S.Castelli). Maggioli Editore, (pp.22-32)
- [7] Pagnoni G.A. (2011). La definizione di biomassa nella normativa italiana. Consultato in <http://www.nextville.it>
- [8] Chiabrando A. I sistemi di incentivazione delle produzioni energetiche da fonti rinnovabili agricole. *Pavia*, 27/2/2007
- [9] Graniglia N. (2010/2011). La valorizzazione energetica delle biomasse. Lezione del Corso di TEFÉ. Consultato in <http://www.chim.unisi.it>
- [10] Piccinini S. (2004). Biomasse umide e secche. *L'Informatore Agrario* 1
- [11] Nallathambi Gunaseelan V. (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bioenergy*, 13, 83-114
- [12] Rajeshwari K.V.; Balakrishnan M.; Kansal A.; Kusum Lata; Kishore V.V.N. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156
- [13] Steffen R.; Szolar O.; Braun R. (1998). Feedstocks for anaerobic digestion. *Institute for Agrobiotechnology Tulln, University of Agricultural Sciences, Vienna*
- [14] 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
- [15] Kahyanian 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 (6), 433-444
- [16] Dareioti M.A.; Dokianakis S.N.; Stamatelatu K.; Zafiri C.; Kornaros M. (2009). Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. *Desalination*, 248, 891-906
- [17] Speece R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. *Nashville: Archae Press, Tennessee*
- [18] Regione Marche. La filiera del biogas. Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive.
- [19] Balsari P.; Menardo S. (2011). Pre-trattamenti dei substrati. In: *Biogas da agrozootecnica e agroindustria* (a cura di R.Vismara; R.Canziani; F.Malpei; S.Piccinini), Dario Flaccovio Editore (pp.183-202)
- [20] Itabia (2008). I traguardi della bioenergia in Italia. Elementi chiave per gli obiettivi al 2020. *Rapporto 2008*

- [21] De Gennaro B.; Pantaleo A. (2011). Valorizzazione energetica di residui e sottoprodotti della filiera olivicola-olearia in Italia. *agrireregionieuropa*, Anno 7, Num.24- Marzo 2011. Consultato in www.agrireregionieuropa.it
- [22] Colonna N.; Alfano V.; Gaeta M. (2009). La stima del potenziale di biogas da biomasse di scarto del settore zootecnico in Italia. *ENEA. Report RSE/2009/201*
- [23] Regione Lombardia. La digestione anaerobica di rifiuti e biomasse: rassegna delle potenzialità specifiche di produzione di biogas.
- [24] Piccinini S.; Bonazzi G.; Fabbri C.; Sassi D.; Schiff M.C.; Soldano M.; Verzellesi F. (2007). Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto, Manuale pratico. CRPA, Ed.AIEL (Padova)
- [25] Chiumenti R.; Chiumenti A.; Da Borso F.; Limina S.; Landa A. (2008). Studio di fattibilità dell'impianto consortile per la produzione di energia e abbattimento dell'azoto. Progetto di ricerca "La digestione anaerobica per una suinicoltura ecocompatibile ed energeticamente sostenibile: sviluppo di una tecnologia innovativa e studio territoriale"
- [26] Fabbri C.; Soldano M. (2009). Basta agire sulla gestione e il rendimento si impenna. *Informatore Zootecnico*, 56 (10), 42-45
- [27] Rossi L. (2011). Tipologie di substrati per la produzione di biogas: effluenti zootecnici, biomasse agricole e agro-industriali. In "*Biogas da agrozootecnica e agroindustria*" (a cura di R.Vismara; R.Canziani; F.Malpei; S.Piccinini), *Dario Flaccovio Editore* (pp.115-122)
- [28] C.R.P.A.(a cura di) (2008). Biogas: l'analisi di fattibilità tecnico-economica. Opuscolo 6.20 N.4/2008
- [29] ISTAT (2006) – Waste statistics on agriculture, forestry and fishing sectors. Essays n. 17 –2006
- [30] Rossi L.; Piccinini S. (2007). Sottoprodotti agroindustriali, un potenziale da sfruttare. *L'Informatore Agrario*, 34, 67-70
- [31] Rossi L.; Piccinini S. (2009). Caratteristiche di sottoprodotti e scarti dell'industria agroalimentare avviabili a recupero di energia e/o di materia. XI Conferenza Nazionale sul "Compostaggio: produzione di compost e biogas da biomasse." ECOMONDO 2009 - Rimini, 28 ottobre 2009
- [32] Rossi L.; Piccinini S.; Soldano M.; Labartino N. (2006). Recupero e valorizzazione energetica (biogas) e di materia (fertilizzanti e mangimi) degli scarti organici di origine agro-industriali: indagine quali-quantitativa. *Atti di Ecomondo 2006, Maggioli Editore*, 316 (1), 463-468
- [33] Andiloro S.; Tamburino V. (2012). Valorizzazione a fini agricoli dei sottoprodotti dell'industria agrumaria. *Reggio Calabria*, 29 marzo 2012. Consultato in <http://www.psrambiente.it/files/serafinaandiloro2.pdf>
- [34] Impiego dei sottoprodotti della filiera agrumaria per la produzione di fertilizzanti organici. *Università Mediterranea di Reggio Calabria. Reggio di Calabria*, 11 aprile 2008. Consultato in www.unirc.it/documentazione/materiale.../598_2009_214_7061.pdf
- [35] Bampidis V.A.; Robinson P.H. (2006). Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128, 175–217
- [36] Fisichella A. (2004). Pastazzo d'agrumi – Residuo dai processi di lavorazione delle industrie di trasformazione - Il trattamento anaerobico. *Consulting*, 6, 18-22
- [37] Beltrani T.; D'Amico M.; De Rossi P.; Del Fiore A.; Sangiorgio P. (2005). Le Linee Guida per la certificazione ambientale nelle Piccole e Medie Imprese del sistema agro-alimentare. *AGRIculture*, 2, 13-24

- [38] Celano, G.; N. silvestri; M. Quinto; F. D'Alessandro; A.M. Palese; C. Xiloyannis. (2005). Acque di vegetazione, risorsa da gestire. *L'Informatore Agrario*, 38, 55-58
- [39]Tsonis S.P.; Tsola V.P.; Grigoropoulos S.G. (1987). Systematic characterization and chemical treatment of olive oil mill wastewater. Proc. 4th Int. Congress on Environ. Pollut. and its Impact on Life in the Mediterranean Region, Kavala, Greece, 6–11 September 1987. (1989) *Toxicol. Environ. Chem.*, 20–21, 437–457
- [40]Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1986). Current status of research and technology concerning the problems posed by vegetation water. Proc. Int. Symp. on Olive By-Products Valorization, FAO, UNDP (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Seville, Spain, 5–7 March, (11–15)
- [41]Martinez J.; Perez J.; Moreno E.; Ramos-Cormenzana A. (1986). Incidencia del efecto antimicrobiano del alpechin en su posible aprovechamiento. *Grasas y Aceites*, 37 (4), 215–223. Citato in Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK
- [42] Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK
- [43]Di Giovacchino L.; Mascolo A.; Seghetti L. (1988). Sulle caratteristiche delle acque di vegetazione delle olive. Nota II. “On the characteristics of oil mills effluents. Note II”. *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 65 (LXV), 481–488
- [44]Arienzo M.; Capasso R. (2000). Analysis of metal cations and inorganic anions in olive oil mill waste waters by atomic absorption spectroscopy and ion chromatography. Detection of metals bound mainly to the organic polymeric fraction. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (4), 1405–1410
- [45]Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1967). Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. “Study of the vegetation water of olives for its industrial use”. *Grasas y Aceites*, 18 (2), 45–47. Citato in Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK
- [46]Fernandez-Bolanos J.; Fernandez-Diez M.; Rivas Moreno J.; Gill Serrano A.; Perez T. (1983). A sucares y polioles en aceitunas verdes III. *Grasas y Aceites*, 34, 168–171. Citato in Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK
- [47]Fiestas Ros de Ursinos J.A. (1961). Estudio del alpechin para su aprovechamiento industrial. V. Cinetica del desarrollo de la levadura *Torulopsis utilis* en el alpechin. *Grasas y Aceites*, 12 (2), 57–66. Citato in Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). *Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition*, Elsevier Ltd, UK
- [48]Ragazzi E.; Veronese G. (1967). Ricerche sulle fenolissidasi e sul contenuto in o-difenoli delle olive. *Ann. Chim.*, 57, 1456–1492
- [49]Sorlini C.; Andreoni V.; Ferrari A.; Ranalli G. (1986). The influence of some phenolic acids present in oil mill waters on microbic groups for the methanogenesis. Proc. Int. Symp. on Olive By-Products Valorization, FAO, UNDP (Food and Agriculture Organization of the United Nations), Seville, Spain, 5–7 March 1986, (81–88)
- [50]Ragazzi E.; Veronese G. (1967). Ricerche sui costituenti idrosolubili delle olive. Nota I: Zuccheri e fenoli. *Ann. Chim.*, 57, 1396–1397

- [51]Hamdi M. (1992). Toxicity and biodegradability of olive mill wastewaters in batch anaerobic digestion. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 37 (2), 155–163
- [52] Feria A.L. (2000). The generated situation by the O.M.W. in Andalusia. *Proceedings-Workshop Improlive-2000-Annex A1*.
- [53] Borja R.; Alba J.; Banks C.J. (1997). Impact of main phenolic compounds of olive mill wastewaters (OMW) on the kinetics of acetoclastic methanogenesis. *Process Biochemistry*, 32 (2), 121-133
- [54] Salvemini F. (1985). Composizione chimica e valutazione biologica di un mangime ottenuto essiccando termicamente le acque di vegetazione delle olive. *Riv. Delle Sostanze Grasse*, 112, 559-564.
- [55] Ergüder T.H.; Güven E.; Demirer G.N. (2000). Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, 36, 243–248
- [56] Vlyssides A.G.; Loizidou M.; Gimouhopoulos K.; Zorpas A. (1998). Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresenius Environmental Bulletin*, 7 (5–6), 308–313
- [57]Albuquerque J.A.; Gonzalvez J.; Garcia D.; Cegarra J. (2004). Agrochemical characterization of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology*, 91 (2), 195–200
- [58]Boari G.; Brunetti A.; Passino R.; Rozzi A. (1984). Anaerobic digestion of olive oil mill wastewaters. *Agric. Wastes*, 10 (3), 161–175
- [59]Beccari M.; Majone M.; Torrisi, L. (1998). Two reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents. Proc. 19th Biennial Conf. of the Int. Association on Water Quality. Part 4 (of 9), 21–26 June 1998, Vancouver, Canada. *Water Sci. Technol.*, 38 (4–5), 53–60
- [60]Hamdi M. (1993). Future prospects and constraints of olive oil mill wastewaters and treatment. A review. *Bioprocess Eng.* 8 (5–6), 209–214
- [61]Tsonis S.P. (1991). Start up mode of seasonally operating units for the anaerobic digestion of olive oil mill wastewater. Proc. Int. Conf. on Environ. Pollut. ICEP-1; Lisbon, Portugal, Apr. 1991, 2, (733–740) (ed. Nath Bhaskar), Interscience Enterprises Ltd., Switzerland
- [62] Amirante P. (1999). Utilizzazione e smaltimento dei sottoprodotti dell'estrazione olearia e relative problematiche di impatto ambientale. Atti del “Seminario internazionale sulle innovazioni scientifiche e loro applicazione in agricoltura ed in elaiotecnica”, Firenze 10-12 marzo, 45 pp
- [63] Agriconsulting (2009). Studio sulla valorizzazione energetica delle biomasse ritraibili dalla filiera olivicola. Programma Triennale di Attività ai sensi del Reg. 2080/2005 Relazione finale Marzo 2009
- [64]Patil S.S.; Ghasghse N.V.; Nashte A.P.; Kanase S.S.; Powar R.H. (2012). Anaerobic digestion treatment of cheese whey for production of methane in a two stage upflow packed bed reactor. *International Journal of Advanced Science, Engineering and Technology*, 1 (1), 1-7
- [65]Panesar P.S.; Kennedy J.F.; Gandhi D.N.; Bunko K. (2007). Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chem.* 105, 1–14
- [66]Siso M.I.G. (1996). The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *Biores. Technol.*, 57, 1-11
- [67]Pignatelli V. (2002). I reflui dell'industria casearia: problema da risolvere o risorsa da valorizzare?. ENEA

- [68] Ficara E.; Malpei F.; Sambusiti C. (2011). Valorizzare il siero di caseificazione producendo energia. In *"Biogas da agrozootecnica e agroindustria"* (a cura di R.Vismara; R.Canziani; F.Malpei; S.Piccinini), Dario Flaccovio Editore, (145-162)
- [69] Kalyuzhnyi S.V.; Perez Martinez E.; Rodriguez Martinez J. (1997). Anaerobic treatment of high-strength cheese whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors. *Bioresource Technology*, 60, 59-65
- [70] Mawson A.J. (1994). Bioconversions for whey utilization and waste abatement. *Bioresource Technology*, 47, 195-203
- [71] Demirel B.; Yenigun O.; Onay T.T. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, 40, 2583-2595
- [72] Pignatelli V. I reflui caseari oggi non si buttano più via. Consultato in www.divini.net.
- [73] ANPA, ONR (2001) – I Rifiuti nel Comparto Agroalimentare. *Rapporto 11/2001. ANPA-Unità Normativa Tecnica*
- [74] C.R.P.A. (a cura di) (2006). Caratterizzazione qualitativa dei principali scarti prodotti dall'agro-industria regionale. *Risultato R 2.2. Progetto LITCAR – OR 2 – Recupero e valorizzazione energetica e di materia degli scarti organici dell'industria di trasformazione delle produzioni vegetali ed animali*
- [75] Ergünder T.H.; Tezel U.; Güven E.; Demirel G.N. (2001). Anaerobic biotransformation and methane generation in batch and UASB reactors. *Waste Management*, 21, 643-650
- [76] Malaspina F.; Cellamare C.M.; Tilche A. (1996). Anaerobic treatment of cheese-whey with a downflow-upflow hybrid reactor. *Bioresource Technol.*, 55, 131-139
- [77] Ghaly A.E. (1996). A comparative study of anaerobic digestion of acid cheese whey and dairy manure in a two stage reactor. *Bioresource Technology*, 58, 61-72
- [78] Lo K.V.; Liao P.H. (1986). Digestion of cheese whey with anaerobic rotating biological contact reactor. *Biomass*, 10, 243-252
- [79] Wildenauer F.X.; Winter J. (1985). Anaerobic digestion of high strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed-film loop reactor. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 22, 367-372
- [80] D'Alessandro B. (2012). Biogas da reflui dell'industria lattiero casearia e dei macelli. *Food BioEnergy, Fiera di Cremona 15-03-2012*
- [81] Antonopoulou G.; Stamatelatos K.; Kornaros M.; Lyberatos G. (2008). Biohydrogen and Methane Production from Cheese Whey in a Two-Stage Anaerobic Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 5227-5233
- [82] Saddoud A.; Hassairi I.; Sayadi S. (2007). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, 98, 2102-2108
- [83] Yilmazer G.; Yenigün O. (1999). Two-phase anaerobic treatment of cheese whey. *Wat. Sci. Tech.*, 40 (1), 289-295
- [84] Dugba P.N.; Zhang R. (1999). Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems - thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology*, 68, 225-233
- [85] Ince O. (1998). Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Wat. Res.*, 32 (9), 2707-2713
- [86] Rosini S. (2010). Biogas: La valorizzazione degli scarti di lavorazione nei caseifici. *Perugia, 04 marzo 2010*

- [87] Reale F.; Stolica R.; Gaeta M.; Ferri M.; Sarnataro M.; Vitale V. (2009). Analisi e stima quantitativa della potenzialità di produzione energetica da biomassa digeribile a livello regionale. Studio e sviluppo di un modello per unità energetiche. Parte 1 – Metodologia. *ENEA. Report RSE/2009/182*
- [88] Ruiz I.; Veiga M.C.; Santiago Blazquez R. (1997). Treatment of slaughterhouse wastewater in a UASB reactor and an anaerobic filter. *Bioresource Technology*, 60,251-258
- [89] Pierpaoli P.; Falappa L. (2006). Energia da Biomasse. Disponibilità e potenzialità energetica nelle Marche. *Ambiente Marche News 1/2007*
- [90] Raggi A.; De Camillis C.; Petti L. (2007). Opportunità di valorizzazione energetica dei sottoprodotti della macellazione bovina: il caso abruzzese. *Agriregionieuropa Anno 3, Numero 9, Giugno 2007*
- [91] Castelli S.; Sala C. (2010). I sottoprodotti nelle filiere agroenergetiche: digestione anaerobica. *Convegno: Gestione delle biomasse e dei processi per la produzione di energia – Milano - 17 Novembre 2010*
- [92] Pignatelli V. (2012). La valorizzazione energetica delle biomasse. *La Termotecnica. Guida Biomasse–Biogas*, (5)
- [93] Vivoli F.P. (a cura di) (2008). Energia dalle biomasse–Tecnologie e prospettive. Volumi ENEA
- [94] Gatto M. et Al. (2008). Stato dell'arte delle tecnologie di trasformazione energetica delle biomasse, costi e benefici ambientali ed economici. *Relazione sull'attività svolta nell'ambito del Progetto E.C.A.T.E.* Consultato in <http://www.leap.polimi.it>
- [95] Minciardi M. R. (2012). Biomasse ad uso energetico un'opportunità per lo sviluppo sostenibile del territorio. *Convegno "Strumenti e scenari per la pianificazione". Torino, 2 luglio 2012*

Le biomasse nella Regione Calabria

2.1 Disponibilità potenziale

L'utilizzo a fini energetici delle biomasse (bioenergia) può essere vantaggioso quando queste si presentano concentrate nello spazio e disponibili con sufficiente continuità nell'arco dell'anno, mentre un'eccessiva dispersione sul territorio ed una stagionalità troppo concentrata dei raccolti rendono più difficili ed onerosi la raccolta, il trasporto e lo stoccaggio [1]. A tal fine, in questo paragrafo saranno stimate le quantità potenziali di biomasse generate dal comparto agro-alimentare calabrese, sia a livello regionale che a livello provinciale, avviabili a digestione anaerobica. Tale processo, come si è avuto modo di dire, consente non solo di recuperare energia sotto forma di biogas, rappresentando un'opzione concreta in termini di potenziale energetico, ma anche di contribuire fattivamente al rilancio delle attività agricole, forestali e zootecniche, che nella regione rappresentano un importante tassello dell'economia locale ed elemento prioritario di conservazione del territorio [1].

2.1.1 Lo scenario economico calabrese

La struttura dell'economia calabrese, che ha conosciuto negli ultimi decenni un processo di rapida crescita e di trasformazione profonda, è caratterizzata dal peso predominante, nell'economia regionale, dei servizi che rappresentano l'80% del Valore Aggiunto totale contro il solo 16% dell'industria ed il 4% dell'agricoltura, silvicoltura e pesca (Fig.2.1). Tuttavia, sebbene il ruolo dell'agricoltura abbia subito un ridimensionamento negli anni, l'importanza del settore primario nell'economia calabrese rimane ancora molto più marcata rispetto alla media italiana nel suo insieme; il peso dell'agricoltura in termini di occupazione e di reddito prodotto è pari, in Calabria, a circa il doppio di quello medio nazionale [3], ed il peso del VA agricolo su quello totale calabrese, nel corso degli ultimi venti anni, si è mantenuto costante intorno al 6,5% [4].

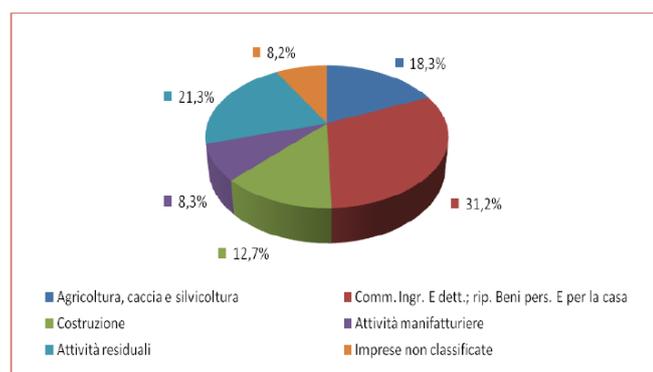
SETTORI E VOCI	Valori Assoluti (2)	Quota % (2)	Var. % sull'anno precedente	
			2008	2009
Agricoltura, silvicoltura e pesca	1.185,1	4,0	-17,1	-5,0
Industria	4.695,2	15,7	1,0	-3,4
Industria in senso stretto	2.471,7	8,3	1,0	-6,6
Costruzioni	2.223,5	7,4	1,0	0,3
Servizi	24.053,8	80,4	3,7	-1,3
Commercio, trasp. e magazz., alloggio e ristor.	5.701,5	19,0	10,0	-2,2
Attività finanziarie e assicurative	759,6	2,5	-2,3	-13,2
Servizi vari a imprese e famiglie (3)	7.486,6	25,0	-1,0	2,3
Altre attività di servizi (4)	10.106,1	33,8	4,5	-2,4
Totale valore aggiunto	29.934,1	100,0	2,2	-1,8
PIL	33.216,1	-	1,6	-2,2
PIL pro capite	16.533,7	65,2	1,4	-2,3

Fonte: elaborazioni su dati Istat.

Figura 2. 1: Valore aggiunto e PIL per settore di attività economica nel 2009 (milioni di euro correnti e valori percentuali) [2]

L'importanza del settore agricolo sull'economia regionale, rispetto al resto del Paese, è, probabilmente, legata non tanto ad una presunta maggiore forza dell'agricoltura calabrese rispetto a quella media italiana, quanto alla marcata debolezza strutturale sia del settore industriale che del settore terziario privato [3].

L'analisi dei dati Unioncamere [5] conferma, in effetti, che le attività economiche dove si concentrano maggiormente le imprese calabresi sono i quattro settori strategici della regione, ovvero l'agricoltura, il commercio, le costruzioni ed il manifatturiero (Fig.2.2).



Fonte: elaborazione Unioncamere Calabria su dati Unioncamere, Movimprese 2009

Figura 2.2: Composizione del tessuto imprenditoriale per sezione di attività, anno 2009

La base imprenditoriale risulta composta prevalentemente da attività tradizionali e, in particolare, per il 31,3% dal commercio all'ingrosso e al dettaglio, riparazioni beni e beni personali e per la casa, per il 18,3% dal settore agricolo, della caccia e silvicoltura, per il 12,7% dalle costruzioni, per l'8,3% da attività manifatturiere.

In particolare, il VA delle attività manifatturiere rappresenta circa il 63% del valore aggiunto dell'industria in senso stretto, con il settore delle industrie alimentari, delle bevande e del tabacco al primo posto in relazione al peso sul VA di tale comparto (Fig.2.3).

BRANCHE	Valori Assoluti	Quota %	Var. % sull'anno precedente	
			2008	2009
Industrie alimentari, delle bevande e del tabacco	366,8	23,7	5,5	10,8
Industrie tessili e abbigliamento, confezione di articoli in pelle e simili	143,5	9,3	-5,1	-4,8
Industria del legno, della carta, editoria	113,1	7,3	-1,9	-15,4
Cokerie, raffinerie, chimiche, farmaceutiche	122,8	7,9	-2,9	-35,6
Gomma, plastica e altri prodotti della lavoraz. di minerali non metalliferi	260,6	16,8	-3,6	-15,3
Prodotti in metallo, metallurgia	182,1	11,7	-9,5	-17,8
Prodotti di elettronica e ottica, computer e apparecchiature elettriche	93,9	6,1	-24,5	-24,2
Mezzi di trasporto	57,2	3,7	0,3	-32,6
Mobili, rip. e install. di macchine e apparecchiature, altro	210,9	13,6	20,3	6,7
Totale	1.550,8	100,0	-2,3	-11,0

Fonte: elaborazioni su dati Istat.

Figura 2. 3: Valore aggiunto dell'industria manifatturiera per branca nel 2009 (milioni di euro correnti e valori percentuali) [2]

Il comparto agroalimentare calabrese rappresenta il 25% del VA del settore manifatturiero regionale cui corrisponde oltre il 57% del totale delle Unità Locali ed oltre il 55% degli addetti [3]. Il valore aggiunto del settore agroindustriale, al 2003, risultava pari a 553 milioni di euro; il valore aggiunto per occupato, dato dal rapporto tra il VA dell'agro-industria ed il numero di occupati, 11 mila unità, era pari a circa 50.282 [4].

Dal punto di vista ambientale ed energetico, i settori che maggiormente possono contribuire alla produzione potenziale di biomasse sono senza dubbio l'agricoltura e l'industria di trasformazione dei prodotti alimentari; il comparto agro-alimentare, pertanto, oltre a ricoprire un ruolo importante per l'economia calabrese, rappresenta la base da cui partire per una stima del potenziale di biomasse, sfruttabili per la produzione di biogas, presenti sul territorio.

2.1.2 Le produzioni agricole ed il settore agro-alimentare calabrese

Le specificità più evidenti della composizione della produzione agricola regionale (anni 2006-2007) riguardano il peso dell'olivicoltura (circa il 34% della produzione vendibile regionale) e dell'agrumicoltura (16%)[3]. Anche nel 2010, in base ai dati Istat, la metà del valore della produzione del settore primario, cresciuto dello 0,9%, è legata alle olive, la cui produzione, secondo le stime fornite dall'Istat sulle coltivazioni nel 2011, è aumentata del 9,1%, ed agli agrumi, la cui produzione è, invece, rimasta stabile [2].

Nettamente inferiore appare in Calabria il peso della cerealicoltura (2%), il cui settore risulta in diminuzione (-11,2%) anche a seguito della riduzione delle superfici coltivate (-5,1%)[2], della zootecnia (11%), sia da carne (8%) che da latte (2%), e della vitivinicoltura (1%) [3].

2.1.3 Stima delle biomasse potenziali presenti sul territorio

L'indagine sulle potenzialità energetiche legate alle biomasse, tenendo conto delle tendenze socio-economiche presenti nella regione indagata, sarà condotta sui settori oleario e

agrumario, che rappresentano i due ambiti economici più importanti del territorio calabrese, ed i settori degli allevamenti zootecnici, caseario e della macellazione, che, sebbene, non abbiano un notevole impatto economico, rappresentano notevoli fonti di inquinamento ambientale, oltre che interessanti fonti di biomasse ad uso energetico.

2.1.3.1 Stima dei reflui oleari

L'olivicoltura costituisce un settore di primaria importanza nell'ambito dell'agricoltura calabrese sia sotto il profilo socio-economico e paesaggistico, sia dal punto di vista ambientale, in quanto la coltivazione dell'olivo è presente anche in aree dove svolge un'importante funzione di difesa idrogeologica [6].

La Calabria, insieme a Puglia e Sicilia, rappresentano le regioni a più alta presenza di coltivazione dell'ulivo (Fig.2.4), con superfici in produzione che vanno da 150 mila a 350 mila ettari di terreno [7] e produzioni di olive da olio che raggiungono i 12 milioni di quintali (Fig.2.4). In particolare, in Calabria, le aziende coinvolte in questo settore sono poco più di 84 mila, con una coltivazione delle olive che si estende per una superficie in produzione pari a circa 184 mila ettari di terreno, da cui si riescono a raccogliere poco più di 9 milioni di olive, di cui l'1.4% destinato alle olive da tavola ed il restante 98% alle olive da olio.

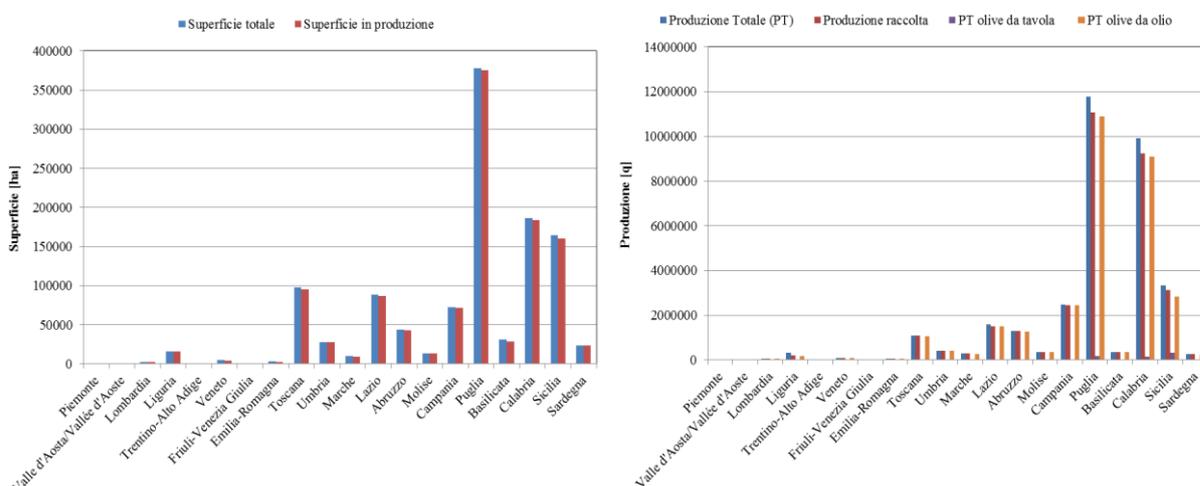


Figura 2.4: Superficie totale ed in produzione [ha] e produzione [q] di olive nella regione Calabria (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2011 [7])

La quantità di olio di pressione prodotto (Fig.2.5) si attesta a circa 2 milioni di quintali, con volumi prodotti in Calabria e Puglia pressochè costanti.

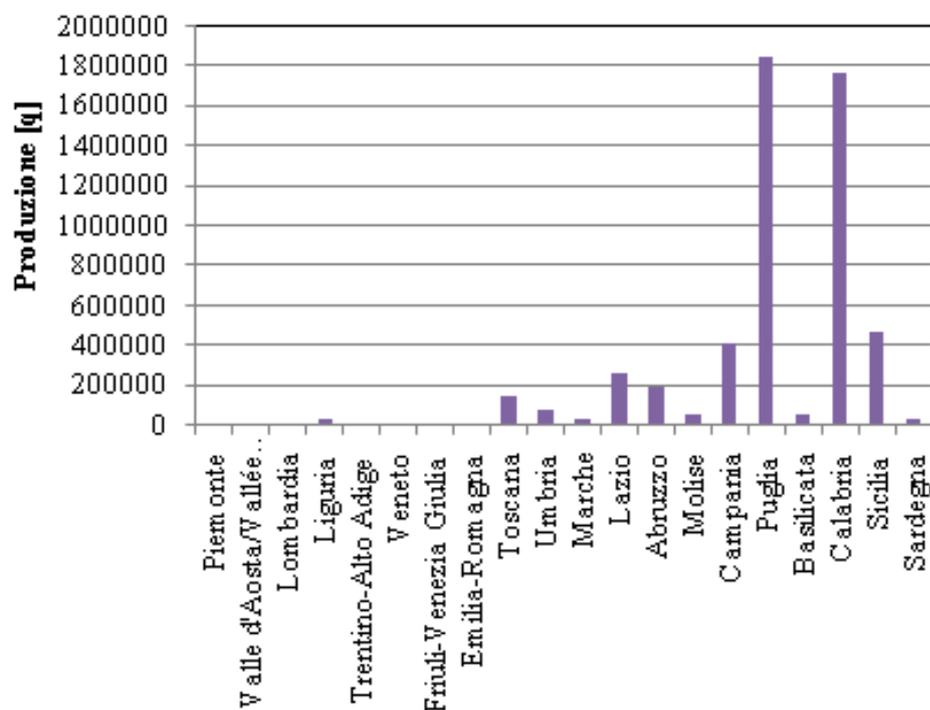


Figura 2.5: Produzione totale olio di pressione [q] nella regione Calabria (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2011[7])

Naturalmente, i dati fin qui esposti si rispecchiano anche sulla distribuzione dei frantoi a livello nazionale, che, come si vede dalla Fig.2.6, sono concentrati prevalentemente in Puglia e Calabria. In particolare, nella campagna 2011/12, su 4597 frantoi attivi in Italia, il 15,9% risulta localizzato in Calabria[8], di cui il 37% distribuiti nella provincia di Reggio Calabria, seguita dalla provincia di Cosenza con il 28%, di Catanzaro con il 20%, di Vibo Valentia con l'8% ed, infine, di Crotone con appena il 7% [4].

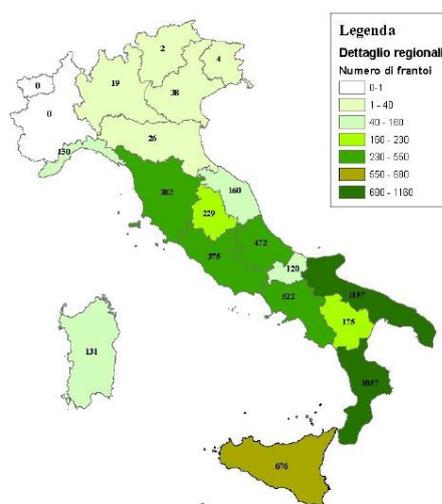


Figura 2.6: Ripartizione nazionale dei frantoi a livello regionale (Fonte:Elaborazione Agriconsulting SpA)

La tipologia impiantistica più diffusa è quella a ciclo continuo, che tende a sostituire definitivamente la tipologia a ciclo tradizionale. Sono invece presenti, in percentuale poco rilevante in tutta la regione, i frantoi di tipo misto detti anche semi automatici. Gli impianti a ciclo continuo operanti sono normalmente a tre fasi (48.9% del totale [9]) e solo recentemente si stanno diffondendo quelli con sistema di estrazione a due fasi (38.1%), mentre gli impianti con sistema a pressione e percolamento raggiungono appena il 13.1% del totale [10]. Ciò è particolarmente importante, in quanto, come detto, l'impiego dell'una o dell'altra tecnologia di estrazione si ripercuote anche dal punto di vista qualitativo sui reflui oleari prodotti. Pertanto, sulla base degli indici di produzione relativi a ciascuna tipologia impiantistica, alla distribuzione regionale e provinciale dei sistemi di estrazione impiegati, è stato possibile procedere alla stima dei quantitativi di reflui oleari (sansa ed acqua di vegetazione) prodotti sul territorio calabrese; a tal fine, si considerano, per ciascuna tipologia di frantoio, i coefficienti di produzione riportati nella tabella 1.9, funzione del sistema di estrazione impiegato e della quantità di olive molite. Nota la percentuale di frantoi per ciascuna tipologia impiantistica e la quantità totale regionale di olive molite, si è calcolata la quantità relativa a ciascun sistema di estrazione applicando, al totale, le diverse percentuali rilevate. Le quantità di acque di vegetazione e sansa prodotte derivano dall'applicazione degli indici di produzione riportate in Tab.1.9, alle quantità di olive molite precedentemente calcolate (Tab.2.1).

<i>Sistema estrazione</i>	<i>% Frantoi per sistema estrazione</i>	<i>Olive molite [q]</i>	<i>AV [q/anno]</i>	<i>Sansa [q/anno]</i>
3 fasi	48.85	4.447.266	3.557.813 - 4.891.992	2.445.996–2.534.942
2 fasi	38.05	3.464.042	0	2.598.032–2.771.234
Pressione	13.1	1.192.614	491.612	382.365
Calabria		9.103.922	4.049.425 – 5.383.604	5.426.393–5.688.540

Tabella 2.1: Reflui oleari prodotti nella regione Calabria per tipologia di frantoio (Fonte: elaborazione su dati ISTAT 2011 [7])

Come si può osservare, la stima dei residui della lavorazione delle olive evidenzia il forte impatto che tale attività esercita sull'ambiente e sui frantoiani che, annualmente, si ritrovano con l'onere di dover smaltire ingenti quantitativi di sansa ed acque di vegetazione, variabili tra i 4 ed i circa 6 milioni di quintali, le cui caratteristiche, come già detto, sono tali per cui il trattamento in impianti biologici tradizionali diviene particolarmente oneroso e difficile da condurre. Ulteriori difficoltà sono create dall'impiego tendenzialmente in aumento dei sistemi a due fasi, che incidono significativamente sulle produzioni di sansa totale, rappresentando

circa la metà dei quantitativi teorici stimati (Tab.2.2), e caratterizzata da un'umidità di gran lunga superiore rispetto alle sanse prodotte dai sistemi a tre fasi ed a pressione.

La distribuzione provinciale dei quantitativi di reflui prodotti (Tab.2.3) è stata stimata a partire dall'incidenza, in termini di frantoi, delle singole province sul totale regionale, e moltiplicando tali valori per il valore medio di acque di vegetazione e sanse prodotte in Calabria, ricavato dai valori riportati in Tab.2.2. Come si può osservare, le province di Reggio Calabria, Cosenza e Catanzaro producono da sole quasi il 90% dei reflui totali (Fig.2.7).

<i>Provincia</i>	<i>% frantoi</i>	<i>AV [q]</i>	<i>Sansa [q]</i>
Catanzaro	20	937.171	1.104.269
Cosenza	28	1.318.737	1.553.868
Crotone	7	330.628	389.578
Reggio Calabria	37	1.732.376	2.041.257
Vibo Valentia	8	397.602	468.494
Calabria	100	4.716.514	5.557.466

Tabella 2.2: Reflui oleari prodotti nella regione Calabria suddivisi per Provincia

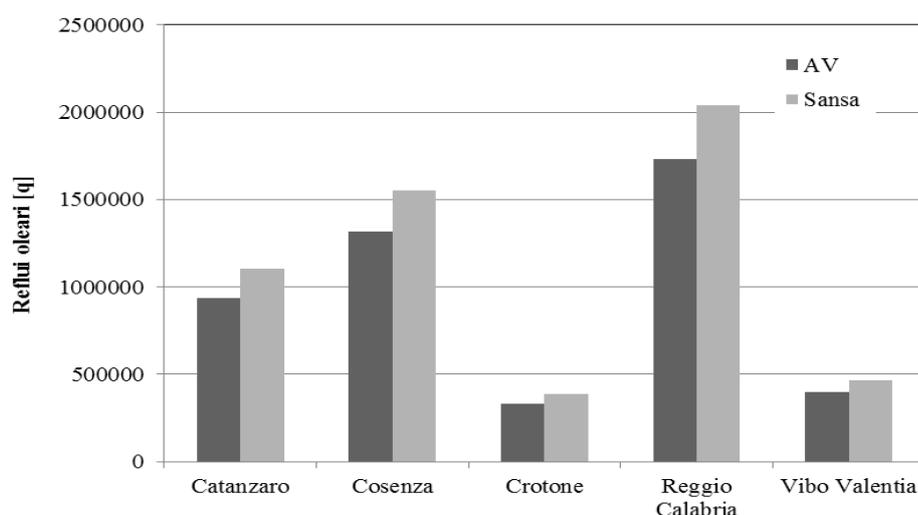


Figura 2.7: Reflui oleari prodotti nella regione Calabria suddivisi per Provincia

2.1.3.2 Stima dei reflui agrumari

L'agrumicoltura, per importanza economica, è la seconda filiera produttiva agricola in Calabria, dopo quella olivicola. Il valore della produzione agrumicola calabrese, determinata ai prezzi base, è di circa 353 milioni di euro, pari al 29,5% del valore della produzione agrumicola nazionale ed al 14,8% del valore della produzione agricola regionale [4].

Le aziende in cui sono presenti coltivazioni di agrumi risultavano pari al 2007 a 23.936 [11], di cui circa il 57% con produzione di arance, il 10% di mandarini, il 22% di clementine, il 9% di limoni. La superficie in produzione [12], concentrata soprattutto nelle province di Reggio

Calabria e Cosenza, rispettivamente per le arance e le clementine, è pari a 42.992 ettari (Fig.2.8). In particolare, in Calabria, la raccolta delle clementine ha fornito circa 5 milioni di quintali dei suddetti agrumi e poco più di 8 milioni di arance, di cui la maggior parte prodotte nelle province a maggiore superficie agricola utilizzata (Fig.2.9). La produzione complessiva è destinata prevalentemente al consumo del prodotto fresco; circa un terzo, invece, è utilizzato per la trasformazione industriale.

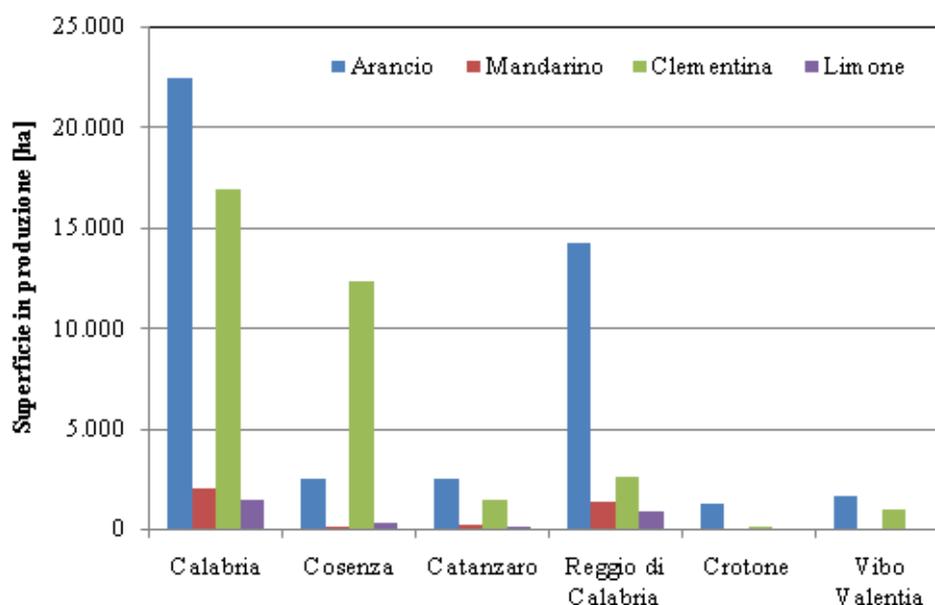


Figura 2.8: Superficie in produzione [ha] degli agrumi per Provincia calabrese (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2012 [12])

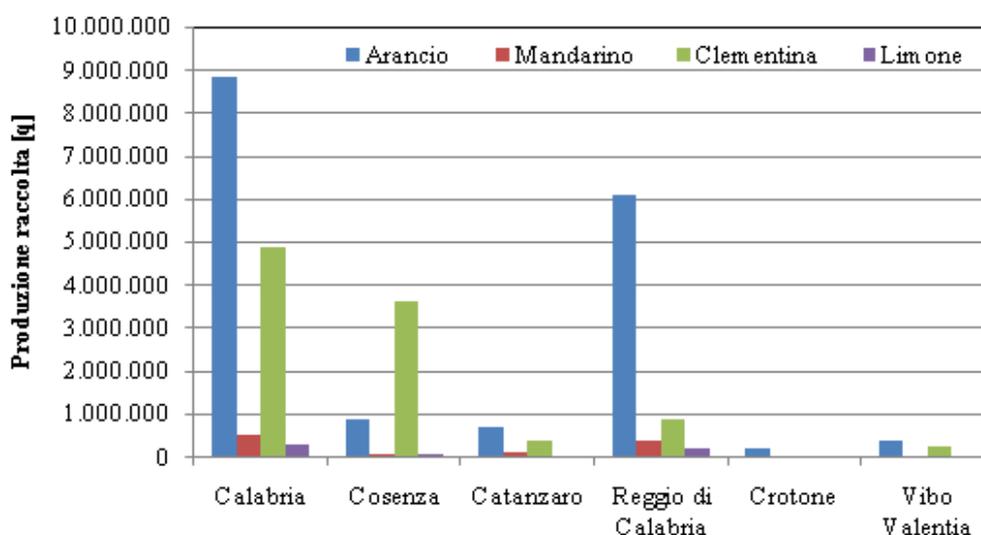


Figura 2.9: Produzione raccolta [q] di agrumi per Provincia calabrese (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2012 [12])

Per quel che concerne la fase di trasformazione degli agrumi, secondo i dati forniti dal MIPAAF per la campagna 2005-2006 [13], le industrie che si occupano della trasformazione degli agrumi in Italia sono 103, di queste, oltre la metà sono localizzate in Calabria, 61 imprese (circa il 59% del totale nazionale), oltre il 45% in Sicilia e la parte residuale in Campania. Il 38,3% dell'intero volume di agrumi realizzato in Italia è destinato all'industria di trasformazione; poco più del 70% del prodotto destinato all'industria è costituito dalle arance, mentre la restante parte è rappresentata per il 16% dai piccoli frutti, mandarini e clementine, e per il 13% dai limoni. Dalla lavorazione dei suddetti agrumi, si ottengono tre prodotti principali rappresentati dal succo (35-35%), dall'olio essenziale (0.2-0.5%) e dal pastazzo (55-65%) [14, 15, 16], che, oltre a rappresentare il sottoprodotto principale, costituisce la maggior fonte di inquinamento legata alla lavorazione degli agrumi stessi, a causa dell'elevato carico organico di cui è dotato.

La stima della produzione potenziale di pastazzo sul territorio calabrese è stata condotta facendo riferimento alla produzione regionale e provinciale ricavata dai dati ISTAT [12] riferiti al 2012, secondo la seguente procedura:

- l'indice di produzione regionale degli agrumi avviati a trasformazione è stato calcolato moltiplicando la percentuale nazionale di agrumi destinati alla trasformazione (38,3%) per l'incidenza della produzione calabrese su quella nazionale (40%), per la percentuale specifica di ciascuna tipologia di agrume, avviato a trasformazione (70%, 16% o 13%);
- moltiplicando l'indice ottenuto secondo quanto riportato in precedenza per la quantità di agrumi prodotta in Calabria [12], si è determinata la quantità regionale destinata all'industria di trasformazione;
- tenendo conto che la quantità di pastazzo prodotto per unità di agrumi trasformati è mediamente pari al 60%, si è, infine, calcolata la quantità prodotta di tale scarto.

I risultati ottenuti a livello regionale sono riportati in Tab.2.3, da cui si evince una produzione complessiva pari a 806 mila quintali di pastazzo, su 1.3 milioni di quintali di agrumi trasformati.

	<i>% Agrumi trasformati</i>	<i>Agrumi trasformati [q]</i>	<i>Pastazzo prodotto [q]</i>
Arancio	10,7%	948.715	569.229
Mandarino	7,3%	37.141	22.285
Clementina	7,3%	356.736	214.042
Limone	0,4%	1.214	729
Calabria		1.343.806	806.284

Tabella 2.3: Pastazzo prodotto nella regione Calabria per tipologia di agrume trasformato

La stima a livello provinciale del sottoprodotto agrumario è stata condotta a partire dall'incidenza che le industrie di trasformazione delle singole Province esercitano sul totale regionale. I dati sulle industrie di trasformazione degli agrumi sono stati estrapolati dal sito http://www.agci-calabria.it/news_e_varie/2006/ind_trasf_agrumi.pdf; la distribuzione che si ottiene è sintetizzata in Fig.2.10, da cui risulta che le province con la maggior presenza di industrie di trasformazione sono Reggio Calabria e Cosenza, seguite da Crotona, Catanzaro e Vibo Valentia.

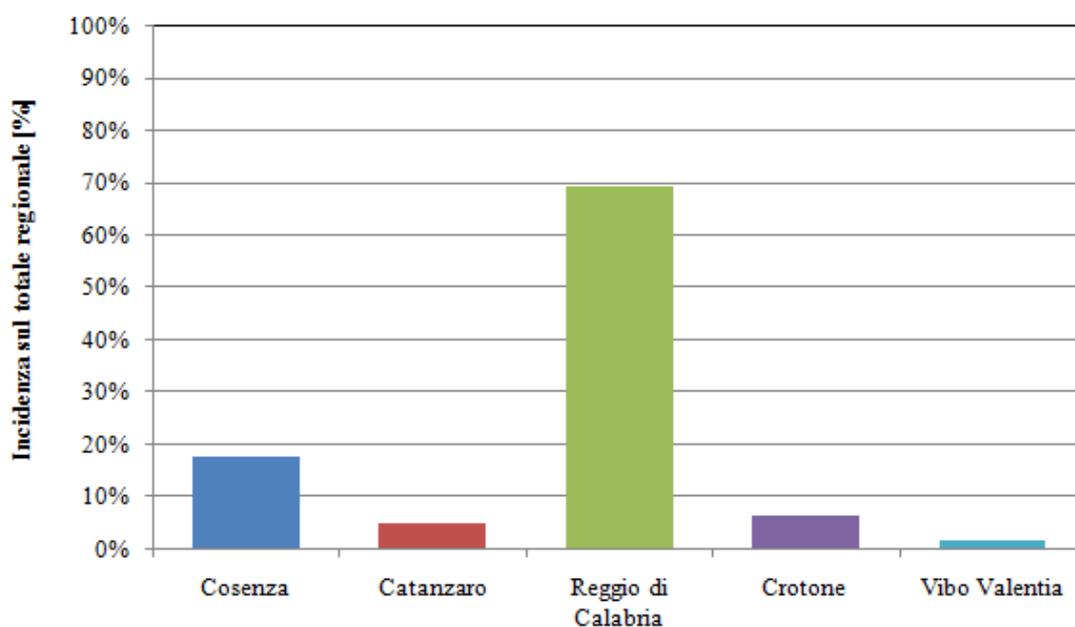


Figura 2.10: Incidenza dell'industria di trasformazione di agrumi a livello provinciale

Applicando le percentuali ottenute alla produzione regionale di pastazzo, si ottengono i valori con dettaglio provinciale (Tab.2.4).

<i>Provincia</i>	<i>Pastazzo arance [q]</i>	<i>Pastazzo piccoli frutti [q]</i>	<i>Pastazzo limoni [q]</i>	<i>Pastazzo totale [q]</i>
Cosenza	100.992	41.929	129	143.050
Catanzaro	27.543	11.435	35	39.014
Reggio di Calabria	394.788	163.904	505	559.197
Crotona	36.724	15.247	47	52.018
Vibo Valentia	9.181	3.812	12	13.005
Calabria	569.229	236.326	729	806.284

Tabella 2.4: Pastazzo prodotto nella regione Calabria per Provincia

Come ci si attendeva, l'impatto maggiore è associato alla provincia di Reggio Calabria, in cui si concentrano sia la maggiore produzione di agrumi, arance soprattutto, che il maggior numero di imprese di trasformazione (Fig.2.11).

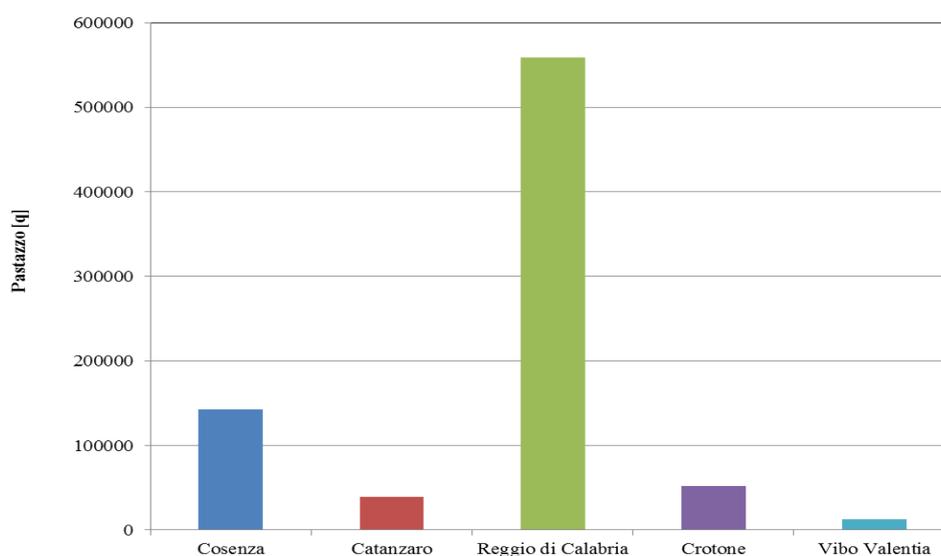


Figura 2.11: Produzione di pastazzo d'agrumi per Provincia

2.1.3.3 Stima dei reflui zootecnici

L'attività agro-zootecnica nazionale produce notevoli quantità di reflui liquidi e solidi di diverse tipologie (liquami o reflui palabili, derivati da specie zootecniche diverse, originati da stabulazioni e/o trattamenti diversi) stimati nell'ordine di circa 150 milioni di tonnellate/anno. Tali reflui, se impiegati in modo eccessivo o immessi al di fuori del sistema agricolo, costituiscono un'elevata fonte di inquinamento per la presenza di metalli pesanti, solidi sospesi e microrganismi patogeni. Per tali caratteristiche, essi vengono considerati fonte di un potenziale danno ambientale, comportando alterazioni delle caratteristiche fisiche, idro-pedologiche e microbiologiche dei suoli. L'impiego di tali reflui in trattamenti anaerobici consente non solo di limitare gli apporti azotati al suolo, ma anche di smaltire tali matrici per ricavarne energia pulita.

Per la valutazione della consistenza zootecnica sono stati utilizzati due diverse serie di dati, in particolare, i dati relativi ai capi bovini/bufalini, suini edovicaprini sono stati estrapolati dalla Banca Dati Nazionale dell'Anagrafe Zootecnica, con riferimento all'anno 2011/2012 [17], in quanto disponibili con riferimento sia regionale che provinciale, mentre i dati del comparto avicolo, disponibili a livello regionale e provinciale, sono stati estrapolati, dal 6° Censimento 2010 sull'Agricoltura, condotto dall'ISTAT[18].

Al fine di dare indicazioni su quantitativi e localizzazione dei reflui zootecnici destinabili a fermentazione anaerobica, è stato necessario elaborare i dati sulla consistenza zootecnica delle varie specie allevate. Sul territorio regionale, per l'anno 2011/12, sono stati rilevati 694.814 capi tra bovini e bufalini (113.065 capi pari al 16,3%), suini (124.029 capi pari al 17,9%) ed

ovicaprini (457.720 capi pari al 65,9%) [17]. Gli avicoli contano, in regione, oltre un milione di capi (Tab.2.5) [18].

Tipologia allevamento	Bovini*	Bufalini*	Suini*	Ovini*	Caprini*	Avicoli**
CATANZARO	11.541	180	15.528	50.853	17.406	15.980
COSENZA	48.739	909	46.247	72.897	62.768	459.564
CROTONE	18.083	339	19.422	70.835	19.102	222.564
REGGIO CALABRIA	22.301	25	38.291	58.927	52.664	252.758
VIBO VALENTIA	10.946	0	4.541	30.947	5.308	247.491
CALABRIA	111.610	1.455	124.029	295.162	162.558	1.198.357

Tabella 2.5: Consistenza dei capi allevati per specie- suddivisione provinciale (Fonte: *elaborazione dati BDN-IZS 2011/2012[103] ed **ISTAT 2010 [18])

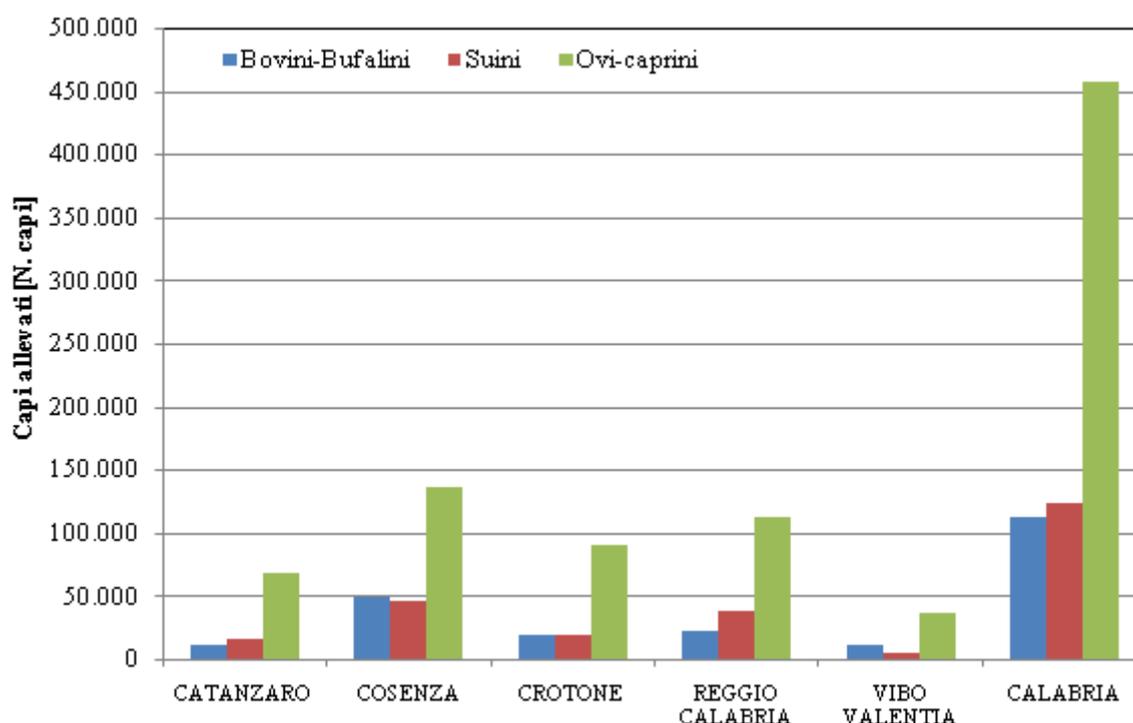


Figura 2.12: Consistenza zootecnica per Provincia (N. capi/anno 2011/2012) (Fonte: elaborazione dati BDN-IZS 2011/2012 [17])

Dall'analisi dei dati a livello provinciale (Fig.2.12), si evidenzia l'importanza degli allevamenti ovi-caprini in tutta la Regione, con una distribuzione pressochè uniforme nelle province di Cosenza e Reggio Calabria, seguite da Crotona, Catanzaro e Vibo Valentia. Le maggiori concentrazioni delle specie bovine e suine si rilevano nella provincia di Cosenza, seguita da Reggio Calabria e Crotona, mentre il peso di tali allevamenti è nettamente inferiore nelle altre due province calabresi.

Per quanto riguarda gli avicoli (Fig.2.13), la concentrazione maggiore si ha nella provincia di Cosenza, che copre il 38,3% della consistenza totale, seguono Reggio Calabria, Vibo Valentia e Crotone, con una percentuale media del 20% ciascuna, e Catanzaro, la cui copertura è pari ad appena il 2% .

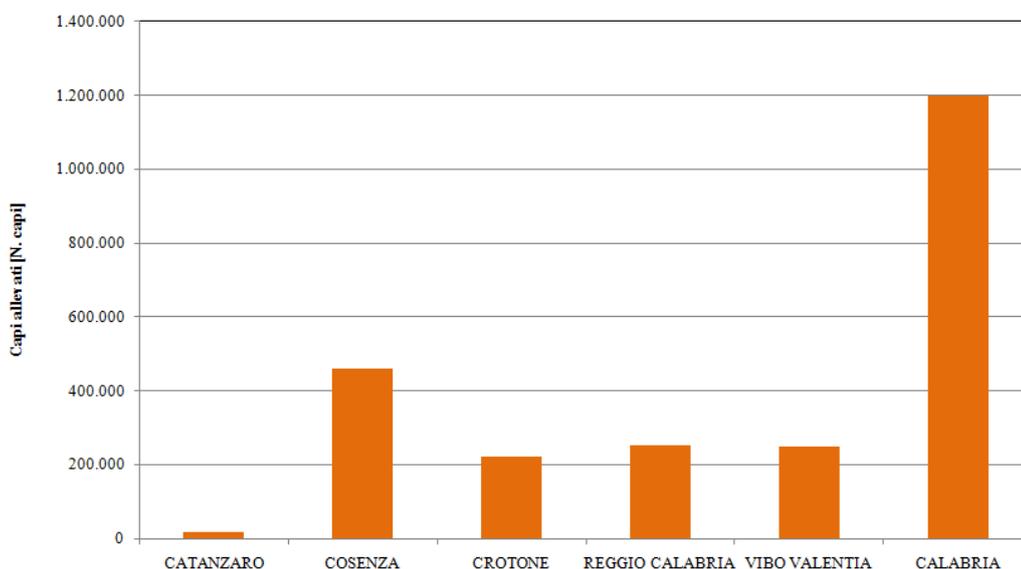


Figura 2.13: Consistenza avicoli suddivisi per Provincia (N. capi/anno 2010) (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2010 [18])

Ai fini della stima dei reflui zootecnici potenzialmente impiegabili come substrati per i digestori anaerobici, le uniche tipologie di allevamenti che vengono considerate sono quelle bovine, suine ed avicole, in quanto le deiezioni ovi-caprine risultano inadatte a tale scopo. I coefficienti unitari di produzione in relazione alla specie ed alla categoria prevalente scelti fanno riferimento agli indici riportati in un'indagine ISTAT del 2006 [19] e riassunti nelle tabelle seguenti, per i bovini (Tab.2.6), i suini (Tab.2.7) e gli avicoli (Tab.2.8).

Classe di età [mesi]	PV medio [kg]	Deiezioni liquide [l/100 kg PV*d]	Deiezioni solide [kgss/100 kgPV*d]
0-12	200	5.3	0.66
12-24	400	6.8	0.82
>24	650	8.2	1.05

Tabella 2.6: Indice di produzione delle deiezioni bovine e bufaline in relazione alla classe di età dell'animale [19]

<i>Tipologia animale</i>	<i>Deiezioni liquide [l/100 kg PV*d]</i>	<i>Deiezioni solide [kgss/100 kgPV*d]</i>	<i>PV medio [kg]</i>
Scrofe	12.5	0.53	160
Lattonzoli	2.5	0.73	15
Magroncelli	7	0.35	50
Ingrasso (magroni, grassi, scrofette)	11	0.44	100
Verro/Cinghiale	8	0.53	160

Tabella 2.7: Indice di produzione delle deiezioni suine in relazione alla tipologia di animale[20, 19]

<i>Tipologia animale</i>	<i>PV medio [kg]</i>	<i>Deiezioni solide [kgss/100 kgPV*d]</i>
Polli da carne	1	1.08
Galline ovaiole	2	1.5
Altro pollame	3.9	0.59

Tabella 2.8: Indice di produzione delle deiezioni avicole in funzione della tipologia di animale[19]

In relazione agli indici di produzione riportati, sono stati rielaborati i dati sulla consistenza bovina, suina ed avicola in modo tale da avere congruenza di informazioni. I dati sono riportati, con dettaglio provinciale, nelle tabelle a seguire (Tabb.2.9-2.11).

<i>Provincia</i>	<i>0-12 mesi</i>	<i>12-24 mesi</i>	<i>> 24 mesi</i>
CATANZARO	3.193	2.168	6.361
COSENZA	12.529	8.838	28.282
CROTONE	4.991	2.894	10.537
REGGIO CALABRIA	3.777	3.955	14.594
VIBO VALENTIA	2.677	2.169	6.101
CALABRIA	27.167	20.023	65.874

Tabella 2.9: Consistenza dei capi bovini e bufalini allevati per classe d'età (Fonte: elaborazione dati BDN-IZS 2011/2012 [17])

<i>Provincia</i>	<i>Scrofe</i>	<i>Lattonzoli</i>	<i>Magroncelli</i>	<i>Da ingrasso</i>	<i>Verri</i>	<i>Cinghiali</i>
N. capi						
CATANZARO	408	1.142	867	2.481	48	27
COSENZA	2.256	2.416	1.482	8.197	215	509
CROTONE	463	1.365	410	3.546	42	16
REGGIO CALABRIA	1137	1212	1690	6.964	138	1
VIBO VALENTIA	268	303	60	817	36	1
CALABRIA	4.532	6.439	4.509	22.005	479	553

Tabella 2.10: Consistenza dei capi suini allevati in funzione della categoria di appartenenza (Fonte: elaborazione dati BDN-IZS 2011/2012 [17])

<i>Provincia</i>	<i>Polli da carne</i>	<i>Galline ovaiole</i>	<i>Altro pollame</i>
CATANZARO	749	13.934	154
COSENZA	180.539	112.240	154.055
CROTONE	15.708	146.378	90.183
REGGIO CALABRIA	159.589	62.417	109
VIBO VALENTIA	446	65.842	180.151
CALABRIA	357.031	400.811	424.652

Tabella 2.11: Consistenza capi avicoli per Provincia e tipologia di allevamento (Fonte: elaborazione dati ISTAT 2010 [18])

A questo punto, nota la consistenza per ciascuna tipologia di allevamento considerata, noti gli indici di produzione ed i pesi vivi complessivi (peso vivo medio per numero di capi complessivi), è stato possibile calcolare l'ammontare delle deiezioni liquide e solide per ciascuna specie (Tab.2.12) e, di conseguenza, le quantità totali di liquame e letame zootecnico e avicolo (Tab.2.13).

PROVINCIA	<i>Bovini-Bufalini</i>		<i>Suini</i>		<i>Avicoli</i>
	Deiezioni liquide [mc/anno]	Deiezioni solide [tss/anno]	Deiezioni liquide [mc/anno]	Deiezioni solide [tss/anno]	Deiezioni solide [tss/anno]
Catanzaro	157.629	19.980	14.552	649	157
Cosenza	686.417	87.070	54.986	2.430	3.235
Crotone	253.030	32.118	18.598	811	2.422
Reggio Calabria	337.797	42.910	39.230	1.670	1.313
Vibo Valentia	150.574	19.084	5.531	242	2.236
Calabria	1.585.446	201.161	132.897	5.802	9.363

Tabella 2.12: Consistenza delle deiezioni liquide e solide prodotte dagli allevamenti bovini e bufalini, suini e le deiezioni solide avicole

	<i>Liquame totale [mc/anno]</i>	<i>Letame zootecnica [tss/anno]</i>	<i>Letame avicolo [tss/anno]</i>	<i>Letame totale [tss/anno]</i>
CATANZARO	172.181	20.629	157	20.786
COSENZA	741.403	89.501	3.235	92.736
CROTONE	271.628	32.930	2.422	35.352
REGGIO CALABRIA	377.026	44.580	1.313	45.893
VIBO VALENTIA	156.105	19.327	2.236	21.563
CALABRIA	1.718.343	206.962	9.363	216.325

Tabella 2.13: Consistenza totale del liquame e del letame prodotto annualmente nelle province calabresi

Le province in cui si ha una maggiore produzione di deiezioni sono Cosenza e Reggio Calabria, seguite da Crotone, Catanzaro e Vibo Valentia (Fig.2.14). La suddivisione riportata in Tab.2.13 deriva dal fatto che le deiezioni avicole hanno caratteristiche chimico-fisiche alquanto differenti dalle deiezioni bovine e suine, per cui occorre tenere conto delle

problematiche che l'impiego di tale tipologia di refluo può provocare sui processi di digestione anaerobica.

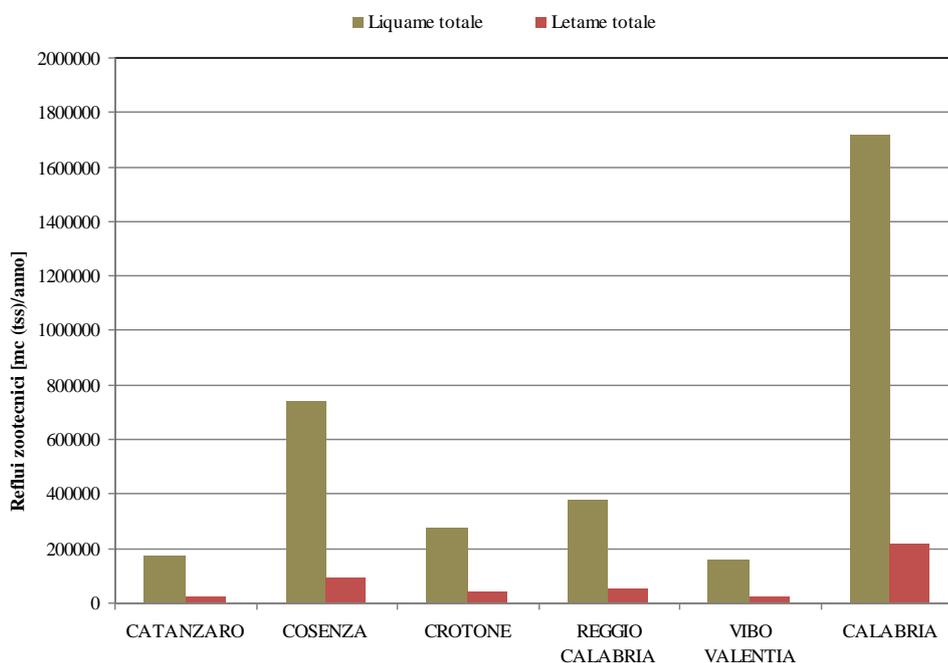


Figura 2.14: Reflui zootecnici suddivisi per Provincia

2.1.3.4 Stima dei reflui caseari

In Calabria la filiera lattiero casearia ha un peso modesto sia sul fronte della produzione di latte fresco, sia sul prodotto trasformato, con una percentuale di contribuzione del tutto marginale sul totale valore di produzione nazionale. Infatti, con un valore di produzione ai prezzi di base nel 2006 di 34 milioni di euro, la Calabria si posiziona tra le regioni italiane con un VP più basso [4].

Allo stesso modo, come si può evincere dal grafico riportato in Fig.2.15, la Calabria si colloca nelle ultime posizioni anche sul fronte della produzione industriale dei prodotti della filiera (latte alimentare, burro e formaggi).

Le unità produttive operanti nel settore lattiero-caseario sono in totale 60 [7], di cui 55 caseifici e centrali del latte, e 5 tra stabilimenti di aziende agricole ed enti cooperativi agricoli. I volumi di latte raccolti ammontano a 547 mila quintali, con una produzione di latte trattato igienicamente pari a poco più di 250 mila quintali, di burro pari a poco più di 2 mila quintali e circa 122 mila quintali di formaggi.

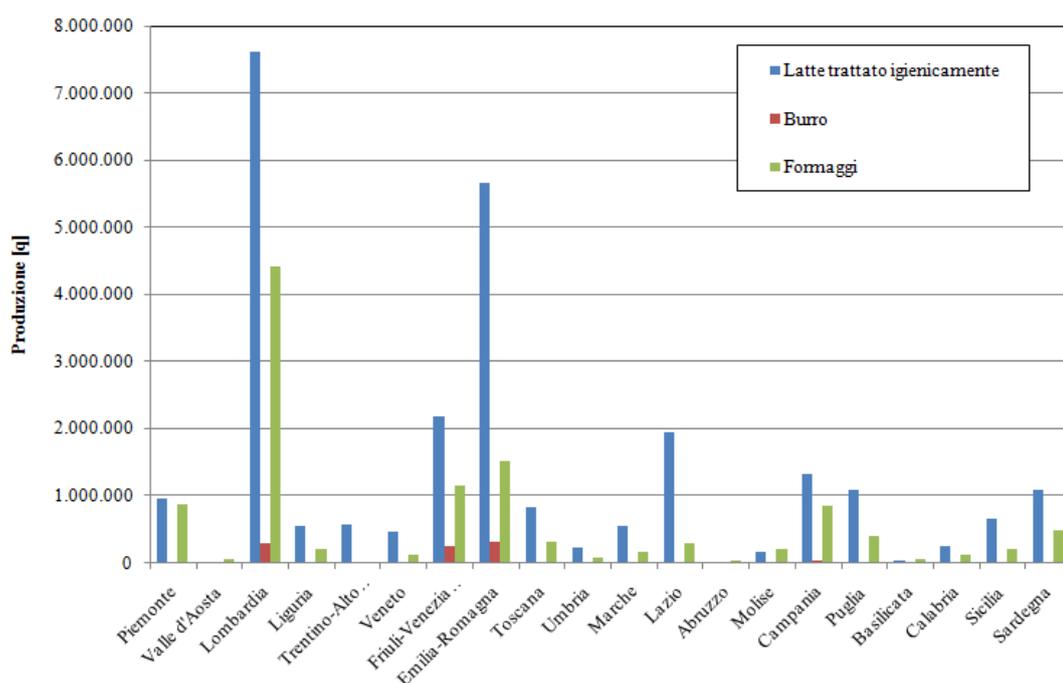


Figura 2.15: Produzione di latte trattato igienicamente, burro e formaggi prodotti per Regione (Fonte: Elaborazione dati ISTAT 2011[7])

A fronte di una produzione esigua di prodotti caseari, rispetto alla media nazionale, occorre comunque considerare che dal punto di vista ambientale, il settore caseario presenta un notevole impatto dal momento che la produzione di siero, che costituisce il principale sottoprodotto della caseificazione ed il maggiore responsabile dell'inquinamento prodotto dai caseifici, rappresenta circa l'80-90% del volume totale di latte lavorato ed è circa 6 volte la produzione di formaggio ottenuto. Per le caratteristiche chimico-fisiche possedute e per la regolarità della produzione, d'altro canto, il siero costituisce anche un ottimo substrato per la digestione anaerobica, sebbene solo il 5% (siero acido) del siero totale prodotto possa essere impiegato a tale scopo, mentre il rimanente 95%, siero dolce, ha già un proprio mercato specifico ed è considerato materia prima secondaria per usi alimentari umani e per l'estrazione di proteine.

A partire, pertanto, dalle percentuali sopra riportate, in prima istanza si è proceduto a stimare le quantità di siero digeribile a livello regionale, sia in funzione dei quantitativi di latte trattato che di formaggi prodotti. Poiché i dati ISTAT [7] disponibili non hanno un dettaglio provinciale, per poter rilevare la distribuzione territoriale del refluo caseario si è tenuto conto dell'incidenza dei caseifici presenti in ogni singola provincia sul totale regionale. Le percentuali ottenute sono state applicate alle quantità di siero ricavate a livello regionale. Le quantità di siero acido sono state calcolate considerando il 5% del siero totale (Tab.2.14).

	<i>Caseifici [%]</i>	<i>Latte trasformato [q]</i>	<i>Formaggi [q]</i>	<i>Siero totale [q] da-a</i>	<i>Siero acido [q] da-a</i>
Cosenza	34%	100.143	40.990	80.115-243.891	4.006-12.195
Catanzaro	29%	86.791	35.525	69.433-211.372	3.472-10.569
Crotone	12%	36.719	15.030	29.375-89.427	1.469-4.471
Reggio Calabria	15%	43.395	17.762	34.716-105.686	1.736-5.284
Vibo Valentia	10%	30.043	12.297	24.034-73.167	1.202-3.658
Calabria		297.092	121.604	237.674-723.544	11.884-36.177

Tabella 2.14: Quantità di siero totale ed acido prodotto annualmente a livello regionale e provinciale

Come si evince dai dati riportati in tabella 2.14, le quantità variano notevolmente se si considerano come dato di partenza le quantità di latte trasformato o i quantitativi di formaggio prodotto.

Considerando i valori medi, si può osservare (Fig.2.16) che le province con la maggiore produzione di refluo caseario sono Cosenza e Catanzaro con circa 8 mila quintali di siero acido, seguite da Reggio Calabria, con una produzione di 3500 quintali e Crotone e Vibo Valentia, con volumi pari, rispettivamente, a 3 e 2.4 mila quintali.

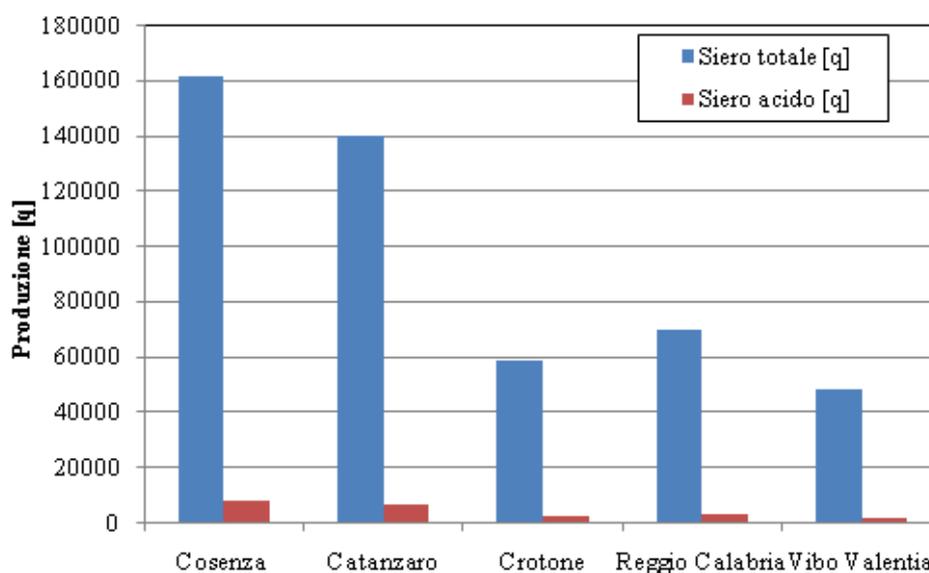


Figura 2.16: Produzione media di siero totale ed acido a livello provinciale

2.1.3.5 Stima degli scarti di macellazione

In Calabria la filiera delle produzioni zootecniche della carne nei tre compartibovino,ovicaprino e suino nel complesso ha un peso modesto con una percentuale di contribuzione del tutto marginale sul totale valore di produzione nazionale [4].

Gli stabilimenti di macellazione presenti in Calabria al 2012 sono 80 [17], la maggior parte dei quali concentrati nella provincia cosentina, circa il 35%, seguita da Reggio Calabria, con il 22,5%, Crotone e Catanzaro, con una percentuale ciascuna del 17,5%, e Vibo Valentia per la restante parte. La maggior parte degli stabilimenti si occupa principalmente della macellazione di bovini e bufalini, ma consistente è anche la macellazione degli ovicaprini, il cui allevamento, come visto, gioca un ruolo importante nel settore zootecnico calabrese. Un unico impianto, ubicato nella provincia di Cosenza, è destinato alla sola macellazione degli avicunicoli (Tab.2.15).

<i>TIPOLOGIA STABILIMENTI DI MACELLAZIONE</i>	<i>CZ</i>	<i>CS</i>	<i>KR</i>	<i>RC</i>	<i>VV</i>
Bovini e Bufalini	5	12	7	8	3
Suidi	0	1	1	0	0
Bovini e Bufalini-Suidi	1	1	3	0	0
Bovini e Bufalini-Ovini e Caprini-Suidi	0	3	2	4	2
Bovini e Bufalini-Ovini e Caprini-Suidi-Equidi	6	7	1	2	1
Conigli-Avicoli	0	1	0	0	0
Ovini e Caprini-Suidi	0	1	0	0	0
Specie non indicata	2	2	1	4	0
Totale	14	28	14	18	6

Tabella 2.15: Stabilimenti di macellazione suddivisi per Provincia e per tipologia di capo macellato (Fonte: elaborazione dati BDN-IZS 2011/2012 [17])

I dati sul numero di capi macellati in Calabria sono stati ricavati dall'ISTAT [21], con riferimento al 2010. I dati sono suddivisi per tipologia di animale e riportano i capi macellati, il peso vivo complessivo e quello medio, la resa al macello ed il peso morto. La differenza tra peso morto e peso vivo fornisce la quantità totale di scarto ottenuto per quella specie, tuttavia, come si è detto, non tutto lo scarto può essere avviato in digestione anaerobica; per tale motivo, per il calcolo della frazione di SOA avviabile a digestione anaerobica sono stati applicati gli indici di produzione di scarto digeribile in relazione al peso vivo dell'animale (Cap.1), ottenendo i quantitativi regionali riportati in Tab.2.16.

<i>Tipologia capo macellato</i>	<i>Capi Macellati [n.]</i>	<i>Peso vivo [q]</i>	<i>Resa media [%]</i>	<i>Peso morto [q]</i>	<i>Scarto totale [q/anno]</i>	<i>SOA [% su pv]</i>	<i>Scarto digeribile [q/anno]</i>
Bovini	52.894	241.083	54,9	132.411	108.672		18.737
Bufalini	274	1.087	48,5	527	560	10,41	113
Suini	98.745	121.530	78,5	95.434	26.096	12,88	15.653
Ovicaprini	152.368	21.796	54,1	11.795	10.001	21	4.577
Avicoli	104.716	2.577	75,49	1.945,06	631,68	30	515

Tabella 2.16: Quantitativo di scarto digeribile prodotto nella regione Calabria (Fonte:elaborazione su dati ISTAT 2010 [21])

La stessa procedura non è stata applicata a livello provinciale in quanto i dati ISTAT [21] non hanno tale dettaglio. Per ovviare a ciò, e poter fare una stima dei capi macellati per singola provincia si è tenuto conto della distribuzione degli stabilimenti di macellazione in relazione a ciascuna specie macellata (Tab.2.15). Le percentuali, che indicano quanta parte della consistenza bovina, suina, ovicaprina o avicola è stata macellata in una determinata provincia, sono state calcolate dividendo la quantità totale di capi macellati per tipologia, per il numero totale di stabilimenti regionali e moltiplicando il valore così ottenuto per il numero di macelli che nella data provincia trattano quei capi; il valore così ottenuto è stato poi rapportato al numero totale regionale di capi macellati per quella specifica tipologia, ottenendo, in tal modo, la percentuale attribuibile a ciascuna provincia (Tab.2.17).

<i>Tipologia capo macellato</i>	<i>% Capi Macellati</i>				
	CZ	CS	KR	RC	VV
Bovini e bufalini	17,9%	34,3%	17,9%	20,9%	9,0%
Suini	20,1%	36,8%	17,2%	17,2%	8,6%
Ovicaprini	21,6%	38,9%	7,2%	21,6%	10,8%
Avicoli	0,00%	100,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Tabella 2.17: Percentuale di capi macellati in ciascuna provincia per tipologia di animale in funzione della distribuzione degli stabilimenti di macellazione

Applicando le percentuali di cui sopra allo scarto digeribile calcolato in Tab.2.15, sono stati determinati i quantitativi suddivisi per provincia e tipologia di animale macellato (Tab.2.18).

<i>Provincia</i>	<i>Scarti di macellazione digeribili [q/anno]</i>			
	<i>Bovini e bufalini</i>	<i>Suini</i>	<i>Ovicaprini</i>	<i>Avicoli</i>
Cosenza	6.471	5.767	1.782	515
Catanzaro	3.376	3.146	987	0
Crotone	3.376	2.696	329	0
Reggio Calabria	3.939	2.696	987	0
Vibo Valentia	1.688	1.348	493	0
Calabria	18.850	15.653	4.577	515

Tabella 2.18: Scarti prodotti a livello provinciale per tipologia di animale

La maggiore fonte di substrato digeribile deriva dalla macellazione dei capi bovini-bufalini e suini che costituiscono, rispettivamente circa il 48% ed il 40% della produzione regionale, seguiti dalla macellazione degli ovicapri e degli avicoli, che rappresentano il restante 12% (Fig.2.17). Anche in questo caso, Cosenza si presenta come la provincia con la più alta produzione complessiva di biomasse avviabili a trattamenti anaerobici, con circa 14 mila quintali di scarti potenzialmente sfruttabili, a pari merito si presentano le province di Reggio Calabria e Catanzaro, con quantitativi prossimi agli 8 mila quintali l'anno, seguite dalla

provincia di Crotone con poco più di 6 mila quintali e Vibo Valentia, con poco meno di 4 mila quintali di scarti di macellazione (Fig.2.18).

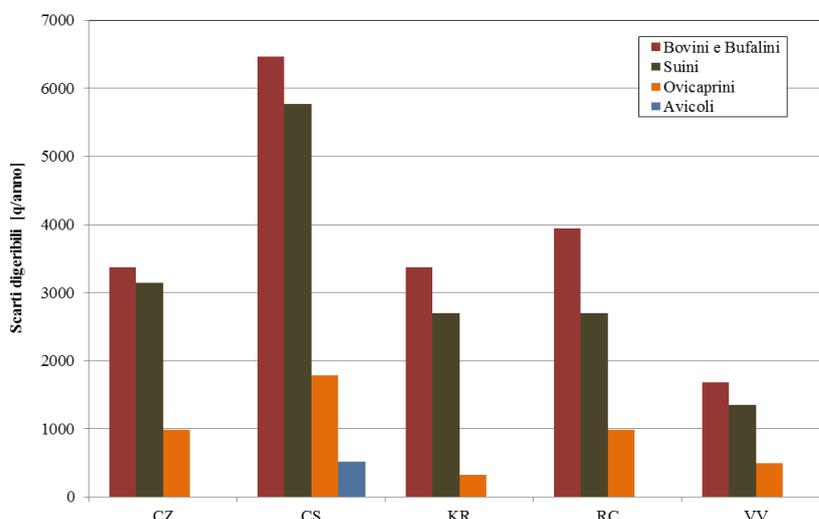


Figura 2.17: Produzione degli scarti di macellazione avviabili in digestione anaerobica suddivisa per tipologia di capo macellato e per Provincia

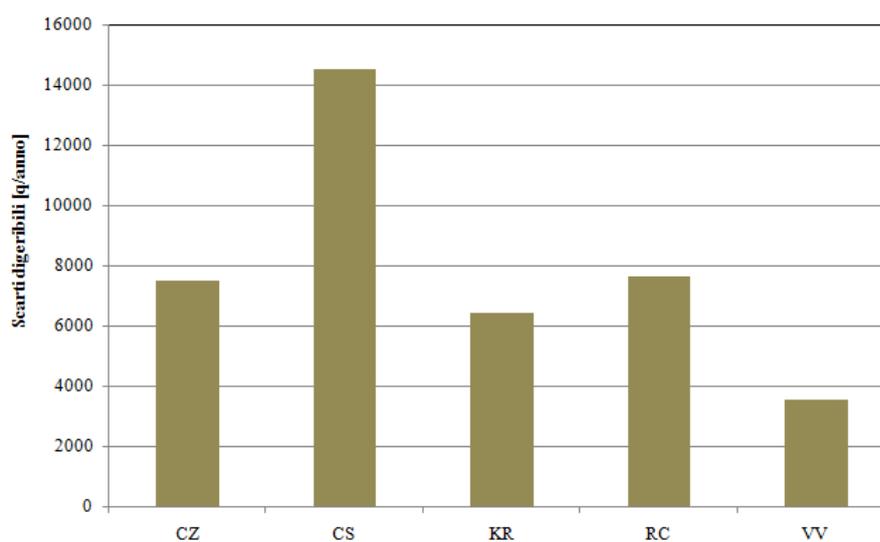


Figura 2.18: Produzione totale degli scarti di macellazione avviabili in digestione anaerobica a livello provinciale

In conclusione, dall'indagine condotta sulle potenzialità delle biomasse presenti sul territorio calabrese è emerso che sono prodotti annualmente poco più di 3 milioni di tonnellate di scarti impiegabili come substrati per processi di digestione anaerobica; di questi le quote più rilevanti sono da attribuire ai liquami, che rappresentano circa il 56% del totale ed ai reflui oleari che coprono una fetta pari a circa il 34%, seguono il letame con il 7%, il pastazzo d'agrumi con circa il 3%, ed infine il siero e gli scarti di macellazione per la restante parte (Fig.2.19).

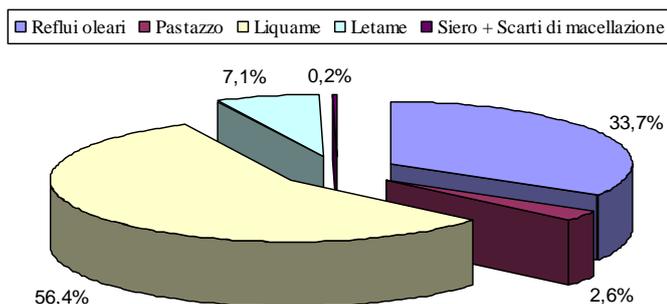


Figura 2.19: Incidenza delle singole tipologie di scarti sul totale regionale

Le province che presentano la maggiore potenzialità energetica sono Cosenza e Reggio Calabria che da sole sono fonte di più del 60% della produzione regionale, mentre Vibo Valentia rappresenta il fanalino di coda, con solo l'8.7% (Fig.2.20).

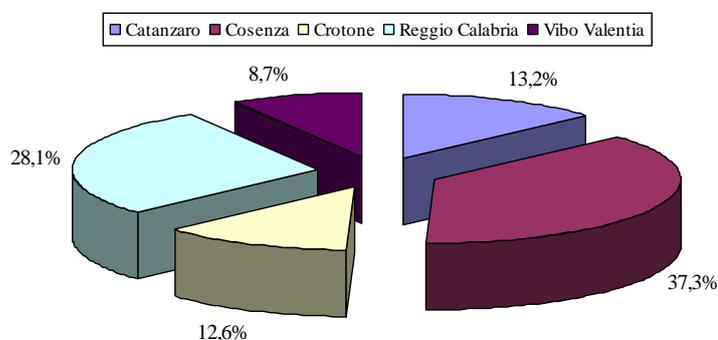


Figura 2.20: Incidenza delle Province sulla produzione di biomasse regionale

I reflui zootecnici, sebbene siano quantitativamente le matrici più consistenti, è noto siano caratterizzati da rese non elevate, ed, infatti, la co-digestione di effluenti zootecnici con altri scarti organici al fine di aumentare la produzione di biogas è pratica standard in Europa ormai da diversi anni [22]. I reflui oleari, il pastazzo, il siero e gli scarti di macellazione, potrebbero, pertanto, essere impiegati a tale scopo, sebbene sia necessaria un'oculata scelta nelle percentuali impiegabili. Diversi problemi, infatti, possono nascere da un utilizzo non congruo delle diverse matrici; un'aggiunta incontrollata di oli e grassi contenuti nello scarto, ad esempio, può determinare un'eccessiva formazione di schiume; un quantitativo eccessivo di deiezioni avicole può causare tossicità alla flora metanigena a causa di una concentrazione eccessiva di ammoniaca; alcune sostanze quali gli scarti di macellazione, ed in generale le sostanze ad elevato tenore proteico, possono formare metaboliti inibitori del processo anaerobico, quale, ad esempio, l'ammoniaca [22], ed altri quali il pastazzo ed i reflui oleari, possono indurre un'eccessiva acidificazione del substrato all'interno del reattore. In relazione ai reflui oleari, inoltre, occorre tenere in considerazione che le rese potenziali di biogas ottenibili risentono sia dell'elevata stagionalità di tale tipologia di residuo, sia della

consistente presenza di sostanze biorefrattarie, quali i polifenoli, che, inibendo l'attività batterica, non consentono di sfruttarne a pieno le potenzialità metanigene nei digestori anaerobici. A tal proposito, oltre all'impiego in co-digestione delle acque di vegetazione e sanse con reflui bovini ed altri scarti, al fine di diluire l'effetto inibente della frazione fenolica, potrebbe essere interessante valutare la possibilità di applicare pre-trattamenti ad hoc, che consentano di aumentare la digeribilità anaerobica dei reflui oleari stessi. È proprio in tale ottica che la parte sperimentale portata avanti nel seguente lavoro di Dottorato si è incentrata sulla messa a punto di un processo di pre-trattamento di tipo ossidativo, mediante perossido d'idrogeno, che abbatta le concentrazioni dei polifenoli presenti nei reflui oleari senza incidere significativamente sul carico organico, e sull'impiego in processi di digestione e co-digestione anaerobica delle stesse matrici, sia tal quali che pre-trattate, al fine di individuare le condizioni ottimali che massimizzano la resa di biogas e metano.

Prima di passare alla parte sperimentale vera e propria, nei capitoli a seguire saranno descritti i processi che entrano in gioco durante la digestione anaerobica ed i fattori che li influenzano, e, successivamente, le tipologie di pre-trattamenti più diffusi al fine di aumentare la biodegradabilità anaerobica delle biomasse, e, di conseguenza, le rese metanigene delle stesse.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Programma di Sviluppo Rurale della Regione Calabria 2007-2013 (Regolamento (CE) n. 1698/2005). Allegato 2-Le filiere
- [2] Banca d'Italia-Filiale di Catanzaro. Serie Economie regionali. Numero 20 - giugno 2012. L'economia della Calabria
- [3] L'agricoltura nell'economia calabrese (tratto da Tatiana Castellotti, "Economia, Agricoltura, Ruralità e politiche di sviluppo in Calabria", 2008) INEA
- [4] CNR-ISSM (a cura di). (2008). Analisi economico strutturale delle diverse filiere agroalimentari nel mezzogiorno - Il settore agroalimentare in Calabria. Quaderno ISSM n. 130-A. Napoli, 2008
- [5] Panzarella A. (2010). La demografia delle imprese. 8ª GIORNATA DELL'ECONOMIA - Osservatorio Economico Unioncamere Calabria. Lamezia Terme, 10 Maggio 2010
- [6] ARSSA (Agenzia Regionale per lo Sviluppo e per i Servizi in Agricoltura). (2005). Carta di attitudine dei suoli allo spargimento delle acque di vegetazione della Regione Calabria. Monografia divulgativa
- [7] ISTAT (2011). Dati congiunturali su Agricoltura e Zootecnia. Consultato in agri.istat.it
- [8] Unaprol. (2012). Lo scenario economico di settore. Consultato in www.unaprol.it
- [9] Unaprol. Filiera olivicola: analisi struttura di un campione di imprese, campagna 2004/2005. Consultato in www.unaprol.it
- [10] Agriconsulting (2009). Studio sulla valorizzazione energetica delle biomasse ritraibili dalla filiera olivicola. Programma Triennale di Attività ai sensi del Reg. 2080/2005 Relazione finale Marzo 2009
- [11] ISTAT (2007). Indagine SPA. Consultato in agri.istat.it
- [12] ISTAT (2012). Dati congiunturali su Agricoltura e Zootecnia. Consultato in agri.istat.it
- [13] Aguglia L.; Carrillo F.; Madau F. A.; Perito M. A. (INEA, a cura di). (2008). La commercializzazione degli agrumi freschi e trasformati. QUADERNO N. 3, (1- 50)
- [14] Calabretta M.L.; Tittarelli F.; Trinchera A.; Di Bartolomeo E.; De Simone C.; Pierandrei F.; Giuffrida A.; Rea E.; Intrigliolo F. (2004). Compost production utilizing citrus waste. 10th International Society of Citriculture (ISC) Congress. Agadir, Morocco, 15-20 February
- [15] Rapisarda P.; Intelisano S.; Fanella F.; Intrigliolo F.; Tittarelli F.; Canali S.; Benedetti A.; Sequi P. (1998). Utilizzo degli scarti di lavorazione dell'industria agrumaria. L'Informatore Agrario LIV, 11, 93-97
- [16] Impiego dei sottoprodotti della filiera agrumaria per la produzione di fertilizzanti organici. *Università Mediterranea di Reggio Calabria. Reggio di Calabria, 11 aprile 2008.* Consultato in www.unirc.it/documentazione/materiale.../598_2009_214_7061.pdf
- [17] Istituto Zooprofilattico Sperimentale (IZS) di Teramo – Banca Dati Nazionale (BDN) dell'Anagrafe Nazionale Zootecnica-Statistiche (2011/2012)
- [18] ISTAT (2010)– VI Censimento Generale dell'Agricoltura. Consultato in www.istat.it
- [19] ISTAT (2006) – Waste statistics on agriculture, forestry and fishing sectors. Essays n. 17 –2006
- [20] Colonna N.; Alfano V.; Gaeta M. (2009). La stima del potenziale di biogas da biomasse di scarto del settore zootecnico in Italia. *ENEA. Report RSE/2009/201*
- [21] ISTAT (2010). Dati congiunturali su Agricoltura e Zootecnia. Consultato in agri.istat.it

[22] Piccinini S.; Bonazzi G.; Fabbri C.; Sassi D.; Schiff M.C.; Soldano M.; Verzellesi F. (2007). Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto, Manuale pratico. CRPA, Ed.AIEL (Padova)

CAPITOLO 3

La produzione di biogas

3.1 Introduzione

La filiera del biogas, come detto, è quella che può presentare le maggiori ricadute sull'economia italiana, in particolare sull'agricoltura e sulle filiere ad essa connesse, essendo l'unica che utilizza prevalentemente biomasse prodotte dalle aziende agricole, come sottoprodotti e colture dedicate, ma anche effluenti zootecnici e sottoprodotti agroindustriali per l'alimentazione degli impianti di digestione. Quest'ultima, tra le diverse tipologie di impianti oggi disponibili per la valorizzazione di materie organiche, rappresenta, indubbiamente, la tecnologia che produce le minori quantità di emissioni nocive nell'ambiente, nonché le maggiori rese di valorizzazione metanigena delle materie utilizzate [1], fornendo, da un lato un'energia molto flessibile nell'uso finale, quale il biogas, e dall'altro un fertilizzante, il digestato, che residua dal trattamento anaerobico, il quale contiene una consistente frazione carbonica e gran parte dei nutrienti provenienti dalle matrici organiche in ingresso [2].

In Europa, la diffusione della digestione anaerobica [3,4] è incominciata nel settore della stabilizzazione dei fanghi di depurazione ed attualmente è considerata una delle tecnologie migliori per il trattamento delle acque reflue industriali ad alto carico organico, oltre che per il trattamento della frazione organica raccolta in modo differenziato dei rifiuti urbani (Forsu), in miscela con altri scarti organici agro-industriali, residui colturali, colture energetiche, scarti di macellazione e con liquami zootecnici (codigestione) [5].

La spinta verso l'impiego della digestione anaerobica sembra oggi provenire non solo dalla possibilità di remunerazione dell'energia elettrica prodotta dall'impiego del biogas, ma anche dalla "Direttiva nitrati" (Dir. CEE 676/91, recepita in Italia con D.Lgs n. 152 del 11/5/99) che, nell'ottica di proteggere le acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti

agricole, limita la possibilità di spandere reflui zootecnici sui terreni, con conseguente necessità di un loro trattamento preliminare [2].

Il crescente interesse per tale tecnologia di conversione delle biomasse è confermato dai dati sulla produzione di energia primaria da biogas che, secondo un'indagine condotta da Euroobserver [6], nel solo 2010, ha subito in Europa una crescita del 31.3% rispetto al 2009. Tale fonte di energia deriva per il 26.8% da discariche, per il 9.8% da impianti di trattamento di reflui civili ed industriali e per il 63.4% da impianti appositamente creati per il recupero di energia mediante metanizzazione nel settore agricolo o agro-industriale (Fig.3.1).

	2009				2010*			
	Décharges Landfill gas	Stations d'épuration ¹ Sewage sludge gas ²	Autres biogaz ² Other biogas ²	Total Total	Décharges Landfill gas	Stations d'épuration ¹ Sewage sludge gas ²	Autres biogaz ² Other biogas ²	Total Total
Germany	265,5	386,7	3 561,2	4 213,4	232,5	402,6	6 034,5	6 669,6
UK	1 474,4	222,6	0,0	1 697,0	1 499,4	272,8	0,0	1 772,2
Italy	361,8	5,0	77,5	444,3	383,8	7,0	87,7	478,5
France**	442,3	45,2	38,7	526,2	323,7	41,6	48,0	413,3
Netherlands	39,2	48,9	179,8	267,9	36,7	50,2	206,5	293,4
Spain	140,9	10,0	32,9	183,7	119,6	12,4	66,7	198,7
Czech Rep.	29,2	33,7	67,0	129,9	29,5	35,9	111,3	176,7
Austria	4,9	19,0	135,9	159,8	5,1	22,5	143,9	171,5
Belgium	42,7	2,1	80,5	125,3	41,9	14,6	70,9	127,4
Poland	35,7	58,0	4,5	98,0	43,3	63,3	8,0	114,6
Sweden	34,5	60,0	14,7	109,2	35,7	60,7	14,8	111,2
Denmark	6,2	20,0	73,4	99,6	8,1	20,1	74,0	102,2
Greece	46,3	9,5	0,2	56,0	51,7	15,0	1,0	67,7
Ireland	42,2	8,1	4,1	54,4	44,2	8,6	4,5	57,3
Finland	26,0	12,6	2,8	41,4	22,7	13,2	4,5	40,4
Hungary	2,8	10,5	17,5	30,9	2,6	12,3	19,3	34,2
Portugal	21,3	1,5	1,0	23,8	28,2	1,7	0,8	30,7
Slovenia	8,3	7,7	11,0	27,1	7,7	2,8	19,9	30,4
Latvia	6,8	2,7	0,2	9,7	7,9	3,3	2,2	13,3
Luxembourg	0,0	1,4	11,0	12,4	0,1	1,2	11,7	13,0
Slovakia	0,8	14,8	0,7	16,3	0,8	9,5	1,8	12,2
Lithuania	1,3	2,1	1,2	4,7	2,0	3,0	5,0	10,0
Estonia	1,6	1,0	0,0	2,5	2,7	1,1	0,0	3,7
Romania	0,0	0,0	1,1	1,1	0,0	0,0	1,1	1,1
Cyprus	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	0,2	0,2
Total EU	3 034,6	982,9	4 317,1	8 334,7	2 929,8	1 075,2	6 938,3	10 943,3

* Estimation. Estimate. ** DOM non inclus. Overseas departments not included. 1- Urbaines et industrielles. Urban and industrial. 2- Unités décentralisées de biogaz agricole, unités de méthanisation des déchets municipaux solides, unités centralisées de codigestion et multiproduit. Decentralised agricultural plants, municipal solid waste, methanation plants, centralised codigestion and multi-product plants. - Les décimales sont séparées par une virgule. Decimals are written with a comma. Source: EuroObserver 2011

Figura 3. 1: Produzione primaria di biogas nell'Unione Europea nel 2009 e nel 2010 [6]

3.2 Definizione ed impiego del biogas

Con il termine biogas si intende una miscela di vari tipi di gas, prodotta dalla fermentazione batterica in anaerobiosi (assenza di ossigeno) dei residui organici provenienti da rifiuti vegetali in decomposizione, carcasse in putrescenza, liquami zootecnici o fanghi di depurazione, scarti dell'agro-industria. La percentuale di metano presente varia a seconda delle tipologie di biomasse impiegate e del tipo di processo, determinando un diverso potere

calorifico variabile tra 4.500 Kcal/m³ e 6.500 Kcal/m³. Generalmente, il biogas è costituito per il 60-70% da metano, il 23-30% da anidride carbonica, il 2-5% da azoto e piccole porzioni di altri gas, quali idrogeno solforato e idrogeno.

Il gas combustibile che si ottiene può essere utilizzato per diversi scopi (Fig.3.2). Normalmente, per questioni di convenienza economica, il biogas non viene sottoposto ad una fase di purificazione e di recupero del metano, ma viene avviato alla combustione in cogeneratori, per l'ottenimento di energia elettrica e calore, generalmente dopo essere stato sottoposto a trattamenti di filtrazione, deumidificazione e desolfurazione [7].

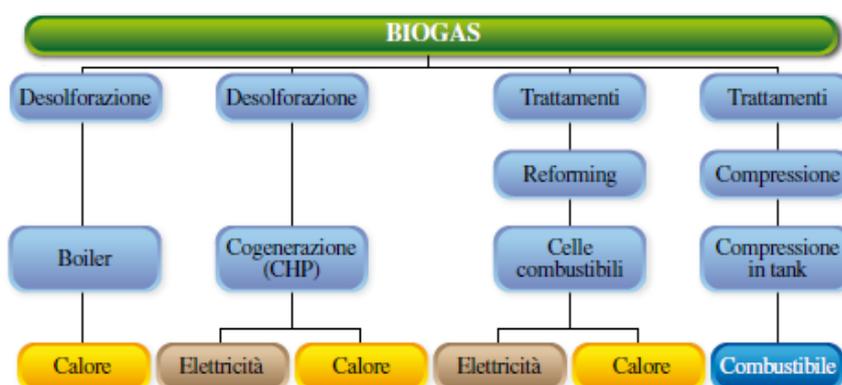


Figura 3. 2: Schematizzazione di alcuni trattamenti a cui si deve sottoporre il biogas per le più comuni utilizzazioni

Attualmente l'impiego maggiore del biogas è nella produzione di energia elettrica che, in Italia, secondo dati Terna, ha subito un incremento del 23.4% tra il 2008-2009, grazie anche agli incentivi statali previsti per la produzione di tale fonte energetica nel comparto agricolo [6]; in seguito, però, all'emanazione della Direttiva Europea 2003/55, che ha autorizzato l'immissione di altri tipi di gas nelle reti gas naturale, è diventata particolarmente interessante la possibilità di iniettarvi anche il biometano, ottenuto a partire dal biogas, in seguito all'eliminazione di acqua, composti solforati, molecole alogenate, anidride carbonica, ossigeno e metalli [7]. È evidente come questa applicazione consenta un impiego più flessibile ed efficiente del biogas, grazie alla possibilità di sfruttare il notevole potenziale di trasporto, stoccaggio e utilizzo del gas naturale presente nel nostro Paese [8].

3.3 La digestione anaerobica

3.3.1 Fasi della digestione anaerobica

Il processo di digestione anaerobica, da cui il biogas trae origine, consiste essenzialmente, come già detto, nella degradazione, in assenza di ossigeno, della sostanza organica contenuta

nei vegetali e nei sottoprodotti di origine animale ed umana, ad opera di popolazioni batteriche di tipo anaerobico e facoltativo [9], secondo la seguente generica reazione:



con: $s = a - nw - m$

$r = c - ny - 2s$

La degradazione anaerobica della sostanza organica è un processo complesso che coinvolge una serie di fasi e di microrganismi, con diverse capacità metaboliche [10]. In particolare, si distinguono almeno quattro gruppi metabolici di microrganismi (Fig.3.3), responsabili di altrettante fasi di degradazione (Fig.3.4), ciascun dei quali utilizza i prodotti intermedi del processo di digestione elaborati dal metabolismo dei gruppi precedenti: batteri idrolitici, batteri acidificanti e batteri acetogeni che sono facoltativi, ovvero vivono sia in presenza che in assenza di ossigeno, e batteri metanigeni, che sono strettamente anaerobi (o anaerobi obbligati).

	t=0	Fase 1: Idrolisi	Batteri idrolitici e Funghi (<i>Penicillium, Aspergillus, Rhizopus</i>)	Agiscono sulle macromolecole biodegradabili trasformandole in molecole più semplici .	
	Tempo di permanenza	↓	Fase 2: Fermentazione	Batteri acidogeni	Utilizzano i composti organici semplici , derivanti dall'azione dei batteri idrolitici, producendo acidi organici a catena corta .
			Fase 2: Fermentazione	Batteri acetogeni	Sono produttori obbligati di H_2 (<i>OHPA - Obligate Hydrogen Producing Acetogens</i>) a partire dagli acidi organici prodotti dagli acidogeni, producono acetato, H_2 e CO_2 .
			Fase 2: Fermentazione	Batteri omoacetogeni	Utilizzano CO_2 e H_2 per sintetizzare acetato.
	Fase 3: Metanogenesi	Batteri metanigeni² (<i>Methanobacterium, Methanococcus, Methanosarcina</i>)	Idrogenotrofi A partire da CO_2 e H_2 producono CH_4 . Il metano viene liberato in fase di gas (grazie alla sua scarsa solubilità in H_2O); la CO_2 partecipa alle reazioni in relazione all'equilibrio con i carbonati presenti. Acetoclastici Dal metabolismo dell' acido acetico producono CH_4 e CO_2 .		
t					

- 1 I tempi di permanenza sono validi in processi di codigestione con una prevalenza di sottoprodotti e reflui zootecnici; in presenza di sole biomasse vegetali i tempi sono significativamente più alti (anche più del doppio).
- 2 La temperatura ottimale per velocizzare la produzione di metano, e quindi minimizzare i tempi di ritenzione, è compresa tra 35 e 55° C; al di sotto dei 10° C l'attività è molto ridotta, mentre a temperature superiori ai 65° C si ha la morte delle cellule.

Figura 3. 3:Gruppi batterici attivi nei processi di digestione anaerobica e relativi substrati e prodotti metabolici [7]

I diversi microrganismi operano nello stesso ambiente con vere e proprie modalità di simbiosi, tra essi si stabilisce un equilibrio dinamico, piuttosto delicato, che sta alla base dello sviluppo di tutto il processo [7].

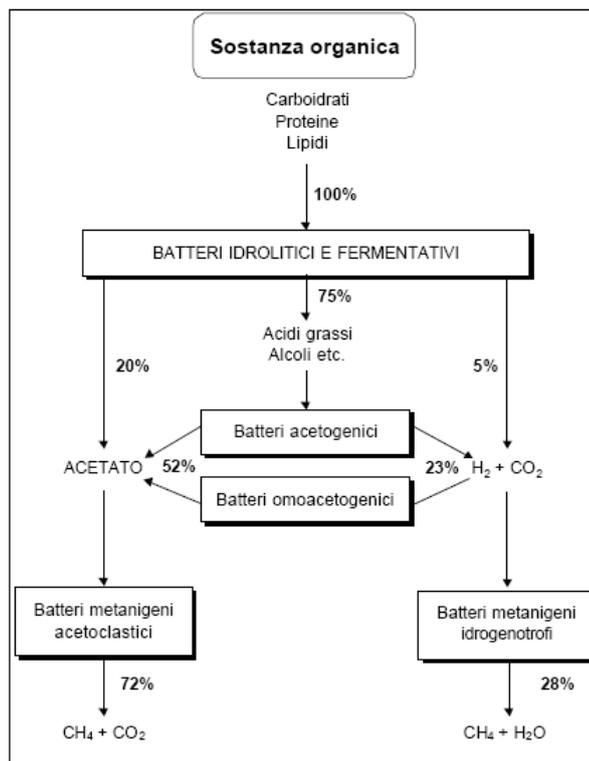


Figura 3. 4: Gruppi metabolici di microorganismi preposti alla degradazione dei substrati durante il processo di digestione anaerobica

Le prime due fasi possono essere considerate di preparazione e solo nella terza fase si ha produzione di biogas. Più in dettaglio, nella prima fase, i batteri idrolitici “spezzano” i composti organici complessi (cioè carboidrati, proteine e grassi) in sostanze più semplici (fase di idrolisi), grazie all’azione di enzimi extracellulari prodotti dai batteri stessi. Nella seconda fase tali sostanze vengono trasformate, in un primo stadio, in acidi organici mediante reazioni di acidogenesi e, successivamente, in acetato (COOH-CH₃), anidride carbonica (CO₂) e idrogeno (H₂), attraverso processi di acetogenesi (fase di fermentazione). Nell’ultima fase, quella più delicata, i batteri metanigeni trasformano i prodotti formati nella fase precedente in metano (CH₄) ed anidride carbonica, i principali costituenti del biogas (metanogenesi) [7]. Il metano è considerato il prodotto finale dell’intero processo, in quanto è l’unico composto non reattivo nell’intero processo di digestione anaerobica.

3.3.1.1 Idrolisi e acidificazione

In questa prima fase, per intervento di diversi gruppi batterici, si ha la degradazione di substrati organici complessi particolati o solubili, quali proteine, grassi e carboidrati, con formazione di composti semplici, quali aminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi in forma solubile. In particolare, i microrganismi idrolizzanti possono colonizzare il materiale particolato e degradarlo [11], oppure produrre enzimi extracellulari in grado di catalizzare la

liquefazione del materiale putrescibile particolato e idrolizzare i polisaccaridi a carboidrati semplici, glucosio e fruttosio, le proteine ad amminoacidi, ed i grassi a glicerolo e acidi grassi [12], che sono quindi resi disponibili per il trasporto all'interno delle cellule di microrganismi acidogenici 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.

L'accumulo di amminoacidi e zuccheri può, tuttavia, inibire il processo idrolitico in quanto causano interferenze all'attività degli enzimi idrolitici [12]. Il BOD₅ durante questa fase aumenta, perché attraverso le varie reazioni si ottengono dei prodotti più facilmente trattabili per ossidazione biologica di quanto non sia il substrato originario. In particolare, dalla fermentazione degli amminoacidi viene prodotto ammonio (NH₄⁺); per quanto riguarda, invece, gli acidi grassi, questi non vengono attaccati facilmente dai batteri acidificanti, ma subiscono reazioni ossido-riduttive molto più energiche quando il meccanismo di digestione è già in fase avanzata e tutti gli altri composti sono stati metabolizzati. In questa fase, a causa di questa intensa produzione di acidi, si registra una diminuzione di pH, con conseguente formazione di odori putrefattivi dovuti all'attività dei batteri facoltativi. Inoltre, se il pH scende a valori molto bassi, si possono verificare effetti inibitori sui processi biologici [13].

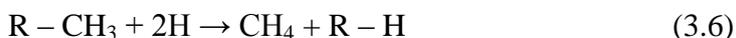
3.3.1.2 Acetogenesi

A partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi ed acidificazione (acidi volatili, essenzialmente propionato e butirato, ma anche alcoli) i batteri acetogenici producono acido acetico, acido formico, CO₂ ed H₂ (Fig.3.5). L'acido acetico, in questa fase, può essere anche formato a partire dall'idrogeno e dell'anidride carbonica da alcuni batteri omoacetogeni. Durante la produzione di acido acetico la presenza di idrogeno molecolare nel mezzo può determinare problemi di inibizione. Questo problema è risolto grazie alla presenza di ammoniaca derivante dalla demolizione delle proteine, che, insieme agli ioni Ca⁺⁺ e Mg⁺⁺ e ad altri materiali alcalini, svolge un'azione tampone nei riguardi degli acidi volatili, salificandoli e mantenendo così il pH su livelli abbastanza vicini alla neutralità [13].

3.3.1.3 Metanogenesi

La metanogenesi è l'ultimo passo nella digestione anaerobica; la produzione del metano può avvenire essenzialmente attraverso due differenti vie di reazioni (Fig.3.5): una via prevede la metanogenesi ad opera dei batteri idrogenotrofi, che operano l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno, secondo le seguenti reazioni:

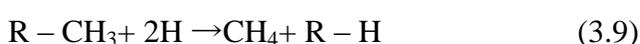




e la reazione complessiva è, pertanto:



mentre la seconda via, la cosiddetta via acetoclastica, prevede la dismutazione anaerobica dell'acido acetico con formazione di metano e biossido di carbonio [10]:



globalmente:

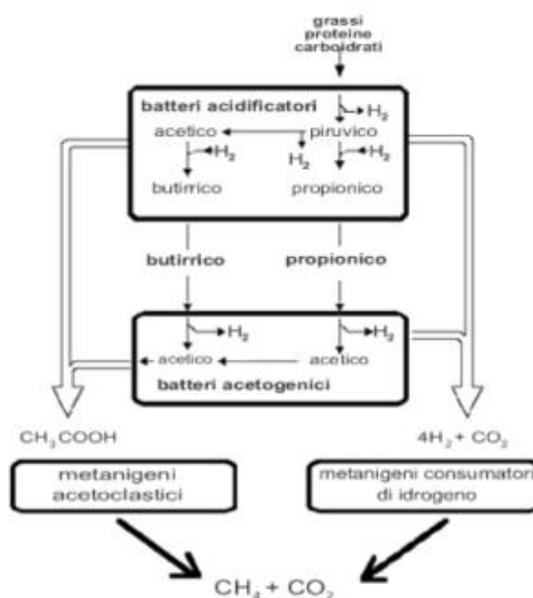


Figura 3. 5: Prodotti dell'attività metabolica dei batteri durante il processo di DA

Le due vie non sono, però, equivalenti dal punto di vista di produzione del metano (Fig.3.6): tende, infatti, a prevalere il meccanismo di dismutazione anaerobica dell'acido acetico. Circa il 70% del CH₄ proviene dal CH₃COOH, in quanto la maggior parte della sostanza putrescibile si degrada ad acido acetico, mentre solo il restante 30% deriva dalla riduzione della CO₂ [13].

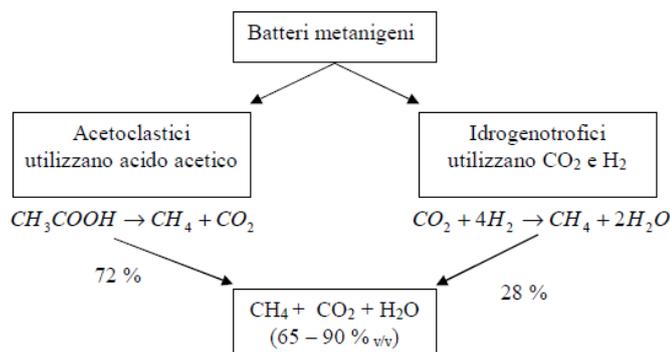


Figura 3. 6: Rappresentazione schematica della fase metanigena [14]

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_4 , 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_2 a bassi livelli, così da consentire la conversione degli acidi grassi a catena lunga e degli alcoli ad acetato ed H_2 . Infatti, se la via idrogenotrofa è rallentata, si osserva un accumulo di H_2 nel mezzo che inibisce la produzione del metano, mentre la via acetoclastica può subire fenomeni di inibizione da substrato in presenza di elevate concentrazioni di acido acetico.

Il processo, nel suo complesso, può, naturalmente, avere luogo a diverse temperature ed essere condotto in reattori la cui tipologia dipende dalle caratteristiche delle biomasse in ingresso, soprattutto il contenuto di sostanza secca, dal tipo di alimentazione delle stesse scelto, continuo o discontinuo, oltre che dal numero di stadi impiegati (monostadio o bistadio/bifase). Nel seguito verranno approfonditi gli aspetti qui accennati.

3.4 Tecniche di digestione anaerobica

3.4.1 Impianti mesofili, termofili e psicrofili

In base ai valori di temperatura in cui si opera, la digestione anaerobica può essere condotta in condizioni di mesofilia, temperatura compresa tra $30\text{-}35^\circ\text{C}$, di termofilia, per temperature di 55°C , di psicrofilia, nel range di $10\text{-}25^\circ\text{C}$. Quando si passa da un regime di temperatura ad un altro si osserva un vero e proprio cambiamento nella composizione della comunità batterica; infatti, come illustrato in Figura 3.7, gli andamenti di sviluppo delle diverse popolazioni batteriche non sono monotoni, ma presentano dei picchi in corrispondenza di ben definiti intervalli di temperatura, differenti per ciascuna specie. Una variazione di temperatura,

all'interno di un certo intervallo, e, quindi, per una data popolazione, determina una variazione nelle velocità di reazione [15, 16, 17, 18].

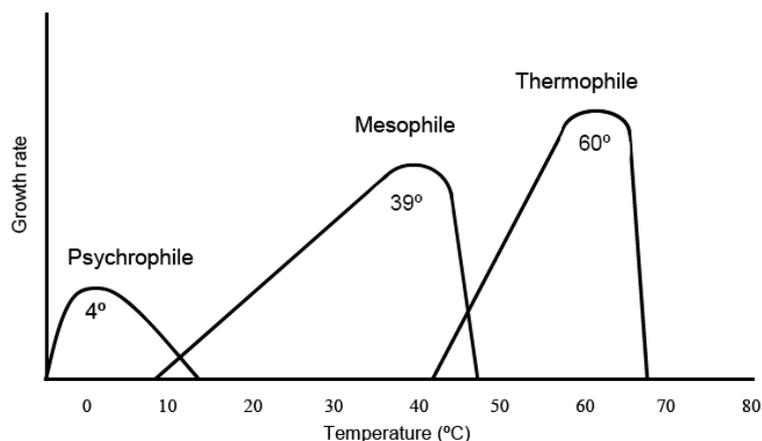


Figura 3. 7: Influenza della temperatura sulla cinetica biologica dei microorganismi psicrofili, mesofili e termofili [19]

In genere, l'effetto della temperatura sulla prima fase del processo di digestione (idrolisi e acidogenesi) non è molto significativo, in quanto tra la popolazione batterica presente ci sono sempre alcuni ceppi che hanno la loro crescita ottimale nell'intervallo interessato; situazione diversa si verifica nella seconda e terza fase di decomposizione, in cui operano microrganismi specializzati (acetogeni e metanogeni), che sono molto più sensibili al cambiamento di temperatura [20]. La temperatura di reazione determina, in genere, sia la durata del processo (tempo di residenza o di ritenzione), che diminuisce all'aumentare del suddetto parametro (Fig.3.8), sia la riuscita del processo di metanizzazione, ovvero della produzione di biogas, a sua volta legata al tempo di residenza (Fig.3.9). I tempi sono mediamente compresi tra 15 e 35 giorni se il processo avviene in mesofilia, tra 15-20 giorni se avviene in termofilia e di 30-90 giorni in psicrofilia [21].

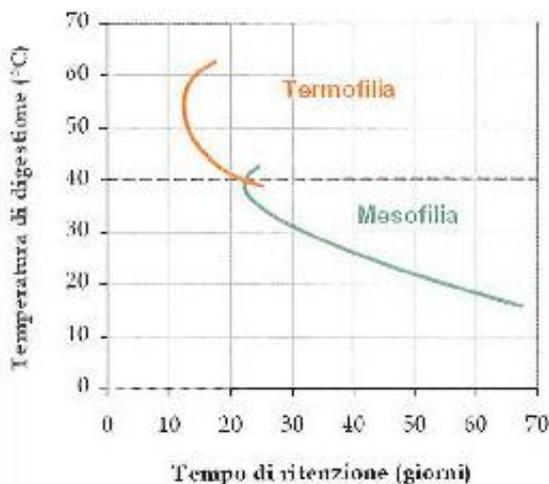


Figura 3. 8: Influenza della temperatura sui tempi di ritenzione [22]

La produzione di biogas aumenta, infatti, con il tempo di ritenzione e presenta un andamento a campana: inizialmente nulla, nel giro di pochi giorni raggiunge il massimo per poi diminuire più lentamente con un andamento a campana. Il tempo di ritenzione ottimale è funzione della temperatura all'interno del digestore e diminuisce all'aumentare della stessa [23].

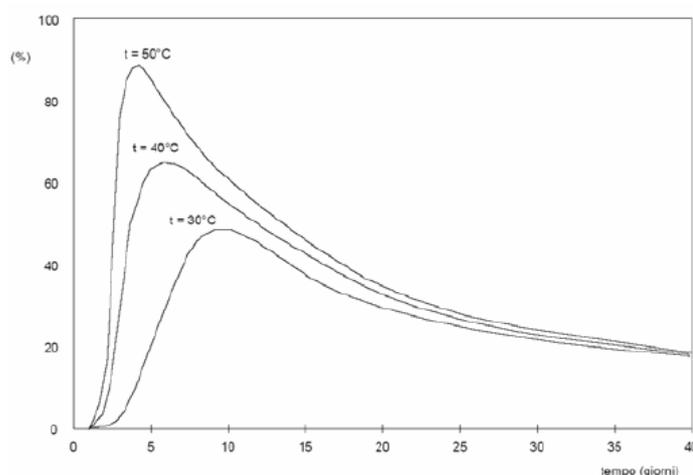


Figura 3. 9: Produzione di biogas in funzione del tempo di ritenzione [23]

Sebbene le condizioni mesofile siano quelle maggiormente impiegate, l'interesse per la digestione termofila è spiegabile per i vantaggi che l'impiego di queste condizioni fornisce; in particolare, la digestione anaerobica termofila è caratterizzata da un tasso di bioconversione più elevato, in tempi più brevi rispetto alla digestione a bassa temperatura [24, 25], pertanto, i costi aggiuntivi legati al riscaldamento possono essere compensati dall'aumento della produzione di biogas [26, 27], inoltre, alle elevate temperature cui si opera, l'effetto di igienizzazione è più marcato rispetto alle condizioni di mesofilia [24, 28, 29], in quanto si registra una notevole riduzione dei batteri patogeni. D'altro canto, il processo condotto a temperature minori (mesofilia) richiede meno energia per il riscaldamento, sebbene sia caratterizzata da una conversione più lenta del materiale organico, ed è anche comunemente meno influenzata da effetti inibitori dovuti all'ammoniaca rilasciata durante la mineralizzazione delle proteine [30, 31], oltre ad essere meno sensibile agli sbalzi termici.

L'interesse per il trattamento anaerobico in condizioni psicrofili ($< 20^{\circ}\text{C}$), allo stato attuale, risulta essere in aumento in virtù dei costi di riscaldamento notevolmente inferiori [32] e dell'impiego di bioreattori di nuova generazione o modificati con successo, che possono facilitare l'uso di questa tecnica a bassa temperatura [33].

3.4.2 Reattori mono o bi-stadio

I processi di digestione anaerobica possono essere, a seconda della soluzione adottata, ad una o due fasi. Nei processi a fase unica (Fig. 3.10) le fasi biologiche della digestione,

idrolisi/acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi, hanno luogo nel medesimo reattore e contemporaneamente. In questo caso, il reattore assume una configurazione più complicata in quanto vanno garantite le condizioni ottimali di crescita delle diverse famiglie di microrganismi [34]. Pertanto, la fase più lenta del processo costituisce l'elemento di dimensionamento del reattore.

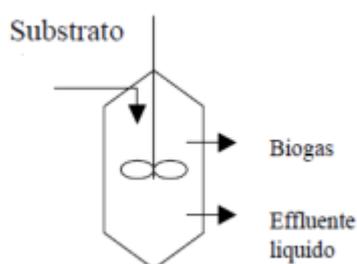


Figura 3. 10: Schematizzazione del processo ad una fase

Il processo di digestione anaerobica a due stadi, invece, si basa sull'idea di separare, in due reattori interconnessi, due differenti gruppi di batteri (acidogeni e metanogeni), e massimizzare la loro crescita mantenendo le condizioni ideali, in ciascun reattore, per ogni particolare gruppo di batteri (Fig.3.11). Il primo gruppo, gli acidogeni, è fatto sviluppare in un reattore in cui il pH è naturalmente basso ed il tempo di residenza è mantenuto tra 1 e 4 giorni. Il secondo gruppo, i batteri metanogeni, è fatto crescere in un secondo reattore interconnesso al primo, in cui il pH è più alto ed il tempo di residenza compreso tra 10 e 20 giorni, in funzione delle caratteristiche dei reflui. I batteri acidogenici non prospereranno nel reattore metanogenico poiché la maggior parte del loro nutrimento è usato nel reattore acidogenico, mentre i batteri metanogenici non cresceranno nel reattore acidogenico poiché il tempo di ritenzione è troppo breve ed il pH troppo basso [35].

Il maggior vantaggio di questa tipologia di impianto consiste nella possibilità di operare su substrati molto vari, anche di difficile trattamento per i sistemi ad una fase, come ad esempio residui agroindustriali e zootecnici con rapporti C/N (carbonio-azoto) inferiori a 20. Gli svantaggi derivano dall'aumento della complessità dovuta alla presenza di più fasi; dalla necessità di mantenere tempi di ritenzione ristretti nel primo reattore, e di provvedere ad una gestione separata delle due tipologie di biogas che si producono nei due reattori. Infatti, in questa particolare tipologia impiantistica, il biogas è prodotto in entrambi i reattori, sebbene con notevoli differenze quali-quantitative. Nel primo reattore, deputato allo svolgimento della fase di idrolisi, le quantità di gas metano prodotte sono minime, tipicamente meno del 6% del

processo totale, e la qualità inferiore rispetto al gas prodotto dal secondo digestore, in quanto ha un contenuto di metano inferiore al 40% [36].

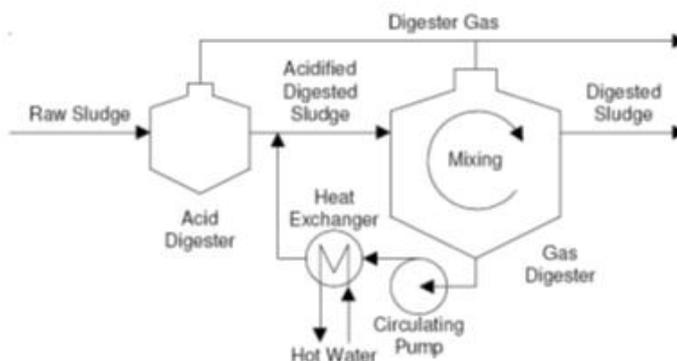


Figura 3. 11: Schematizzazione del processo a due fasi [36]

3.4.3 Alimentazione in continuo e in discontinuo

Il digestore può essere alimentato in continuo o in discontinuo. Per processo continuo si intende un sistema alimentato in modo continuo o semicontinuo con un tempo di permanenza medio del substrato nel reattore espresso dal tempo di residenza idraulico (HRT) e quello dei microrganismi dal tempo di residenza dei solidi (SRT). Fanno parte di questa tipologia impiantistica i reattori plug-flow, i reattori a completa miscelazione ed i reattori ad alto carico. In tale processo, al fine di prolungare la formazione di biomassa, si fornisce al digestore substrato fresco in continuo a una velocità pari a quella con cui si toglie il prodotto della digestione esausto; in alternativa al substrato fresco, si può fare ricircolare in continuo la biomassa, in questo caso il processo è continuo con ricircolo (FEEDBACK). Il sistema FEEDBACK rende possibile il recupero di nutrienti e acqua non consumati, riduce la concentrazione di prodotti nocivi assorbibili dai microrganismi durante il processo di biodegradazione e permette di ridurre le dimensioni del digestore senza diminuire la resa di produzione. Gli svantaggi sono legati a tempi di start-up lunghi in conseguenza della frazione di substrato che viene ricircolato. Problema che viene superato se si opera in termofilia, attraverso un corretto inoculo, un corretto bilanciamento dei nutrienti e un carico organico inizialmente ridotto.

I sistemi in discontinuo (Fig.3.12), detti anche batch, prevedono il riempimento del reattore di digestione con materiale organico caratterizzato da un tenore di sostanze solide elevato, attorno al 30-40%. Quando il tasso di produzione di biogas raggiunge il suo massimo per poi scendere al di sotto di un certo livello, il 90-95% del residuo della digestione viene trasferito nel serbatoio di accumulo, mentre il resto rimane nel digestore per innescare il processo di digestione di un nuovo carico di substrato; se nel digestore vengono aggiunti alcuni nutrienti

al fine di prolungare la crescita di biomassa si parla di processo discontinuo alimentato (FED-BATCH). Questi processi sono utilizzati in tutti quei casi in cui esiste una forte inibizione da substrato che limita la produttività. Un limite invalicabile di questi processi è dato dall'instabilità genetica dei ceppi batterici, che dopo un certo numero di cicli spesso degenerano perdendo le loro caratteristiche produttive [13].

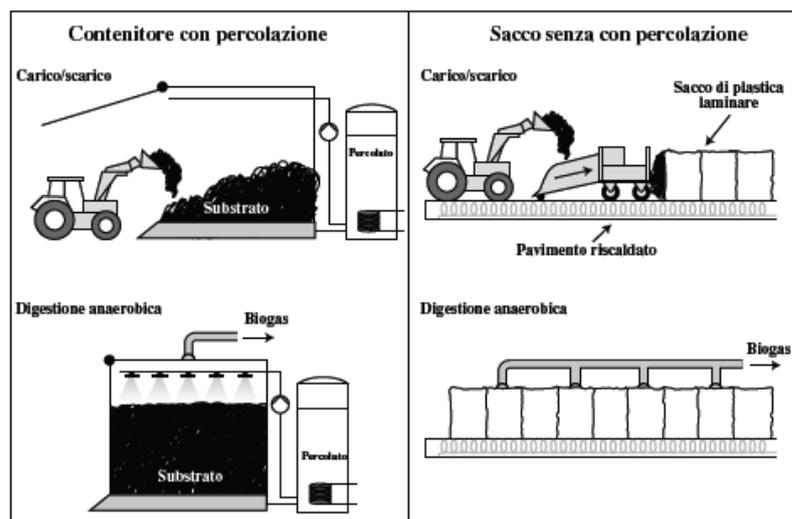


Figura 3. 12: Schematizzazione di un impianto di digestione in batch

I sistemi di digestione batch sono quelli più semplici dal punto di vista impiantistico, ma hanno lo svantaggio di emettere odori sgradevoli e di possedere cicli di svuotamento problematici: una volta avvenuta l'alimentazione iniziale, il reattore viene chiuso e sull'intera massa trattata non agisce alcun dispositivo di sorta per tutta la durata del processo; inoltre, vi è la concreta possibilità che si verifichino intasamenti sul fondo, laddove sono presenti i fori per il ricircolo del percolato.

3.4.4 Impianti ad umido ed a secco

Quando il substrato in digestione ha un contenuto di sostanza secca minore del 10%, il processo di digestione è definito ad umido (WET), mentre è definito a secco (DRY) se tale contenuto è maggiore del 20%, per valori intermedi si parla di digestione a semisecco (SEMIDRY), tuttavia tale processo non è molto diffuso [37].

Nei processi ad umido (Fig.3.13) la matrice, prima di essere caricata nel reattore anaerobico, subisce un trattamento finalizzato al raggiungimento di un giusto tenore di solidi totali e di un buon grado di omogeneizzazione; esso consiste principalmente in una diluizione effettuata mediante aggiunta di acqua (liquami vari e/o acqua di processo, ricircolata dal digestore stesso) ed in una rimozione sia di eventuali schiume che di eventuali plastiche, inerti e altri materiali grossolani potenzialmente dannosi per la meccanica dell'impianto. Il reattore più

frequentemente utilizzato in questo tipo di processo è il classico reattore completamente miscelato (CSTR)), in cui la biomassa fresca è pompata ad intervalli nel reattore ed immediatamente mescolata con la biomassa in fase di fermentazione.

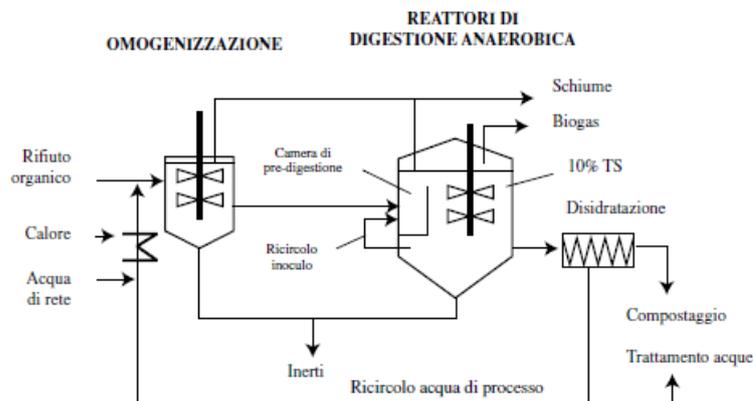


Figura 3. 13: Schematizzazione di un impianto di digestione ad umido (wet)[38]

A causa delle caratteristiche fisiche, all'interno del reattore si formano tre fasi separate, caratterizzate da distinte densità. La frazione più pesante tende ad accumularsi sul fondo del reattore e può determinare danni nel sistema di miscelazione, mentre materiali leggeri e schiume tendono ad accumularsi nella parte superiore. La fase a densità intermedia è quella in cui avvengono per lo più le effettive reazioni di degradazione e produzione del biogas. Uno dei problemi che può essere connesso con la digestione anaerobica ad umido consiste nella corto-circuitazione idraulica del reattore, dovuta al fatto che il flusso di materiale entrante, non perfettamente miscelato con il materiale già presente nel reattore, fuoriesce con tempi di ritenzione ridotti rispetto a quelli previsti da progetto. Ciò, oltre ad determinare una minore degradazione del substrato trattato, e quindi una minor produzione di biogas, può determinare problemi di igienizzazione dei fanghi effluenti [23]. Nella Fig. 3.14 sono sintetizzati vantaggi e svantaggi connessi alla tipologia impiantistica di cui si è discusso.

CRITERIO	VANTAGGI	SVANTAGGI
Tecnologico	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. Abrasioni delle parti meccaniche dovuta alla presenza di sabbie e inerti. Pretrattamenti di preparazione del rifiuto complessi.
Biologico	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.
Economico ed ambientale	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.

Figura 3. 14: Vantaggi e svantaggi dei processi wet [39]

La digestione di tipo a secco (Fig.3.15) è stata sviluppata per consentire il trattamento del rifiuto organico senza necessità di diluizioni, operando con tenori di sostanza secca superiori al 20%; il materiale utilizzato in questo tipo di sistema è, pertanto, molto più concentrato e viscoso di quello utilizzato con il sistema ad umido e la tecnologia dei reattori e dei sistemi di trasporto, pompaggio e miscelazione, di conseguenza, deve essere completamente adattata alle sue caratteristiche. L'unico pre-trattamento che è normalmente previsto in questo caso è una vagliatura grossolana che consenta di rimuovere le frazioni con dimensioni > 40 mm, consentendo di contenere la perdita di sostanza organica biodegradabile utile alla produzione di biogas. Il tipo di reattore che comunemente viene utilizzato in questo tipo di digestione è il reattore cosiddetto plug-flow, a pistone (Fig.3.15). Tali reattori sono più semplici dal punto di vista meccanico, ma presentano problemi di miscelazione tra il materiale fresco e la biomassa in fermentazione.

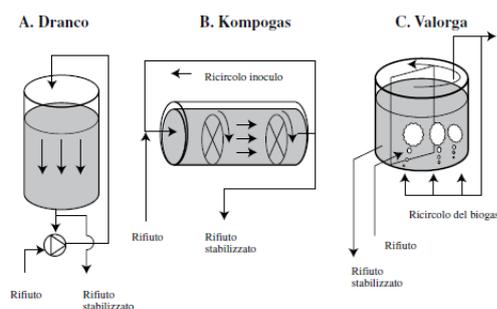


Figura 3.15: Schematizzazione di un impianto di digestione a secco (dry)

La digestione a secco è applicata in particolare alla frazione organica dei rifiuti urbani, sia da raccolta indifferenziata che da raccolte differenziate [23]. I principali vantaggi e svantaggi connessi a tale tipologia impiantistica sono riportati in Fig.3.16.

Critério	Vantaggi	Svantaggi
Tecnologico	<ul style="list-style-type: none"> - Nessun bisogno di miscelatori interni al reattore; - robustezza e resistenza ad inerti pesanti e plastiche; - nessuna corto-circuitazione idraulica. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rifiuti con basso tenore in sostanza solida (< 20% ST) non possono essere trattati da soli.
Biologico	<ul style="list-style-type: none"> - Bassa perdita di sostanza organica biodegradabile nei pre-trattamenti; - elevati carichi organici applicabili; - resistenza a picchi di concentrazione di substrato o sostanze tossiche. 	<ul style="list-style-type: none"> - Minima possibilità di diluire sostanze inibitorie e carichi organici eccessivi con acqua fresca.
Economico ed ambientale	<ul style="list-style-type: none"> - Pre-trattamenti minimi e più economici; - ridotti volumi dei reattori; - ridotto utilizzo di acqua fresca; - minime richieste di riscaldamento del reattore. 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevati costi di investimento a causa degli equipaggiamenti utilizzati per il trattamento.

Figura 3.16: Vantaggi e svantaggi dei processi dry [39]

3.5 Fattori d'influenza del processo e condizioni operative ottimali

Il mantenimento delle condizioni ottimali e stabili durante il processo di digestione anaerobico è importante dal momento che la fase controllante l'intero processo, la metanogenesi, risulta particolarmente sensibile alle variazioni ambientali del mezzo di reazione. Esistono, infatti, una serie di fattori che possono influenzare il processo, globalmente o in una delle sue fasi, tra questi, di particolare importanza risultano i parametri quali il pH, la temperatura, l'alcalinità, la concentrazione di acidi grassi volatili, il rapporto acidi grassi volatili/alcalinità, la presenza o meno di nutrienti, la tipologia del substrato e la presenza di sostanze tossiche o inibenti [40].

3.5.1 Temperatura di processo

La temperatura, oltre ad avere ripercussioni sulle popolazioni batteriche che si instaurano nel processo di digestione anaerobica e sui tempi di ritenzione idraulica, ha una forte influenza anche sulla fase di conversione dell'acido acetico in metano; un aumento degli acidi grassi volatili (VFA) associato ad una diminuzione della temperatura può ridurre drasticamente le

prestazioni; analogamente, la sensibilità agli sbalzi termici aumenta per alti carichi organici [14].

3.5.2 pH

Le reazioni anaerobiche sono altamente dipendenti dal pH, in quanto quest'ultimo esercita una notevole influenza sulla velocità di reazione, andando ad inibire o a favorire l'azione degli enzimi necessari alla degradazione. Ogni enzima, infatti, rimane attivo in un limitato intervallo di pH, al di fuori del quale si ha un rallentamento della velocità di reazione e, conseguentemente, anche della crescita microbica, con una diminuzione dell'efficienza degradativa del substrato. In particolare, i batteri facoltativi sono molto resistenti ad alte concentrazioni di acidi e a bassi valori di pH, mentre, al contrario, i batteri metanigeni ne sono inibiti, dal momento che il valore ottimale per la loro crescita è 6.8-7.2 [41, 20]. Per tale ragione, il pH di un sistema anaerobico viene tipicamente mantenuto tra i limiti metanogenici, per evitare il predominio dei batteri deputati alla formazione degli acidi, che possono causare l'accumulo di VFA. Valori di pH più acidi dell'intervallo ottimale indicano un accumulo di acidi grassi volatili, causato generalmente da sovralimentazione del reattore. Valori più basici sono, invece, indice di un accumulo di ammoniaca, sostanza che, se presente in concentrazioni superiori ai 3000 mg/l, inibisce sia i batteri acidogeni che metanigeni. Diventa essenziale, pertanto, che all'interno del reattore vi sia una capacità tampone tale da neutralizzare ogni eventuale accumulo di VFA, e, quindi prevenire la formazione di zone localizzate di accumulo degli acidi nel digestore. In generale, per integrare l'alcalinità, è utilizzato il bicarbonato di sodio in quanto è l'unico reattivo, che modifica leggermente l'equilibrio verso il valore desiderato, senza compromettere il fragile equilibrio fisico e chimico della popolazione microbica [14,42,43, 44].

Il pH, inoltre, influenza la forma in cui i composti del substrato risultano essere disponibili per i microrganismi. Per esempio, l'acido acetico, necessario per la metanogenesi, può attraversare la membrana batterica e risultare, dunque, effettivamente disponibile per i batteri acetoclastici quando si trova in forma indissociata (CH_3COOH); questo fenomeno è favorito in un intervallo di pH abbastanza ristretto, compreso generalmente tra 6-8. Per valori differenti, vi è il rischio che l'acido acetico sia presente per lo più in forma dissociata (CH_3COO^-) o che sia presente in elevate concentrazioni della forma indissociata, inducendo fenomeni di inibizione del processo in quanto la capacità di attraversare la membrana cellulare può risultare maggiore della capacità di metabolizzazione dei batteri.

3.5.3 Alcalinità ed 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 mgCaCO₃ per litro sono tipici per i digestori anaerobici operanti in condizioni stabili [15].

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 occasione di un incremento del carico organico, le aumentate capacità idrolitiche ed acidificanti del sistema determinino uno sbilanciamento della popolazione batterica a favore della componente acidogenica 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, dato dall'ammoniaca originata dalla degradazione di proteine e amminoacidi e dal bicarbonato (HCO₃) che si produce dalla dissoluzione della CO₂ nel substrato [7], che deve essere in grado di neutralizzare l'abbassamento di pH determinato dall'accumulo degli acidi organici [9].

3.5.4 Acidi grassi volatili

Il livello di concentrazione degli acidi volatili (VFA), generalmente espresso in termini di acido acetico o di COD, dipende dal tipo di substrato trattato, e varia da circa 200 fino a 2000 mgAc/l [7]. 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 scivolando verso processi acidogenici piuttosto che metanigenici. In generale, si potrà osservare che un incremento degli acidi volatili è conseguente all'aumentato carico di substrato da trattare, che determina l'accelerazione dei fenomeni idrolitici ed acido genici, con conseguente sbilanciamento della catena trofica e variazione del sistema verso condizioni di basso pH, a seguito dell'esaurimento della capacità tamponante del mezzo [13].

Maggiori indicazioni sulla stabilità del processo anaerobico si possono avere se, al controllo dei parametri quali la concentrazione degli acidi grassi volatili e l'alcalinità del mezzo, si associa l'analisi della produzione e della composizione percentuale del biogas (almeno in termini di metano e biossido di carbonio) [15]:

- una bassa concentrazione di VFA, unitamente ad una elevata produzione di biogas, in cui la CO₂ 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 CO₂ cresca nel tempo (valori superiori ai 2/3 del biogas prodotto), indicano che le popolazioni acidificanti stanno prendendo il sopravvento sui batteri metanigeni e si ha, quindi, un 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 [45].

3.5.5 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 dalle condizioni di stabilità. Il rapporto VFA/Alcalinità assume una valenza di tipo diagnostico, mettendo in relazione la capacità del sistema di produrre "acidità" e quella di produrre "alcalinità" per effetto dell'evoluzione della digestione delle molecole con conseguente produzione di ammoniaca e ceneri [7], pertanto, in caso di problemi, la concentrazione degli acidi grassi tende ad aumentare, mentre l'alcalinità tende a diminuire. Valori del rapporto intorno a 0.3 indicano una operatività stabile del digestore, mentre valori superiori possono indicare l'insorgere di problemi di stabilità.

3.5.6 Nutrienti

Con il termine nutrienti si indicano micronutrienti e gli oligoelementi come carbonio, azoto, fosforo (i più importanti), zolfo, potassio, calcio, magnesio, ferro, nichel, cobalto, zinco, manganese e rame che intervengono nella crescita cellulare, e che devono essere, quindi, presenti per garantire lo sviluppo ottimale della biomassa e delle sue prestazioni. Poiché in molti casi questi elementi non sono presenti nelle biomasse impiegate, è necessario che siano aggiunti prima del trattamento anaerobico [44]. In generale, la concentrazione di nutrienti nell'influente dovrebbe essere pari al doppio della minima concentrazione necessaria per garantire che vi sia un piccolo eccesso dei nutrienti stessi.

La Fig.3.17 presenta la composizione elementare dei batteri metanigeni nel consorzio batterico.

Macronutrients		Micronutrient	
Element	Concentration (mg/kg)	Element	Concentration (mg/kg)
N	65,000	Fe	1800
P	15,000	Ni	100
K	10,000	Co	75
S	10,000	Mo	60
Ca	4000	Zn	60
Mg	3000	Mn	20
		Cu	10

Figura 3. 17: Composizione elementare dei batteri metanigeni [44]

Il rapporto C:N nei reflui varia da circa 6 (reflui zootecnici) a più di 500 (trucioli del legno) [4]. In genere, il fabbisogno metabolico è espresso dal rapporto COD:N:P, il cui valore ottimale, secondo alcuni studi, risulta pari a 100:5:1 [4]. Il rispetto di tale rapporto porta alla necessità di un bilanciamento per aggiunta di determinati composti, come urea, ammoniaca, acido fosforico, fosfato di ammonio. La presenza di alcune sostanze, in determinate concentrazioni [9], possono, tuttavia, risultare tossiche o inibenti, come si discuterà nel seguito.

3.5.7 Concentrazione del substrato e sostanze inibenti

Altri fattori molto importanti, che possono portare a condizioni limitanti all'interno del digestore anaerobico, sono rappresentati dal substrato stesso e dall'eventuale presenza di sostanze inibenti quali metalli pesanti, sali, azoto ammoniacale (NH_4^+), residui di pesticidi e prodotti farmaceutici, detersivi e disinfettanti, solventi, inibitori da trattamenti chimici per la conservazione di cibi [13].

La concentrazione del substrato può costituire un fattore di inibizione in quanto può regolare e/o rallentare la velocità di reazione degli stadi successivi, così come alcuni intermedi metabolici che si formano durante il processo di metanizzazione che possono limitare lo sviluppo degli stadi successivi, portando, quindi, ad un effetto globale negativo [46, 47, 48].

Per quanto riguarda, invece, gli agenti inibenti, tra i composti che possono in qualche modo inibire il normale decorso del processo di metanizzazione, si possono annoverare:

- l'acido solfidrico, che si forma per riduzione dei composti ossidati dello zolfo e dalla decomposizione degli amminoacidi a base di zolfo. Questo risulta tossico per i batteri metanigeni per concentrazioni superiori a 1000 mg/kgST, anche se già a 200 mg/kgST la capacità di produrre metano degli stessi è fortemente ridotta e compromessa. Inoltre, un'elevata concentrazione di zolfo ridotto può indicare la prevaricazione dei batteri solfato-riduttori sul comparto metanigeno. I due gruppi microbici, infatti, competono per

il substrato. In generale le condizioni ottimali per i batteri metanigeni si hanno per concentrazioni di solfuri tra 8 e 22 mg/kgST [49];

- l'azoto ammoniacale. L'ammoniaca viene prodotta dalla degradazione biologica della sostanza azotata, presente prevalentemente sotto forma di proteine ed urea [50]. L'effetto di inibizione dovuto all'ammoniaca si può manifestare secondo diversi meccanismi, tra cui il cambiamento nel pH intracellulare, l'aumentano del fabbisogno energetico, l'inibizione di una specifica reazione enzimatica [51]. In particolare, l'ammoniaca libera (NH_3) è la causa principale di inibizione, essendo membrano-permeabile [52,53,54]; a risentire dell'effetto dell'ammoniaca sono soprattutto i batteri metanigeni, in quanto meno tolleranti alle variazioni [50]. Concentrazioni di ammoniaca dell'ordine di 200 mg/l possono avere effetti benefici sul processo anaerobico, essendo l'azoto un nutriente importante per la crescita dei microorganismi [54], 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;
- il cloroformio. Si è osservato che i batteri metanigeni esposti a concentrazioni di cloroformio pari a 2.5 mg/l mostrano una completa ripresa della produzione di metano dopo circa due settimane; inoltre, la ripetizione dell'esposizione non mostra nessun effetto di inibizione e ciò prova l'adattabilità del consorzio batterico alle condizioni inibenti [55];
- la presenza di ioni metallici che risulta essere tossica a causa dell'interazione di questi con i gruppi sulfidrilici degli enzimi. In particolare, si ha una riduzione delle produzione di acidi grassi volatili e, conseguentemente, di metano, nel caso di concentrazioni relativamente elevate di ferro [55], zinco, rame, cromo e cadmio. La presenza in tracce di metalli inoltre è quasi sempre legata alla presenza di solfuri [16].

Anche l'instaurarsi di un ambiente di reazione ad elevata salinità può influenzare negativamente il processo di digestione anaerobica. In letteratura è stato 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 [16]. L'eccessiva salinità può portare ad un progressivo squilibrio del processo con accumulo di acidi grassi volatili e blocco parziale e, eventualmente totale, della metanogenesi.

In conclusione, come si è avuto modo di vedere, il processo di digestione anaerobica pur risultando una tecnica alquanto allettante per il trattamento dei residui ad alto carico, sia perché consente di ridurre l'impatto ambientale, sia perché permette di recuperare energia, è fortemente influenzato dal corretto mantenimento delle condizioni operative e gestionali e, soprattutto, dalla tipologia di substrato impiegato, da cui dipende la resa in termini di biogas e metano del processo. Al fine di ottimizzare e massimizzare il recupero di energia, numerosi studi sono stati indirizzati all'individuazione delle migliori tecniche di pre-trattamento impiegabili per aumentare la biodegradabilità anaerobica delle biomasse. Nel capitolo seguente, pertanto, saranno prese in rassegna le tecniche maggiormente impiegate e studiate per tale scopo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura di Bologna (a cura di). Valorizzazione dei sottoprodotti delle lavorazioni agroalimentari in provincia di Bologna avviabili a Digestione Anaerobica (DA). Consultato in <http://www.bologna.confcooperative.it>
- [2] Gruppo di lavoro Filiera Biogas-Biometano (a cura di). (2011). Le proposte del gruppo di lavoro biogas-biometano per lo sviluppo della filiera, per l'attuazione del D.Leg. n.28 del 03.03.11 e la regolazione dell'autorizzazione degli impianti a biogas-biometano. *Luglio 2011*
- [3] Observ'ER. (2010). Etat des énergies renouvelables en Europe. *11e bilan EurObserv'ER Edition 2010*
- [4] ASSAM (a cura di) La filiera del biogas. Aspetti salienti dello stato dell'arte e prospettive. *Regione Marche*
- [5] ENAMA (a cura di). (2010). Valorizzazione energetica del biogas. *Settembre 2010*
- [6] Tilche A.; Malaspina F. (1998). Biogas production in Europe: an overview. *Atti del 10° European Conference "Biomass for energy and industry". Würzburg, Germania, 8-11 Giugno 1998*
- [7] Steffen R.; Szolar O.; Braun R. (1998). Feedstocks for anaerobic digestion. *Institute for Agrobiotechnology Tulln, University of Agricultural Sciences, Vienna*
- [8] Piccinini S. (2004). Biogas: produzione e prospettive in Italia. *Convegno Nazionale sulla Bioenergia. Roma, 12 Maggio 2004*
- [9] Eko Technology s.r.l (a cura di) (2007). Impianto anaerobico. Consultato in <http://www.eko-technology.com>
- [10] Zinder S.H. (1984). Microbiology of anaerobic conversion of organic wastes to methane: Recent developments. *ASM News*, 50, 294-298
- [11] Vavilin V. A.; Rytov S. V.; Lokshina L. Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 56, 229-237
- [12] Sanders W.T.M.; Geerink M.; Zeeman G.; Lettinga G. (1999). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Barcelona, June 15-18, 1999*
- [13] APAT (a cura di) (2005). Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue. *Manuali e linee guida 13/2005*
- [14] Speece R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. *Nashville: Archae Press, Tennessee*
- [15] Stafford D.A.; Wheatley B.I.; Hughes D.E. (1980). Anaerobic digestion. *Proceedings of the First International Symposium on Anaerobic Digestion. University College, Cardiff, Wales, September 1979*
- [16] Cecchi F.; Pavan P.; Bassetti A.; Farneti A.; Barbaresi Mata-Alvarez J. (1991). Il processo semidry di digestione anaerobica dei RSU e sue applicazioni industriali. *In: Rifiuti Urbani e Industriali (A. Frigerio Ed.), CI. ESSE. I. Ed. Milano, Italia, 115-118*
- [17] 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
- [18] 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

- [19] Madigan M.T.; Martinko J.M. (2006). *Biology of microorganisms*, Brock. 11th ed. Prentice Hall. New Jersey. p 151
- [20] Mudrak K.; Kunst S.(1986). *Biology of Sewage Treatment and Water Pollution Control*. England: Ellis Horwood Ltd, p. 193
- [21] Bouallagui H.; Touhami Y.; Ben Cheikh R.; Hamdi M. (2005). Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry*, 40, 989–995
- [22] Rota Guido (2009) –Liquami e biogas. Manuale tecnico. Consultato in <http://www.rotaguido.it/immagini/prodotti/biogas/digestione/Graficodigestione.jpg>
- [23] Reale F.; Stolica R.; Gaeta M.; Ferri M.; Sarnataro M.; Vitale V. (2009). Analisi e stima quantitativa della potenzialità di produzione energetica da biomassa digeribile a livello regionale. Studio e sviluppo di un modello per unità energetiche. Parte 4 - Studio di un modello energetico. ENEA. Report RSE/2009/185
- [24] Záborská J.; Stepová J.; Wachtl R.; Jeníček P.; Dohányos M. (2000). The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates. *Water Science and Technology*, 42, 49-56
- [25] van Lier J.B.; Tilche A.; Ahring B.K.; Macarie H.; Moletta R.; Dohanyos M.; Pol L.W.H.; Lens P.; Verstraete W. (2001). New perspectives in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 43, 1-18
- [26] Massone A. (2009). Biogas da biomasse di scarto agroindustriali. *Seminario “Le Energie Rinnovabili e le Amministrazioni Locali”*. Vercelli, 27/10/2009
- [27] Hartmann H.; Ahring B.K. (2006). Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Science and Technology*, 53, 7-22
- [28] Sahlström L. (2003). A review of survival of pathogenic bacteria in organic waste used in biogas plants. *Bioresource Technology*, 87, 161-166
- [29] Bagge E.; Sahlström L.; Albiñ A. (2005). The effect of hygienic treatment on the microbial flora of biowaste at biogas plants. *Water Research*, 39, 4879-4886
- [30] Angelidaki I.; Ahring B.K. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads - effect of temperature. *Water Research*, 28, 727-731
- [31] Sanchez E.; Borja R.; Weiland P.; Travieso L.; Martin A. (2000). Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure. *Bioprocess Engineering*, 22, 247-252
- [32] McHugh S.; Collins G.; O’Flaherty V. (2006). Long-term, high-rate anaerobic biological treatment of whey wastewaters at psychrophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 97, 1669-1678
- [33] Connaughton S.; Collins G.; O’Flaherty V. (2006). Psychrophilic and mesophilic anaerobic digestion of brewery effluent: A comparative study. *Water Research*, 40, 2503-2510
- [34] Piccinini S.; Bonazzi G.; Sassi D.; Soldano M.; Verzellesi F. (2005). Energia dal biogas – Soluzioni possibili per l’azienda. *Il Divulgatore*, Anno XXVIII n°12
- [35] Dareioti M.A.; Dokianakis S.N.; Stamatelatos K.; Zafiri C.; Kornaros M. (2009). Biogas production from anaerobic co-digestion of agroindustrial wastewaters under mesophilic conditions in a two-stage process. *Desalination*, 248, 891–906
- [36] Water Environment Federation, 2004, White Paper- High Performance Anaerobic Digestion

- [37] Piccinini S.; Bonazzi G.; Fabbri C.; Sassi D.; Schiff M.C.; Soldano M.; Verzellesi F. (2007). Energia dal biogas prodotto da effluenti zootecnici, biomasse dedicate e di scarto, Manuale pratico. CRPA, Ed.AIEL (Padova)
- [38] Manuale APAT n.13/2002 – Il trattamento anaerobico dei rifiuti
- [39] ANPA-ONR. Il trattamento anaerobico dei rifiuti. Aspetti progettuali e gestionali. Manuali e linee guida 13/2002
- [40] Rajeshwari K.V.; Balakrishnan M.; Kansal A.; Lata K.; Kishore V.V.N. (2000). State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 135-156
- [41] Nally D.; Smith S.; Hackett F.; Mooney H. Anaerobic Digestion: Industrial Applications. Consultato in <http://staffweb.itsligo.ie>
- [42] Malina J. F.; Pohland F. G. (1992). Anaerobic Sludge Digestion. In: *Design of Anaerobic Processes for the treatment of Industrial and Municipal Wastes (7)*. Technomic Publishing Co, Inc., Lancaster, Basel
- [43] Van Haandel A. C.; Lettita G. (1994). Anaerobic Sewage Treatment. *John Wiley and Sons Ltd, England*
- [44] Hulshoff Pol. Waste characteristics and factors affecting reactor performance. Lecture notes by Hulshoff Pol in International Course on Anaerobic Wastewater Treatment, Wageningen Agriculture University, The Delft, Netherlands, 1995
- [45] IRSA, Istituto Italiano di Ricerca sulle Acque (1984). Metodi analitici per i fanghi – Volume 2: Parametri Tecnologici. IRSA Serie Volume No. 64, CNR – Centro Nazionale delle Ricerche, Roma
- [46] Boone D.R.; Xun L. (1987). Effect of pH, temperature, and nutrients on propionate degradation by a methanogenic enrichment culture. *Applied Environmental Microbiology*, 53, 1589–1592
- [47] Gourdon R.; Vermande P. (1987). Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. *Biomass*, 13, 1-12.
- [48] Kaspar H.F.; Wuhrmann K. (1978). Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Applied Environmental Microbiology*, 36 (1), 1-7
- [49] Hilton B.L.; Oleszkiewicz J.A. (1988). Sulphide-induced inhibition of anaerobic digestion. *Journal of Environmental Engineering*, 114, 1377–1391
- [50] Kayhanian, M. (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environmental Technology*, 20, 355–365
- [51] Wittmann C.; Zeng A.P.; Deckwer W.D. (1995). Growth inhibition by ammonia and use of pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenolicum*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 44, 519–525.
- [52] Kroeker E.J.; Schulte D.D.; Sparling A.B.; Lapp H.M. (1979). Anaerobic treatment process stability. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 51, 718–727
- [53] de Baere L.A.; Devocht M.; van Assche P.; Verstraete W. (1984). Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Research*, 18, 543–548
- [54] Liu T.; Sung S. (2002). Ammonia inhibition on thermophilic acetoclastic methanogens. *Water Science Technology*, 45, 113–120
- [55] Speece R.E. (1983). Anaerobic biotechnology for industrial waste treatment. *Environmental Science Technology*, 17, A416–A427.

Il pre-trattamento delle biomasse

4.1 Introduzione

Come si è avuto modo di ribadire più volte in questo lavoro di tesi, le caratteristiche del substrato in ingresso al reattore anaerobico sono fondamentali per la corretta conduzione del processo di digestione anaerobica, la cui efficienza è generalmente riferita alla produzione di metano per unità di materiale alimentato, che può essere espresso in termini di solidi totali o volatili, di COD, o del peso umido. Il rendimento in biogas, molto variabile da matrice a matrice, dipende molto, infatti, dalla composizione del substrato trattato e dal contenuto di sostanza organica o solidi volatili. Questi ultimi sono costituiti da composti con diverso livello di degradabilità in ambiente anaerobico e con differente potenzialità produttiva [1]: la maggior capacità metanigena è attribuibile, ad esempio ai grassi ($0,85 \text{ m}^3/\text{kg}$), con a seguire le proteine ($0,5 \text{ m}^3/\text{kg}$) ed i carboidrati ($0,4 \text{ m}^3/\text{kg}$) (Fig.4.1) [2].

Substrato	BIOGAS	Metano nel Biogas	Metano
	(m^3/kg)	(%)	(m^3/kg)
Carboidrati	0,79	50%	0,40
Proteine	0,70	71%	0,50
Grassi	1,25	68%	0,85

Figura 4.1: Resa in biogas delle diverse componenti organiche

Tali produzioni teoriche, tuttavia, non sempre coincidono con quelle reali, in quanto, ad esempio, le molecole complesse e difficilmente biodegradabili possono rendere molto lento l'avvio del processo in fase idrolitica e altre, come la lignina o i polifenoli, possono inibirlo.

In tal senso, migliorare il processo di digestione anaerobica implica aumentare le rese di produzione di biogas al fine di sfruttare il più possibile il potenziale energetico del substrato [3], il che implica, in molti casi, l'impiego di pre-trattamenti [4,5,6,7,8] cui sottoporre le

biomasse per aumentarne la degradabilità da parte dei microrganismi. Nel seguito verranno discusse le principali tecniche utili a tale scopo.

4.2 Tipologie di pre-trattamenti impiegabili

Gli effetti principali che i pre-trattamenti possono avere sui substrati possono essere identificati nella riduzione delle dimensioni della biomassa; nella solubilizzazione della stessa; in un aumento della biodegradabilità, intesa come disponibilità delle sostanze che possono essere biologicamente convertite in metano; ma anche nella formazione di sostanze refrattarie e nella perdita di materiale organico [1].

Le tipologie di pre-trattamenti attualmente impiegate possono essere classificate in tre principali categorie:

- Fisiche;
- Biologiche;
- Chimiche.

Naturalmente, la scelta del trattamento più idoneo è legata alla conoscenza delle caratteristiche di ciascuna biomassa su cui si intende intervenire e l'efficacia dello stesso può variare da matrice a matrice. Occorre, inoltre, tener presente l'eventualità che, a seguito dei pre-trattamenti, si formino composti inibitori.

4.2.1 Pre-trattamenti fisici

In tale categoria rientrano trattamenti di tipo meccanico, termico o che prevedono l'uso di ultrasuoni e campi magnetici. Il loro impiego ha lo scopo principale di ridurre le dimensioni delle molecole organiche e semplificarne la composizione (macinazione) o di incrementare la superficie specifica della biomassa e ridurre il grado di polimerizzazione (estrusione, ultrasuoni) [9] così da facilitare l'attività degradativa dei microrganismi.

4.2.1.1 Pre-trattamenti meccanici

I principali trattamenti meccanici (Fig.4.1) atti a ridurre le dimensioni della biomassa sono la trinciatura, che comporta un grossolano sminuzzamento della stessa (dimensione finale sui 10-20 mm), o la molitura, che induce invece una sua polverizzazione (0,2-2 mm): maggiore è lo sminuzzamento della biomassa, più rapido ed efficiente è il processo di idrolisi della sostanza organica in essa contenuta.



Figura 4. 2: Mulino a martello impiegato per la macinazione delle biomasse

Lo sminuzzamento apporta, inoltre, miglioramenti delle caratteristiche del substrato in termini di riduzione della viscosità, riduzione dell'energia necessaria per l'agitazione, miglioramento della qualità di miscelazione, diminuzione della possibilità di formazione di strati galleggianti e sedimentazione, riduzione del pericolo di intasamento di tubature e pompe [10].

L'estrusione (Fig.4.2), invece, incrementa la superficie specifica della biomassa, spezzettandola e sfibrandola completamente. Tale tecnica può essere impiegata su biomasse organiche quali stocchi di mais, paglia di cereali, sfalci d'erba prima che vengano immesse nel digestore anaerobico, inducendo incrementi della loro produttività in termini di biogas, così come riportato in studi condotti sugli insilati d'erba e di mais, per cui è stato riscontrato, rispettivamente, un aumento di circa il 26% ed il 14% della produzione di metano, e sulla paglia di riso, il cui incremento registrato va oltre il 22% [7].



Figura 4. 3: Estrusore

Questa tipologia di pretrattamenti meccanici non induce la formazione di prodotti secondari inibitori, ma può comportare un elevato dispendio energetico e non risultare sempre economicamente vantaggiosa, inoltre, in alcuni casi, necessita di interventi sulla biomassa: nel caso della molitura, ad esempio, le biomasse devono essere pre-essiccate.

4.2.1.2 Pre-trattamenti con irraggiamento di energia

Ulteriori pre-trattamenti fisici, di più complessa applicazione, sfruttano l'irraggiamento ad elevata energia: ultrasuoni [11], microonde [12, 13, 14, 15, 16, 17], raggi gamma [18], forze elettrocinetiche [19], che, tuttavia, risultano dispendiosi dal punto di vista energetico ed i risultati sono strettamente dipendenti dal tipo di substrato [20].

Un esempio di tale tipologia di pre-trattamenti è l'ultrasonificazione, in cui, la biomassa viene irradiata con ultrasuoni a bassa frequenza, con l'effetto di formare bolle di cavitazione a causa dell'abbassamento repentino della pressione dei liquidi investiti dalle onde sonore. Le bolle crescono di diametro fino a collassare ed esplodere violentemente, quando raggiungono la loro dimensione critica, determinando un notevole rilascio di energia [21]. All'incremento di temperatura e pressione sulla superficie tra fase liquida e gassosa, segue una disgregazione delle pareti cellulari e la formazione di radicali [22], che può indurre un aumento della frazione organica solubile e, quindi, un incremento di biogas [23, 24].

L'impiego delle forze elettrocinetiche, invece, permette di destabilizzare le membrane cellulari di una biomassa: tale processo incrementa la porosità della membrana cellulare e le sostanze contenute all'interno della cellula vengono liberate e rese disponibili per i batteri anaerobici.

4.2.1.3 Pre-trattamenti termici

I pre-trattamenti termici, applicati soprattutto alle biomasse lignocellulosiche, idrolizzano una parte dell'emicellulosa con formazione di acidi che appaiono essere catalizzatori della sua ulteriore idrolisi. Queste tipologie di trattamento sono state largamente investigate per il miglioramento della produzione di biogas di diverse materie prime quali i residui forestali [25], i fanghi attivi [26,27,28], le deiezioni bovine [29] o gli RSU [30].

Le due tecniche di trattamento termico maggiormente impiegate sono la Steam Explosion e la Pressure Cooking.

Nel primo caso, la biomassa è pressurizzata con vapore ad alta pressione (le temperature impiegate sono generalmente comprese tra 160 e 270°C) per tempi che vanno da alcuni secondi (30 sec) ad alcuni minuti (20 min) [31,32,33,34], seguita da improvvisa decompressione e veloce raffreddamento della stessa che induce l'esplosione delle membrane cellulari. L'effetto positivo di tale processo è legato alla possibilità di rimuovere gran parte dell'emicellulosa, favorendo così l'accesso dei batteri alla cellulosa ed incrementando la digeribilità della biomassa fino a 6 volte [35]. I costi energetici necessari per tale processo

sono relativamente moderati, tuttavia, c'è la possibilità che si formino composti più recalcitranti di quelli iniziali [36], che possono inibire la produzione di metano.

Se al posto del vapore viene impiegata l'acqua calda, allora il processo viene definito Pressure Cooking. In questo caso si solubilizza prevalentemente l'emicellulosa al fine di rendere la cellulosa più accessibile ed evitare la formazione di composti inibitori del processo di digestione anaerobica; a tal fine è consigliato mantenere un ambiente acido durante il trattamento. L'incremento della digeribilità della biomassa è stato valutato essere pari a 5 volte [37].

4.2.2 Pre-trattamenti biologici

I trattamenti biologici con microorganismi o enzimi sono impiegati sia per trattare i composti lignocellulosici e migliorare l'idrolisi enzimatica, sia per aumentare le rese di produzione del biogas nei processi di digestione anaerobica, rimuovendo componenti specifici quali le sostanze antimicrobiche. Essi consistono, infatti, nella miscelazione delle biomasse con microorganismi (funghi e batteri), enzimi idrolitici (cellulasi), o additivi probiotici di varia natura, in grado di idrolizzare le catene organiche complesse in composti più semplici, favorendo ed accelerando la fase idrolitica della digestione anaerobica [38, 39]. Molti degli enzimi impiegati sono di derivazione fungina e derivano dagli stessi microrganismi che trovano nelle biomasse da trattare il loro habitat naturale. Nel caso delle acque di vegetazione, ad esempio, sono state condotte numerose sperimentazioni sull'uso di specifici microrganismi, batteri e funghi, in grado di crescere aerobicamente su tale refluo, al fine di ridurre il carico organico ed il contenuto fenolico e ottenerne proteine e vitamine [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Uno studio cinetico condotto sui reflui oleari sottoposti a pre-trattamento con alcune famiglie di batteri, *Geotrichum candidum*, *Azotobacter chroococcum* e *Aspergillus terreus*, ha rivelato un aumento dei parametri cinetici esaminati durante il processo di digestione anaerobica e del coefficiente di produzione del metano rispetto ai campioni non trattati [51], ulteriori studi sono stati condotti, allo stesso scopo, impiegando coltivazioni fungine [52]. Allo stesso modo, studi sulla fermentazione delle bucce d'arancia per mezzo di ceppi fungini di *Sporotrichum*, *Aspergillus*, *Fusarium* e *Penicillium*, e sulle vinacce per mezzo del *Penicillium Decumbens*, hanno rilevato come questi abbiano migliorato la disponibilità dei costituenti della materia prima e ridotto i livelli di sostanze antimicrobiche [53, 54].

Tali processi, a differenza di quelli fisici e chimici, richiedono ridotti impieghi energetici, costi relativamente contenuti e nessuna richiesta di manodopera specializzata, oltre ad essere

risultati, per il trattamento di alcune tipologie di biomassa, più economici ed efficienti dei processi fisico-chimici ed anaerobici; tuttavia, l'approccio biologico richiede profonda conoscenza dei percorsi catabolici utilizzati dai microrganismi per i diversi composti costituenti la biomassa trattata, al fine di selezionare le specie più idonee o di progettare nuovi ceppi che possano degradare efficacemente la varietà di queste sostanze [55], oltre a lunghi tempi di condizionamento [56], elevate superfici su cui effettuare il trattamento ed un controllo accurato delle condizioni di sviluppo dei microrganismi [57].

4.2.3 Pre-trattamenti chimici

Questa tipologia di trattamento è quella meglio conosciuta, perché maggiormente studiata nel trattamento dei reflui industriali, così come nel settore cartario per la delignificazione della biomassa. I trattamenti chimici prevedono l'impiego di agenti ossidanti, o di acidi o basi, e possono essere adottati singolarmente, o in combinazione con trattamenti fisici, quali precipitazione, flocculazione, scambio ionico, ultrasuoni, UV.

4.2.3.1 Trattamento con acidi

L'impiego di acidi, forti o diluiti, per il trattamento delle biomasse è particolarmente indicato, per le sostanze lignocellulosiche, nell'idrolisi della cellulosa, ma può essere anche impiegato per il miglioramento della biodegradabilità anaerobica di altre tipologie di substrati.

Il trattamento di materiali lignocellulosici con acidi ad elevate temperature può incrementare efficientemente l'idrolisi enzimatica. L'acido solforico è quello più usato, ma anche l'impiego di acidi quali l'acido cloridrico e l'acido nitrico si è rivelato interessante [58]. Il pre-trattamento può essere condotto sia ad elevate temperature con basse concentrazioni di acido (pretrattamento con acido diluito), che a basse temperature, impiegando elevate concentrazioni di acido (pretrattamento con acido concentrato). Quest'ultima tipologia di trattamento risulta vantaggiosa, dal punto di vista di un risparmio energetico, operando a temperature più basse (40°C), rispetto al pretrattamento con acidi diluiti, tuttavia, le elevate concentrazioni di acido, che devono essere impiegate, rendono tale trattamento corrosivo e pericoloso, con necessità di reattori specifici, non metallici, e costosi. Gli alti investimenti ed i costi di gestione riducono, pertanto, l'interesse commerciale per tale processo [59,60], inducendo ad un graduale abbandono dell'impiego di acidi concentrati, a favore dei trattamenti con acidi diluiti, che rappresentano il metodo più comunemente usato per i pretrattamenti chimici e che, sono risultati essere efficaci a concentrazioni dell'ordine, ad esempio per l'acido solforico, dello 0.1-1%, operando con temperature di 140-190 °C [59, 61]. L'impiego di temperature più o meno elevate influiscono sui tempi del processo che, per temperature dell'ordine dei 180°C,

possono essere dell'ordine dei 5 min, mentre per temperature inferiori, 120°C, sono relativamente più lunghi, 30-90 min [62, 63]. Pre-trattamenti con acidi sono stati impiegati su diverse tipologie di substrati con esiti soddisfacenti; l'impiego dell'acido acetico e dell'acido nitrico sui rifiuti di giornali e di fanghi attivi, hanno fatto registrare un aumento delle rese di biogas rispetto alle matrici non trattate [64, 65], così come il pre-trattamento della bagasse e di fibre di cocco con HCl ha aumentato la formazione di biogas, rispettivamente, del 31% e 74% [66].

I principali aspetti negativi di tale trattamento consistono nella formazione, soprattutto a bassi pH, di differenti tipologie di sostanze inibenti [58], che possono limitare il tasso di produzione del biogas [67].

4.2.3.2 Trattamento con basi

Il trattamento alcalino delle biomasse per mezzo di prodotti quali idrossido di sodio [68], idrossido di calcio [69], idrossido di potassio [70], o ammoniaca [71], è uno dei pretrattamenti maggiormente studiati a livello internazionale [72,73]. Esso induce reazioni di saponificazione e solvatazione che causano un rigonfiamento della biomassa, rendendo più accessibile la frazione organica a batteri ed enzimi [74].

In particolare, un pretrattamento con una base quale il $\text{Ca}(\text{OH})_2$, può rappresentare una soluzione quando sono sottoposti a digestione composti ad elevati carichi di lipidi e fenoli. Gli effluenti dei frantoi sono un tipico esempio di reflui ad elevate concentrazioni di lipidi (ca. 13 g/l) e fenoli (ca. 8 g/l), su cui un simile trattamento è stato condotto. In particolare, è stato valutato l'impiego congiunto di un pre-trattamento chimico mediante base seguito da un processo biologico [75, 76, 77]. I risultati ottenuti hanno evidenziato come un primo step basato sull'aggiunta di $\text{Ca}(\text{OH})_2$, fino a valori di pH pari a 6.5, e di bentonite (10-15 g/l) abbia permesso di rimuovere quasi completamente i lipidi, mentre il successivo avvio della miscela (acque di vegetazione, e basi) al trattamento anaerobico, senza la separazione intermedia solido/liquido, abbia prodotto elevati volumi di biogas, anche a basse diluizioni (1:1:5), con una rimozione di circa l'80% della frazione fenolica inferiore ai 500 Da, che è la frazione maggiormente tossica. Le stesse percentuali sono state riscontrate anche in studi che hanno applicato trattamenti fisico-chimici per rimuovere i polifenoli [40], la differenza sostanziale, tuttavia, consiste nel fatto che questi ultimi inducono anche un'elevata percentuale di separazione del COD iniziale, riducendo, in tal modo, un'utile risorsa di carbonio ai flussi destinati alla digestione anaerobica.

Risultati soddisfacenti sono stati ottenuti anche applicando pre-trattamenti con NaOH a fanghi di depurazione, che hanno favorito la solubilizzazione del 40-50% dei solidi volatili ed un incremento della produzione di metano per più del 200% rispetto al campione di controllo [78, 79, 80, 81]. Un simile trattamento sui rifiuti solidi urbani ha permesso di aumentare la produzione di biogas del 35% [82].

I trattamenti alcalini, pur avendo il vantaggio, se paragonati ad altre tipologie di pretrattamento, di poter essere condotti a temperature e pressioni contenute, talvolta pari a quelle ambientali, anche se con tempi relativamente lunghi ed elevate concentrazioni della base [83], presentano l'inconveniente di dipendere strettamente, in termini di efficacia, dalle condizioni operative e dal tipo di substrato trattati, essendo più efficaci, ad esempio, sui residui agricoli che sul materiale legnoso.

4.2.3.3 Ossidazione chimica e AOPs

I trattamenti ossidativi consistono nell'aggiungere un composto ossidante alla biomassa da trattare, al fine di operare la mineralizzazione o la trasformazione delle molecole refrattarie in altre che possono essere più facilmente degradate, e la riduzione delle concentrazioni di composti organici tossici, che inibiscono i processi di trattamento biologico. L'agente ossidante utilizzato può essere scelto dal gruppo dell'ossigeno e dei suoi derivati (ad esempio perossido d'idrogeno e ozono), del cloro e dei suoi derivati (ad esempio, biossido di cloro, ipoclorito di sodio, ipoclorito di calcio, ipoclorito di potassio, cloruro di sodio, clorato di sodio o candeggina) o del permanganato di potassio, ma può essere impiegata anche una miscela di agenti ossidanti.

Il meccanismo principale dei Processi ad Ossidazione Avanzata (AOPs), invece, è la generazione di specie radicaliche libere altamente reattive ($\cdot\text{OH}$) [84], con un elevato potenziale di ossidazione (2.8 V) e con una velocità di reazione di ossidazione maggiore di quelle proprie degli ossidanti convenzionali [85]. Le reazioni di ossidazione che producono i radicali tendono ad essere seguite da ulteriori reazioni di ossidazione tra i radicali ossidanti e altri reagenti (organici ed inorganici), finché non si ha la formazione di prodotti di ossidazione termodinamicamente stabili [86]. I processi ad ossidazione avanzata, di cui si riportano le principali tipologie presenti in letteratura (Fig.4.4), possono produrre la completa mineralizzazione dei composti organici a CO_2 , H_2O e composti inorganici, o almeno la loro trasformazione in prodotti più innocui [87].

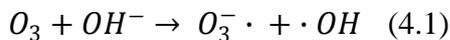
Hydrogen peroxide/UV light	Ozone/Titanium dioxide
Hydrogen peroxide/ozone	Fenton's reactions (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)
Titanium dioxide/UV	Sonolysis
Ozone/UV	Ozone sonolysis
Ozone/UV/Hydrogen peroxide	Catalytic oxidation
Ozone/Titanium dioxide/Hydrogen peroxide	Supercritical water oxidation

Figura 4. 4: Processi ad Ossidazione Avanzata (AOPs) presenti in letteratura

Molti di questi metodi usano combinazioni di forti agenti ossidanti con catalizzatori e irradiazione.

4.2.3.3.1 Ozonizzazione ed Ozonolisi

L'ozono è instabile nel mezzo acquoso e tende a decomporsi spontaneamente, per mezzo di meccanismi complessi, con formazione di radicali quale il radicale idrossile ($\cdot OH$) ed il radicale superossido ($O_2\cdot$) [88], che contribuiscono, insieme all'ozono stesso, alla degradazione dei composti. Il processo dipende dal pH del mezzo acquoso: in ambiente acido è il solo ozono molecolare a reagire con i composti da trattare, mentre in ambiente alcalino, il meccanismo che prevale è la formazione dei radicali, particolarmente favorita dall'aumento del pH, come si evince dalle seguenti reazioni [89]:



L'impiego dell'ozono (ozonolisi) per il trattamento di materiali lignocellulosici consente di degradare la lignina e parte dell'emicellulosa; il pre-trattamento è generalmente condotto a temperatura ambiente e non produce composti inibenti [90], anche se l'impiego di abbondanti quantità di ozono può rendere il processo costoso [56]. Tale pre-trattamento è stato studiato anche su diverse tipologie di biomasse, quali i fanghi attivi [91, 92, 93] ed i reflui oleari [94, 95], al fine di migliorarne la digeribilità anaerobica e, quindi, aumentarne la produzione di biogas.

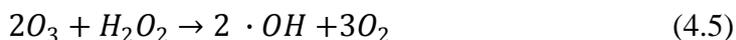
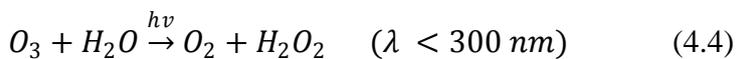
Benitez et al. (1997) [94] hanno dimostrato che l'impiego combinato di un pre-trattamento di ozonizzazione sui reflui oleari, seguito da un trattamento anaerobico, produce effetti positivi sul tasso di produzione del metano. Il trattamento di ozonizzazione, infatti, riduce considerevolmente la concentrazione totale dei composti fenolici, che rappresentano la principale causa di tossicità per i batteri metanigeni, favorendo un incremento del 37% del coefficiente di resa del metano nel refluo pre-trattato, rispetto a quello ottenuto nella digestione anaerobica di reflui non trattati.

Alcuni esperimenti diretti condotti sull'ozonizzazione delle acque di vegetazione [96] hanno messo in luce, tuttavia, il rischio che i prodotti, originatisi in seguito all'attacco da parte dell'ozono sui composti lipidici e fenolici, possano essere più inibenti dei composti di origine. A tal fine, Andreozzi R. et al. (1998) [96] hanno condotto degli studi sui reflui oleari volti ad indagare la possibilità di accoppiare un pre-trattamento di ozonizzazione ad un successivo processo anaerobico. I test preliminari hanno mostrato una riduzione di circa il 50% dei grassi insaturi e dei polifenoli in 3 ore di ozonizzazione, mentre il COD è rimasto pressoché invariato, tuttavia, le biomasse così trattate hanno mostrato tempi di acclimatazione più lunghi e rese di produzione di metano più basse dei reflui non trattati; tali effetti sono più evidenti per elevate concentrazioni di acque di vegetazione. Nessun effetto di inibizione è stato riscontrato nella fase acidogenica della fermentazione.

I parametri principali da tenere sotto controllo nel processo di ozonolisi sono il contenuto d'umidità dei campioni, dal quale dipende l'effetto di solubilizzazione, e la concentrazione e le dimensioni delle particelle dell'ozono nel gas [97]. Il principale svantaggio legato all'impiego di tale ossidante è rappresentato dai costi operativi, soprattutto per l'elettricità necessaria per generare l'ozono [98].

4.2.3.3.2 Processo combinato Ozono/UV

Il processo O₃/UV sfrutta i fotoni UV per attivare le molecole dell'ozono, facilitando la formazione dei radicali idrossilici [99]. L'ozono assorbe rapidamente le radiazioni UV alla lunghezza d'onda di 254 nm generando H₂O₂ come intermedio, che poi si decompone a radicale idrossile (\cdot OH) [100]. Le reazioni che avvengono sono riportate nel seguito:



L'impiego di sistemi combinati O₃/UV si è dimostrato più efficace dell'applicazione dei singoli ossidanti, anche se l'effetto varia in funzione dei contaminanti di interesse [101]. L'effetto del trattamento combinato O₃/UV sulla degradazione ossidativa, ad esempio, di quattro tra le tipologie di fenoli più inquinanti presenti nei reflui oleari [102, 103] è stato confrontato con i risultati ottenuti applicando singolarmente l'ozono e gli UV ed i risultati hanno mostrato che il processo combinato ha incrementato lievemente la velocità di ossidazione dei fenoli, ma la formazione dei radicali idrossilici ne ha aumentato il tasso di degradazione.

Il processo combinato O_3/UV può risultare, tuttavia, economicamente non vantaggioso, dati gli elevati costi energetici legati all'impiego di UV e O_3 , rispetto ad altre tipologie di combinazioni quali O_3/H_2O_2 e H_2O_2/UV [104].

4.2.3.3.3 Perossido d'idrogeno in ambiente alcalino

Il perossido di idrogeno è noto per il suo uso come agente ossidante, in quanto consente di degradare un gran numero di composti organici e inorganici. Può tuttavia anche agire come agente riducente per forti ossidanti. Questa capacità di agire sia come ossidante sia come riducente permette all' H_2O_2 di essere impiegato in una vasta gamma di applicazioni: sbiancamento della pasta per carta, rimozione di inquinanti e sostanze tossiche; disinfettante. Con l'acqua come unico sottoprodotto, il perossido di idrogeno è, inoltre, l'ideale per le reazioni chimiche o di sintesi in cui la formazione di sottoprodotti non sarebbe auspicabile.

La decomposizione dell' H_2O_2 in acqua e ossigeno gassoso, con reazione esotermica, avviene, in particolare, sotto l'influenza di catalizzatori metallici o in ambiente basico (l' H_2O_2 è stabile in ambiente acido, $pH \leq 3$); anche un aumento della temperatura, però, favorisce il tasso di decomposizione dell'ossidante, inoltre, a causa della natura esotermica della reazione stessa, la velocità di decomposizione del perossido d'idrogeno si auto-accelera.

L'impiego del perossido in ambiente alcalino è particolarmente usato nello sbiancamento della pasta di legno [105, 106], ma rappresenta anche un efficace trattamento per le biomasse lignocellulosiche, e consiste nell'immettere le materie lignocellulosiche in una soluzione di acqua contenente H_2O_2 , il cui pH è stato corretto, mediante idrossido di sodio, fino a valori pari a 10-11, operando a temperatura ambiente, per un periodo di tempo che va dalle 6 alle 24 ore. In questo modo si ha la delignificazione delle biomasse, che favorisce l'idrolisi enzimatica. Numerosi studi sono stati condotti a riguardo su biomasse quali paglia di grano e pulla di riso [107, 108], o colture acquatiche [109], con risultati soddisfacenti.

Gould (1984,1985) [110, 111] ha rilevato che il pre-trattamento è particolarmente efficace nella rimozione della lignina, a pH 11.5, anche con soluzioni alcaline relativamente diluite di perossido d'idrogeno, registrandosi una rimozione di circa la metà della lignina presente nei substrati, quali ad esempio la paglia di grano. Anche l'applicazione del processo al legno, a pH 11, seguito da estrazione alcalina, ha fornito buone percentuali di rimozione della lignina iniziale, pari al 36% [112]. Ulteriori studi, condotti sulla paglia di segale per estrarne l'emicellulosa, da Fang et al (2000) [113], su campioni trattati con soluzioni contenenti il 2% di H_2O_2 , a pH portato al valore di 11.5 con una soluzione 4M di NaOH, agitati per 12 ore e trattati a diverse temperature, comprese tra 20 e 70°C, hanno messo in evidenza come vi sia

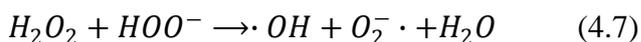
stato un incremento dell'emicellulosa e della lignina solubilizzate quando il trattamento è stato condotto a temperature comprese tra 20 e 40°C, mentre incrementi lievi sono stati riscontrati all'aumentare della stessa fino a 70°C. Inoltre, l'entità della delignificazione e della solubilizzazione dell'emicellulosa, in seguito a trattamento con perossido in condizioni alcaline, è risultata essere fortemente dipendente dal pH della reazione; per valori inferiori a 11, infatti, l'efficienza si è notevolmente ridotta, mentre per valori superiori a 11.5, il tasso di delignificazione è stato notevolmente migliorato e la solubilizzazione dell'emicellulosa notevolmente aumentata. In sintesi, il trattamento della paglia di segale con una soluzione al 2% di H₂O₂ a pH 11.5 per 12 ore, a temperature tra 20-70°C, ha comportato una solubilizzazione del 44.2-71.9% dell'emicellulosa originale, con l'ottimo rilevato alla temperatura di 40°C.

Gellerstedt et al. [114] hanno dimostrato che sono i prodotti intermedi formati durante la decomposizione dell'H₂O₂ le principali specie reattive coinvolte nelle reazioni alcaline con perossido verso i composti della lignina. In assenza di stabilizzanti, infatti, il H₂O₂ reagisce facilmente con una varietà di composti della lignina e substrati lignocellulosici, dando vita a prodotti di degradazione a basso peso molecolare.

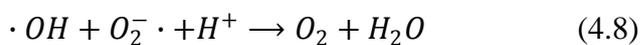
Le reazioni che intervengono nei processi di ossidazione mediante H₂O₂ in ambiente alcalino sono riportate nel seguito e mettono in evidenza come nel mezzo alcalino, l'H₂O₂ si decompone, formando da un lato l'anione idroperossido (HOO⁻), che attacca i gruppi etilenici e carbonilici della lignina ed è responsabile dell'effetto sbiancante, dall'altro il radicale idrossile (HO[·]), responsabile della delignificazione e solubilizzazione dell'emicellulosa [115]. A pH alcalino, pari a circa il valore della costante di dissociazione pK_a, 11.6, l'H₂O₂ si dissocia per formare l'anione idroperossido (HOO⁻) [110]:



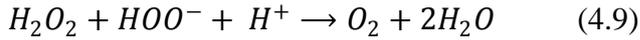
questo ultimo, a sua volta, può reagire con il perossido d'idrogeno indissociato per formare radicali idrossilici (·OH) [116] e superossidi (O₂^{-·}) altamente reattivi secondo la seguente reazione:



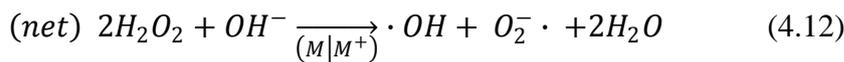
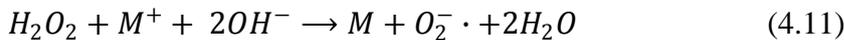
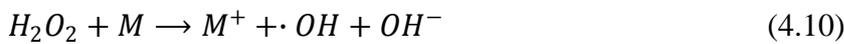
In assenza di ulteriori reattivi, i radicali idrossilici e superossidi reagiscono tra di loro per formare O₂ e acqua:



così che la reazione complessiva diviene:

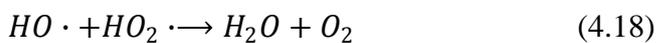
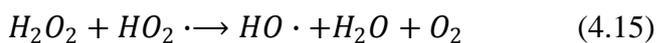
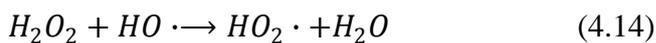


Da quest'ultima equazione, si evince che quando il valore reale rilevato di O_2 , in seguito alla decomposizione del perossido d'idrogeno in condizioni alcaline, è inferiore rispetto a quello teoricamente atteso, allora è presumibile che vi siano dei composti, generati durante l'ossidazione del substrato, che reagiscono con i radicali ed entrano in competizione con la reazione (4.8) nella formazione di O_2 . Ciò si verifica maggiormente all'aumentare della quantità di substrato pre-trattato, il che suggerisce una seconda via di decomposizione del perossido d'idrogeno, quale una reazione del tipo Fenton, dovuta alla presenza di qualche particolare composto aggiunto con il substrato che reagisce con i radicali ed induce una riduzione del tasso di produzione dell' O_2 [110]:



4.2.3.3.4 Processo combinato H_2O_2/UV

In questo processo, radiazioni UV (da 200 a 289 nm) sono impiegate per rompere i legami O-O del perossido d'idrogeno e generare radicali idrossilici, secondo le seguenti reazioni [117]:



La velocità di reazione della prima equazione è quella limitante, dal momento che le altre avvengono a velocità maggiori. Teoricamente, nel processo UV/ H_2O_2 , più è alta la concentrazione iniziale del perossido, maggiore è la produzione di radicali idrossilici; tuttavia, esiste una concentrazione di H_2O_2 oltre la quale questa porta alla reazione con i radicali stessi per formare $HO_2 \cdot$ (Eq. 4.14). I fattori che influenzano maggiormente il processo sono, pertanto, la concentrazione del perossido d'idrogeno [118]; l'intensità e la lunghezza d'onda delle radiazioni UV (se si impiegano, lampade UV a bassa pressione, è necessaria una concentrazione maggiore di perossido per generare sufficienti radicali, a causa del basso

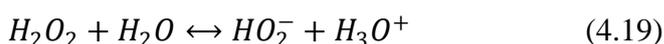
coefficiente molare di assorbimento del H_2O_2); la concentrazione iniziale dei composti da mineralizzare, dal momento che la costante cinetica di degradazione del processo è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale dell'inquinante, che necessita, quindi, di un'adeguata diluizione [119]; il pH del refluo, che generalmente deve essere basso (2.5-3.5); la presenza di bicarbonato ed il tempo di reazione. Applicazioni di tale processo alla rimozione di alcuni coloranti presenti negli effluenti tessili [120,121] hanno evidenziato come tali parametri influiscano sull'efficienza di rimozione di questi inquinanti. Numerosi studi sono stati condotti anche sui reflui oleari, al fine di rimuovere composti quali fenoli e lignina, e di ridurre il carico organico dei reflui stessi, ottenendo risultati soddisfacenti [122, 123]. Ugurlu e Kula (2007) [124] ad esempio, hanno studiato l'applicazione del processo UV/ H_2O_2 per la decolorazione e la rimozione del carico organico e dei fenoli, esponendo i campioni alla luce solare, con una concentrazione di ossidante pari a 3 ml su 100ml di refluo, raggiungendo abbattimenti dell'ordine del 90%, che sono arrivati quasi al 100% per i fenoli, con l'aggiunta di calce. Infine, l'impiego del suddetto processo per la rimozione del COD di effluenti provenienti dal settore di recupero di olio, a pH acido (~3) e temperature di circa 40°C, e con dosi di perossido tali per cui il rapporto COD/ H_2O_2 fosse 1:2 [125], ha dato indicazioni sul fatto che quasi il 90% del COD può essere rimosso, anche se le prestazioni del processo decrescono all'aumentare del COD.

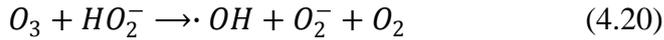
Il processo UV/ H_2O_2 è particolarmente efficiente nella rimozione degli inquinanti organici; lo svantaggio è che per la conduzione del trattamento non è possibile impiegare, come fonte di UV, la luce solare, in quanto l'energia richiesta per la fotolisi non rientra nel suo spettro solare [126], oltre al fatto che il perossido d'idrogeno assorbe poco i raggi UV, con conseguente perdita della maggior parte degli UV in input.

Recenti studi si sono concentrati sull'uso combinato del processo UV/ H_2O_2 con gli ultrasuoni [127, 128, 129], per migliorare ulteriormente l'effetto complessivo del processo.

4.2.3.3.5 Processo combinato H_2O_2/O_3

Quando l'ozono è aggiunto all'acqua, questo partecipa ad una complessa serie di reazioni che portano alla formazione di radicali quali il radicale idrossile ($\cdot OH$) ed il radicale superossido ($O_2\cdot$). Il perossido d'idrogeno può essere combinato con l' O_3 al fine di aumentare la trasformazione dell'ozono in radicali $\cdot OH$. L' H_2O_2 è un acido debole, che in acqua si dissocia parzialmente formando ioni HO_2^- , che possono reagire velocemente con l'ozono, a differenza di quanto possa fare il perossido stesso [88], secondo la seguente reazione:





L'uso combinato di questi due ossidanti è più efficace, nel rimuovere i composti organici, di quanto non lo siano da soli, inoltre, l'aggiunta del perossido d'idrogeno, per la formazione dei radicali idrossilici, consente di ridurre l'impiego di ozono e, pertanto, anche i costi del processo stesso.

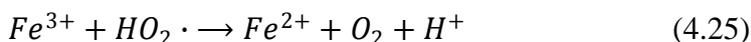
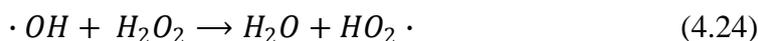
La resa teorica dei radicali idrossilici, per mezzo della tecnologia che sfrutta l'azione combinata H_2O_2/O_3 , è inferiore rispetto a quella della tecnologia H_2O_2/UV , con il vantaggio che il rendimento non viene influenzato dalle qualità delle acque. Una volta che i radicali idrossilici si formano, tuttavia, la distruzione chimica e le interferenze sono le stesse per entrambe le tecnologie.

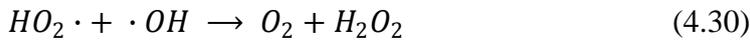
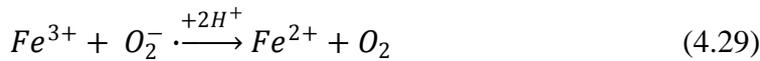
Gli svantaggi e le limitazioni del sistema H_2O_2/O_3 sono legati, principalmente all'impiego dell'ozono, il cui uso può comportare la potenziale formazione di bromato, che può, comunque, essere attenuata abbassando il pH a valori inferiori a 6.5, aumentando il rapporto H_2O_2/O_3 , o aggiungendo altri scavenger che reagiscono con i radicali idrossilici prima che con il bromuro (ad esempio, ammoniaca); e l'emissione dello stesso gas dal sistema di trattamento oltre i limiti consentiti [130, 131, 132].

4.2.3.3.6 Processo Fenton

Il perossido d'idrogeno reagisce con il ferro (II) per formare i reattivi di Fenton, ovvero un complesso instabile di ossidi di ferro, che successivamente reagiscono per formare i radicali idrossilici ($\cdot OH$) [130], in grado di ossidare efficacemente la sostanza organica contenuta nei reflui.

Le reazioni che intervengono nel processo Fenton, in assenza di composti organici, sono elencate nel seguito:

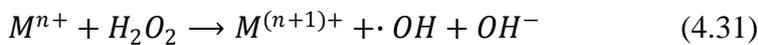




in cui la reazione (4.21) è l'inizio delle reazioni a catena che portano alla formazione della specie reattiva $\cdot OH$, uno dei più potenti ossidanti conosciuti, e del Fe^{3+} , che reagisce a turno con il perossido o il radicale superossido per rigenerare il ferro ferroso. Tale ciclo si ripete finché il perossido d'idrogeno non sia stato completamente consumato, producendo $\cdot OH$ nel processo [133]. Questa reazione può avvenire in un sistema omogeneo, in cui si ha ferro ferroso disciolto, o in un sistema eterogeneo, in cui si ha la presenza di ferro complessato come la goethite [126].

Se i radicali idrossili e gli ioni Fe^{2+} sono entrambi in eccesso, la reazione (4.22) terminerà la reazione a catena instauratasi, diversamente si assisterà alla rigenerazione dello ione ferroso secondo la reazione (4.24), in cui la produzione del radicale idroperossido ($HO_2\cdot$) gioca un ruolo importante [134].

Reazioni simili possono avvenire anche in presenza di rame in sostituzione del ferro, o di altri ioni metallici (M), secondo la seguente reazione generica:



In presenza di un substrato organico RH, le reazioni di ossido-riduzione che hanno origine seguono quanto riportato nel seguito:

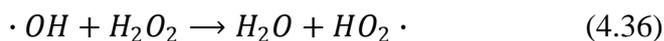


in cui le eqq. 4.32 e 4.33 rappresentano le reazioni di avvio e chiusura del processo, mentre le eqq. 4.34 e 4.35 sono reazioni di propagazione. Il radicale idrossile $\cdot OH$ può attaccare e rompere il composto organico RH o essere catturato dal Fe^{2+} .

Il trattamento di ossidazione dei composti organici con il metodo Fenton può essere rappresentato in due fasi [135], in cui, nella prima, i composti organici vengono decomposti più rapidamente di quanto non avvenga nella seconda fase. Ciò è imputabile al fatto che gli ioni ferrosi, secondo la reazione (4.32), reagiscono molto velocemente con il perossido di

idrogeno, per produrre grandi quantità di radicali idrossilici, che a loro volta reagiscono rapidamente con il composto obiettivo. Questa fase è nota come stadio $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Nel secondo stadio, conosciuto come fase $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, la reazione è più lenta a causa della lenta rigenerazione dello ione ferroso dallo ione Fe^{3+} (reazione 4.26).

In aggiunta alle reazioni descritte in precedenza, è possibile che si verifichino le seguenti reazioni secondarie:



in cui, a causa della reazione 4.36, l' H_2O_2 cattura e disattiva esso stesso i radicali idrossilici, cosicché, un aumento del perossido d'idrogeno non comporta necessariamente un aumento dell'efficienza dell'ossidazione [136, 126].

I principali parametri d'influenza del processo Fenton sono la temperatura ed il pH di reazione iniziale, cui si aggiungono la concentrazione degli ioni ferrosi, dell' H_2O_2 e del composto inquinante, e la presenza di altri ioni [119].

In particolare, la temperatura è nota per svolgere un ruolo importante nelle reazioni chimiche, in quanto, generalmente, un suo aumento induce un aumento della velocità di reazione. Da alcuni studi, condotti applicando il processo di ossidazione Fenton su svariati composti [137, 138, 139, 140], è emerso, tuttavia, che quando la temperatura raggiunge un certo valore, alcune specie chimiche possono essere modificate e, di conseguenza, la reazione può subire un rallentamento o essere fermata; altri studi [141,142], invece, hanno dimostrato un continuo incremento nel tasso di degradazione degli inquinanti all'aumentare della temperatura di reazione. In ogni caso, i valori ottimali di temperatura, in funzione degli studi condotti, sono risultati variare tra i 30° C [138] e 45°C [137, 139, 140], al di là di tale valore, l'aumento della temperatura sembra esercitare un doppio effetto sulla velocità di reazione, da un lato favorendo il tasso di formazione del radicale $\cdot\text{OH}$, dall'altro, quando i valori raggiungono i 60°C, inducendo il perossido d'idrogeno ad una decomposizione accelerata in acqua e ossigeno, che riduce la formazione dei radicali [143, 144].

Il pH è noto per essere un parametro molto influente nel processo Fenton [145,141,146, 147]. Il valore iniziale ottimale del pH ha un range di variazione molto piccolo, tra 2 e 4; per pH inferiore a 2, si verifica la formazione di specie ferro-complessi, che reagiscono più lentamente con il perossido d'idrogeno, diminuendo la quantità dei radicali idrossilici eriducendo, di conseguenza, l'efficienza di degradazione [148], inoltre a pH bassi anche la reazione dello ione ferrico con l' H_2O_2 è inibito [149]. Quando il pH è superiore a 4, la

formazione del radicale idrossile è più lenta a causa della formazione di complessi ferro idrossido [150], che inibiscono la rigenerazione di Fe^{2+} [151,152, 143]. È anche noto che il potenziale di ossidazione dei radicali idrossilici diminuisce con l'aumento del pH [157 153]. Alcuni studi hanno riportato che il valore ottimale del pH è pari a 3 [145, 141, 147], mentre altri, come Bautista et al. [146] e Homem et al. [154], hanno individuato valori ottimali, rispettivamente, pari a 3.5 e 4.5.

Per quel che concerne la quantità di ioni ferrosi da utilizzare, si è osservato [152,153,155] che, di solito, la velocità di degradazione aumenta all'aumentare della concentrazione di ioni ferrosi, anche se il grado di aumento risulta talvolta marginale al di sopra di una certa concentrazione, come riportato da Lin et al. (1999) e Kang e Hwang (2000) e Rivas et al. (2001) [156,157,158]. Inoltre, la presenza di quantità eccessive di Fe^{2+} , porterà ad un aumento della quantità inutilizzata di sali di ferro, che contribuirà ad un aumento del contenuto di solidi totali nell'effluente. Naturalmente, la concentrazione del perossido di idrogeno gioca un ruolo fondamentale nell'efficacia globale del processo di degradazione, in linea generale, si è osservato che la percentuale di degradazione degli inquinanti aumenta con l'aumento del dosaggio di perossido di idrogeno [159,152,153,156,157,158]. Tuttavia, occorre fare attenzione al dosaggio operativo che si sceglie, in quanto il perossido residuo contribuisce alla formazione del COD [152] e, quindi, non è idoneo avere quantità in eccesso. Inoltre, occorre ricordare che, essendo il perossido tossico per molti microrganismi, una dose eccessiva può compromettere l'efficienza dell'intero processo degradativo, qualora il metodo Fenton sia abbinato ad un successivo trattamento biologico [119]. Un ulteriore aspetto negativo, già riportato in precedenza, è che un eccesso di H_2O_2 può agire da scavenger nei confronti dei radicali idrossilici, inattivandoli.

La presenza di ioni fosfato, solfato, fluoruro, bromuro e cloruro possono indurre la precipitazione del ferro, lo scavenging del radicale ossidrilico o la formazione di complessi meno reattivi che possono inibire l'ossidazione dei composti organici [160].

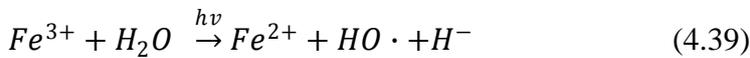
Il metodo Fenton può essere un buon trattamento ossidativo delle acque di vegetazione, dal momento che non richiede reattori complicati. Tuttavia, l'uso di catalizzatori in fase liquida porta alla formazione di precipitati che sono difficili da eliminare (principalmente idrossidi), causando gravi problemi ambientali. Inoltre, la necessità di aggiungere il catalizzatore aggiunge ulteriori complicazioni al processo.

4.2.3.3.7 Photo-Fenton

Si parla di processo foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) nel caso in cui si impiegano radiazioni UV per attivare le reazioni di formazione dei radicali $HO\cdot$, che in questo caso sono generati sia per fotolisi del perossido d'idrogeno (H_2O_2/UV), sia dalle reazioni di Fenton classiche (H_2O_2/Fe^{2+}) viste in precedenza. Come si è detto, lo ione Fe^{2+} combinato con il perossido d'idrogeno induce la formazione di radicali idrossili ($HO\cdot$), secondo la seguente reazione:



in presenza degli UV, gli ioni ferrici (Fe^{3+}) così prodotti, sono fotocataliticamente convertiti in ioni ferrosi (Fe^{2+}), con formazione di radicali idrossilici [161]:



che vanno ad aggiungersi a quelli generati dalla fotolisi dell' H_2O_2 :



Questa variante del processo, poiché le reazioni sono accelerate dalla luce, permette di avere velocità di reazione maggiori e più alti gradi di mineralizzazione rispetto al processo classico [160], inoltre, potendo essere attivato anche da fotoni a bassa energia, è possibile impiegare come fonte l'energia solare [162,163], riducendo, in maniera significativa, i costi operativi del trattamento.

Tale variante del processo è impiegata in diverse applicazioni riguardanti svariate tipologie di reflui, quali quelli provenienti dal settore tessile, dallo sbiancamento della pasta di legno, dai processi agricoli e dalle industrie chimiche, dal settore oleario, oltre che dalle discariche, quali il percolato. L'impiego del processo photo-Fenton su acque di vegetazione, cui sono stati aggiunti 6 ml di H_2O_2 e 1 ml di $FeSO_4$, in condizioni di pH pari a 4.2, e tempi di processo pari a 6 giorni, ha indotto la rimozione della colorazione oltre il 90% [164]; sulla stessa matrice, in condizioni di pH variabili tra 2 e 3, tempi di reazione di 90 min e concentrazioni di perossido d'idrogeno e ferro tali da soddisfare il rapporto $H_2O_2/Fe^{2+}=10$, El Gohary et al. (2008) [165] hanno riscontrato un abbattimento di circa l'83% del COD di partenza, il cui valore era pari a 23.4 g/l.

Ulteriori applicazioni condotte sui reflui di distilleria [166] e sul percolato [167], hanno fatto registrare abbattimenti del TOC, in un caso, e del COD, nell'altro, di oltre il 50%. Le condizioni operative impiegate da Mosteo et al. (2008) [166] si basavano sull'uso di una concentrazione iniziale di H_2O_2 pari a 0.1M e 24 ore di trattamento, mentre Petruzzelli et al.

(2007) [167] hanno operato con le seguenti condizioni: COD iniziale pari a 10.9 g/l, tempo di reazione pari a 120 min, rapporto $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pari a 13 w/w, pH pari a 3.2.

Nonostante il processo Fenton presenti dei vantaggi rispetto agli altri AOPs, quali ad esempio, costi ridotti, soprattutto rispetto ai metodi che impiegano ozono e UV, non esistono ancora applicazioni a piena scala del sistema ed è necessario rimuovere il catalizzatore residuo presente nei reflui trattati alla fine del processo, con ulteriori costi da sostenere; inoltre, poiché il processo deve essere condotto in condizioni acide, pH=3, per mantenere il ferro in soluzione [167,168,169] è necessario, in molti casi, correggere il pH prima del trattamento e dopo il trattamento, per poter smaltire, successivamente, i reflui trattati, il tutto con ulteriori costi aggiuntivi.

Nel seguito saranno riportati e discussi i risultati ottenuti nella fase sperimentale, relativi alla messa a punto ed all'applicazione, in scala di laboratorio, di un processo di pre-trattamento ossidativo mediante H_2O_2 , su reflui oleari e siero di latte, ed alla conduzione di processi di digestione e co-digestione anaerobica, in batch, sulle stesse matrici, pre-trattate e non.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Balsari P.; Menardo S. (2011). Pre-trattamenti dei substrati. In: Biogas da agrozootecnica e agroindustria” (a cura di R.Vismara; R.Canziani; F.Malpei; S.Piccinini), Dario Flaccovio Editore (pp.183-202)
- [2] ASSAM (a cura di) La filiera del biogas. Aspetti salienti dello stato dell’arte e prospettive. Regione Marche
- [3] Lagerkvist A.; Morgan-Sagastume F. (2012). The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*, 32, 1634–1650
- [4] Hendriks A.T.W.M.; Zeeman G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresouce Technology*, 100 (1), 10–18
- [5] Neyens E.; Baeyens J. (2003). A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Material*, 98 (1–3), 51–67
- [6] Pilli S.; Bhunia P.; Yan S.; LeBlanc R.J.; Tyagi R.D.; Surampalli R.Y. (2011). Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18 (1), 1–18
- [7] Haug R.T., Stuckey D.C., Gossett J.M., McCarty P.L. (1978). Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges. *Journal-Water Pollution Control Federation*, 50 (1), 73–85
- [8] Stuckey D.C., McCarty P.L. (1984). The effect of thermal pretreatment on the anaerobic biodegradability and toxicity of waste activated sludge. *Water Research*, 18 (11), 1343–1353
- [9] Palmowski L.; Muller J. (1999). Influence of the size reduction of organic waste on their anaerobic digestion. Proceedings of The Second International Symposium on anaerobic digestion of solid waste. Barcelona, 15-17 June 1999, (137-144)
- [10] Wufka A. et al. (2010). Trattamento della biomassa all’ingresso del fermentatore: Il sistema IKTS. 6° Convegno INFO BIOGAS. Montichiari, 21 Gennaio 2010
- [11] Imai M.; Ikari K.; Suzuki I. (2004). High-performance hydrolysis of cellulose using mixed cellulase species and ultrasonication pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*, 17, 79-83
- [12] Kitchaiya P.; Intanakul P.; Krairiksh M.J. (2003). Enhancement of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic wastes by microwave pretreatment under atmospheric-pressure. *Journal of Wood Chemical Technology*, 23, 217-225.
- [13] Ma H.; Liu W.W.; Chen X. et al. (2009). Enhanced enzymatic saccharification of rice straw by microwave pretreatment. *Bioresource Technology*, 100, 1279-1284.
- [14] Kennedy K.J.; Thibault G.; Droste R.L. (2007). Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge. *Water SA*, 33 (2), 261–270.
- [15] Park B.; Ahn J.H.; Kim J.; Hwang S. (2004). Use of microwave pretreatment for enhanced anaerobiosis of secondary sludge. *Water Science Technology*, 50, 17–23.
- [16] Eskicioglu C.; Terzian N.; Kennedy K.J.; Droste R.L.; Hamoda M. (2007). Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Research*, 41, 2457–2466
- [17] Jin Y.; Hu Z.; Wen Z. (2009). Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research*, 43, 3493 – 3502
- [18] Lafitte-Trouque S.; Forster C.F. (2002). The use of ultrasound and gamma-irradiation as pre-treatments for the anaerobic digestion of waste activated sludge at mesophilic and thermophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 84,113–118

- [19] Choi H.; Jeong S.W.; Chung Y.J. (2006). Enhanced anaerobic gas production of waste activated sludge pretreated by pulse power technique. *Bioresource Technology*, 97, 198–203
- [20] Dunlap C.E.; Chang L.C. (1980). Cellulose degradation- a common link. In: Shuler M.L. (Ed.), editor. *Utilization and Recycle of Agricultural Wastes and Residues*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1980, 19-65
- [21] Gogate P.R. (2002). Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Advances in Environmental Research*, 6(3), 335-358
- [22] Bougrier C.; Carrere H.; Delgenes J.P. (2005). Solubilisation of waste activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 106 (2), 163–169
- [23] Perez-Elvira S.I.; Diez P.N.; Fdz-Polanco F. (2006). Sludge minimisation technologies. *Rev. Environmental Science Biotechnology*, 5 (4), 375-398
- [24] Jambrak A.R.; Mason T.J.; Lelas V.; Herceg Z.; Ljubic´ Herceg I.. (2008). Effect of ultrasound treatment on solubility and foaming properties of whey protein suspensions. *Journal of Food Engineering*, 86, 281–287
- [25] Hooper R.J.; Li J. (1996). Summary of the factors critical to the commercial application of bioenergy technologies. *Biomass Bioenergy*, 11, 469–474
- [26] Ward A.; Stensel H.D.; Ferguson J.F.; Ma G.; Hummel S. (1998). Effect of autothermal treatment on anaerobic digestion in the dual digestion process. *Water Science Technology*, 38, 435–442.
- [27] Dereix M.; Parker W.; Kennedy K. (2006). Steam-explosion pretreatment for enhancing anaerobic digestion of municipal wastewater sludge. *Water Environmental Research*, 78, 474–485.
- [28] Bougrier C.; Delgenes J.P.; Carrere H. (2006). Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield. *Process Saf. Environ. Protect.*, 84, 280–284
- [29] Mladenovska Z.; Hartmann H.; Kvist T.; Sales-Cruz M.; Gani R.; Ahring B.K. (2006). Thermal pretreatment of the solid fraction of manure: impact on the biogas reactor performance and microbial community. *Water Science Technology*, 53, 59–67
- [30] Solheim O.E. (2004). Method of and arrangement for continuous hydrolysis of organic material. US Patent 0,168,990
- [31] Varga E.; Reczey K.; Zacchi G. (2004). Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 113, 509–523
- [32] Boussaid A.; Robinson J.; Cai Y.J.; Gregg D.J.; Saddler J.R. (1999). Fermentability of the hemicellulose-derived sugars from steam-exploded softwood (Douglas fir). *Biotechnol. Bioeng.*, 64, 284–289
- [33] Josefsson T.; Lennholm H.; Gellerstedt G. (2002). Steam explosion of aspen wood. Characterisation of reaction products. *Holzforschung*, 56, 289–297.
- [34] Sun X.F.; Xu F.; Sun R.C.; Wang Y.X.; Fowler P.; Baird M.S. (2004). Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw. *Polym. Degrad. Stabil.*, 86, 245–256
- [35] Grous W.R.; Conserve A.O.; Grethlein H.E. (2003). Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar. *Enzyme Microbiology Technology*, 8, 274-280
- [36] Sun X.F.; Xu F.; Sun R.C.; Fowler P.; Baird M.S. (2005). Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw. *Carbohydr. Res.*, 340, 97–106
- [37] Mosier N.S.; Hendrickson R.; Brewer M.; Ho N.; Sedlak M.; Dreshel R.; Welch G.; Dien B.S.; Aden A.; Ladisch R.M. (2005). Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Applied Biochemical Biotechnology*, 125, 77-97

- [38] Kurakake M.; Ide N.; Komaki T. (2007). Biological pretreatment with two bacterial strains for enzymatic hydrolysis of office paper. *Curr Microbiol*, 54, 424-428.
- [39] Lee J.W.; Gwak K.S.; Park J.Y.; Park M.J.; Choi D.H. (2007). Biological pretreatment of softwood *Pinus densiflora* by three white rot fungi. *Journal Microbiology*, 45, 485-491
- [40] Montedoro G.F.; Petruccioli G.; Parlati M.V. (1986). Interventi chimici e fisici sulle acque di vegetazione ed abbattimento parziale del loro tasso inquinamento. Proc. Round Table on Olive Mill Effluents Disposal. Spoleto, Italy, 10 Nov. 1986, (29-52)
- [41] Amat A.M.; Di San Filippo P.; Caredda E.; Schivo M. (1987). Biomasse utili da acque di vegetazione dell'industria olearia. *Riv. Merceol.*, 26, 255-264
- [42] Amat A.M.; Di San Filippo P.; Rinaldi A.; Sanjust E.; Satt G.; Viola A. (1986). Acque di vegetazione dell'industria olearia: Materia prima o rifiuto inquinante? *Riv. Merceol.*, 25 (3), 183-199
- [43] Hamdi M. (1991). Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 36 (2), 173-178
- [44] Hamdi M.; Bou Hamed H.; Ellouz R. (1991). Optimization of the fermentation of olive mill waste-waters by *Aspergillus niger*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36 (2), 285-288
- [45] Hamdi M.; Khadir A.; Garcia J.L. (1991). The use of *Aspergillus niger* for the bioconversion of olive mill wastewaters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 34 (6), 828-831
- [46] Hamdi M.; Garcia J.L. (1993). Anaerobic digestion of olive mill wastewaters after detoxification by prior culture of *Aspergillus niger*. *Process Biochem.*, 28 (3), 155-159
- [47] Gharsallah N.; Labat M.; Aloui F.; Sayadi S. (1998). The effect of *Phanerochaete chrysosporium* pretreatment of olive mill waste waters on anaerobic digestion. Proc. 4th Int. Symp. of the Int. Soc. for Environ. Biotechnol., Belfast, UK, 20-25 June 1998. *Resour. Conserv. and Recycl.*, 27 (1-2), 187-192
- [48] Borja-Padilla R.; Alba-Mendoza J.; Garrido-Hoyos S.E.; Martínez L., García-Pareja M.P.; Incerti C.; Ramos Cormenzana A. (1995). Comparative study of anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMW) and OMW previously fermented with *Aspergillus terreus*. *Bioprocess Eng.*, 13 (6), 317-322.
- [49] Borja-Padilla R.; Alba-Mendoza J.; Garrido-Hoyos S.E.; Martínez L.; García-Pareja M.P.; Monteoliva-Sánchez M.; Ramos-Cormenzana A. (1995). Effect of aerobic pretreatment with *Aspergillus terreus* on the anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 22 (2), 233-246
- [50] Zouari N.; Ellouz R. (1996). Microbial consortia for the aerobic degradation of aromatic compounds of olive oil mill effluent. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 16, 153-162
- [51] Borja R.; Martín A.; Alonso V.; García I.; Banks C.J. (1995). Influence of different aerobic pretreatments on the kinetics of anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Wat. Res.*, 29 (2), 489-495
- [52] Dhouib A.; Ellouz M.; Aloui F.; Sayadi S. (2006). Effect of bioaugmentation of activated sludge with white-rot fungi on olive mill wastewater detoxification. *Lett. Appl. Microbiol.*, 42, 405-411
- [53] Srilatha H.R.; Nand K.; Babu K.S.; Madhukara K. (1995). Fungal pretreatment of orange processing wastes by solid-state fermentation for improved production of methane. *Process Biochem.*, 30, 327-331
- [54] Jiménez A.M.; Borja R.; Martín A.; Raposo F. (2006). Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with *Penicillium decumbens*. *Journal of Environmental Management*, 80, 303-310

- [55] Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). Olive Processing Waste Management. Literature Review and Patent Survey. Volume 5, 2nd Edition, Elsevier Ltd, UK
- [56] Sun Y.; Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technol.*, 83, 1–11
- [57] Chandra R.P.; Bura R.; Mabee W.E. (2007). Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? *Adv Biochem Engin/Biotechnol*, 108, 67-93
- [58] Taherzadeh M.J.; Karimi K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*, 2, 472–499
- [59] Wyman C.E. (1996). Handbook on bioethanol: production and utilization. Taylor & Francis; Washington DC, USA
- [60] Jones J.; Semrau K. (1984). Wood hydrolysis for ethanol production previous experience and the economics of selected processes. *Biomass.*, 5, 109–135
- [61] Yang B.; Wyman C.E. (2004). Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose. *Biotechnol. Bioeng.*, 86, 88–95
- [62] Sun Y.; Cheng J. (2005). Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, 96 (14), 1599–1606
- [63] Emmel A.; Mathias A.L.; Wypych F.; Ramos L.P. (2003). Fractionation of Eucalyptus grandis chips by dilute acid- catalysed steam explosion. *Bioresource Technol.*, 86, 105–115
- [64] Xiao W.P.; Clarkson W.W. (1997). Acid solubilization of lignin and bioconversion of treated newsprint to methane. *Biodegradation*, 8, 61–66.
- [65] Chen Y.G.; Jiang S.; Yuan H.Y.; Zhou Q.; Gu G.W. (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research*, 41, 683–689
- [66] Azzam AM. (1987). Saccharification of bagasse cellulose pretreated with ZnCl₂ and HCl. *Biomass Bioenergy*, 12, 71–77
- [67] Taherzadeh M.J.; Karimi K. (2007). Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*, 2, 707–738
- [68] Carrillo F.; Lis M.J.; Colom X.; Lopez-Mesasa M.; Valldeperas J. (2005). Effect of alcali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat straw; Kinetic study. *Process Biochemistry*, 40, 3360-3364
- [69] Kaar W.E.; Holtzaple M.T. (2000). Using lime pretreatment to facilitate the enzymatic hydrolysis of corn stover. *Biomass Bioenergy*, 18, 189-199
- [70] Chang V.S.; Holtzaple M.T. (2000). Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Appl Biochem Biotechnol*, 84/86, 5-37
- [71] Kim T.H.; Kim J.S.; Sunwoo C.; Lee Y.Y. (2003). Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. *Bioresource Technology*, 90, 39-47
- [72] Abdi N.; Hamadache F.; Belhocine D. et al. (2000). Enzymatic saccharification of solid residue of olive mill in a batch reactor. *Biochem. Eng. J.*, 6, 77-183.
- [73] Chang V.S.; Nagwani M.; Kim C.H.; Kim C.; Holtzaple M.T. (2001). Oxidative lime pretreatment of high-lignin biomass- poplar wood and newspaper. *Appl Biochem Biotechnol*, 94, 1-28
- [74] Fan L.T.; Lee Y.; Gharpuray M.M. (1982). The nature of lignocellulosics and their pretreatments for enzymatic hydrolysis. *Adv Biochem Eng.*, 23, 157-187

- [75] Beccari M.; Majone M.; Papini M.P.; Torrisi L. (2001). Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of Ca(OH)₂ and bentonite without intermediate solid/liquid separation. *Water Science Technology*, 43, 275–282
- [76] Beccari M.; Majone M.; Riccardi C.; Savarese F.; Torrisi L. (1999). Integrated treatment of olive oil mill effluents: Effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. Proceedings of 4th International Symp. on Waste Management Problems in Agro-Industries, Istanbul, Turkey, 23–25 Sep. 1998. *Water Sci. Technology*, 40 (1), 347–355
- [77] Beccari M.; Majone M.; Carucci G.; Lanz A.M.; Petrangeli P.M. (2002). Removal of molecular weight fractions of COD and phenolic compounds in an integrated treatment of olive oil mill effluent. *Biodegradation*, 13 (6), 401–410
- [78] Tanaka S.; Kobayashi T.; Kamiyama K.; Bildan M. (1997). Effects of thermochemical pretreatment on the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science Technology*, 35, 209–215
- [79] Tanaka S.; Kamiyama K. (2002). Thermochemical pretreatment in the anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Science Technology*, 46, 173–179
- [80] Lin J.G.; Ma Y.S.; Chao A.C.; Huang C.L. (1999). BMP test on chemically pretreated sludge. *Bioresource Technology*, 68, 187–192
- [81] Heo N.H.; Park S.C.; Lee J.S.; Kang H. (2003). Solubilization of waste activated sludge by alkaline pretreatment and biochemical methane potential (BMP) tests for anaerobic co-digestion of municipal organic waste. *Water Science Technology*, 48, 211–219
- [82] Ghosh S.; Henry M.P.; Sajjad A.; Mensinger M.C.; Arora J.L. (2000). Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Science Technology*, 41, 101–110
- [83] Xu Z.; Wang Q.; Jiang Z.; Yang X.X.; Ji Y. (2007). Enzymatic hydrolysis of pretreated soybean straw. *Biomass Bioenerg*, 31, 162–167
- [84] Glaze W.H.; Kang J.W., Chapin D.H. (1987) The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9, 335-352
- [85] Stasinakis A.S. (2008). Use of selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. *Global Nest Journal*, 10 (3), 376-385
- [86] Dorfman L.M.; Adams G.E. (1973). Reactivity of the Hydroxyl Radical. National Bureau of Standards, Report No. NSRDS-NBS-46, 1973
- [87] Cañizares P.; Paz R.; Saez C.; Rodrigo M.A. (2009). Costs of the electrochemical oxidation of wastewater: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 90, 410-420
- [88] Hoigne J. (1998). Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5 Part C, Quality and Treatment of Drinking Water* (edited by J.Hrubec) Springer-Verlag, Berlin
- [89] Alaton I.A.; Balcioglu I.A.; Bahnemann D.W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36, 1143-1154
- [90] Vidal P.F.; Molinier J. (1988). Ozonolysis of Lignin – Improvement of *in vitro* digestibility of poplar sawdust. *Biomass*, 16, 1–17

- [91] Weemaes M.; Grootaerd H.; Simoens F.; Verstraete W. (2000). Anaerobic digestion of ozonized biosolids. *Water Research*, 34, 2330–2336
- [92] Goel R.; Tokutomi T.; Yasui H. (2003). Anaerobic digestion of excess activated sludge with ozone pretreatment. *Water Science Technology*, 47, 207–214
- [93] Goel R.; Tokutomi T.; Yasui H.; Noike T. (2003). Optimal process configuration for anaerobic digestion with ozonation. *Water Science Technology*, 48, 85–96
- [94] Benitez F.J.; Beltran-Heredia J.; Torregrosa J.; Acero J.L. (1997). Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment. *Bioprocess Engineering*, 17, 169–175
- [95] Wang Y.T. (1992). Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds. *Wat. Environ. Res.*, 64 (3), 268–273
- [96] Andreozzi R.; Longo G.; Majone M.; Modesti G. (1998). Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): Study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water Research*, 32 (8), 2357–2364
- [97] Neely W.C. (1984). Factors affecting the pretreatment of biomass with gaseous ozone. *Biotechnol. Bioeng.*, 26, 59–65
- [98] Techcommentary (1996). Advanced Oxidation Processes for Treatment of Industrial Wastewater. An EPRI Community Environmental Center Publication
- [99] Peyton G.R.; Glaze W.H. (1982). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. I. General principles and oxidation of tetrachloroethylene. *Environmental Science Technology*, 16, 448–453
- [100] Gottschalk C.; Libra J.A.; Saupe A. (2000). Ozonation of Water and Waste Water. Wiley-VCH
- [101] Prado J.; Esplugas S. (1999). Comparison of Different AOPs involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone Science and Engineering*, 21 (1), 39–52
- [102] Benitez F.J.; Beltran Heredia A.J.; Acero J.L.; Gonzalez, T. (1995). Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compound present in olive oil wastewaters. II. Photochemical oxidation and combined ozone-UV oxidation. *Toxicol. Environ. Chem.*, 47 (3/4), 141–153
- [103] Benitez F.J.; Beltran-Heredia A.J.; Acero J.L.; Pinilla M.L. (1997). Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids major pollutants in agro industrial wastewaters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70 (3), 253–260
- [104] Zhou H.; Smith D.W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247–264
- [105] Sundara R. (1998). Hot Peroxide Bleaching- Temperature control is vital to maximization of the peroxide bleaching process. *Canadian Chemical News*, 50 (1), 15–17
- [106] Brooks R.E.; Moore S.B. (2000). Alkaline hydrogen peroxide bleaching of cellulose. *Cellulose*, 7, 263–286
- [107] Saha B.C.; Cotta M.A. (2006). Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. *Biotechnol. Progr.*, 22, 449–453
- [108] Saha B.C.; Cotta M.A. (2007). Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol. *Enzyme Microb. Tech.*, 41, 528–532

- [109] Mishima D.; Tateda M.; Ike M.; Fujita M. (2006). Comparative study on chemical pretreatments to accelerate enzymatic hydrolysis of aquatic macrophyte biomass used in water purification processes. *Bioresource Technol.*, 97, 2166–2172
- [110] Gould J. M. (1984) Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioengin.*, 26, 46–52
- [111] Gould J. M. (1985). Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotechnology Bioengin.*, 27, 225–231
- [112] Springer E. L. (1990). Delignification of aspen wood using hydrogen peroxide and peroxymonosulfate. *Tappi J.*, 73, 175–178
- [113] Fang J.M.; Sun R. C.; Tomkinson J. (2000). Isolation and characterization of hemicelluloses and cellulose from rye straw by alkaline peroxide extraction. *Cellulose*, 7, 87–107
- [114] Gellerstedt G.; Agnemo R. (1980). *Acta Chern. Scand.*, B34, 275 citato in Gould J. M. (1984). Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioengin.*, 26, 46–52
- [115] Pan G. X.; Bolton J. L.; Leary G. J. (1998). Determination of ferulic and *p*-coumaric acids in wheat straw and the amounts released by mild acid and alkaline peroxide treatment. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 5283–5288
- [116] Doner L. M.; Hicks K. (1997). Isolation of hemicellulose from corn fibre by alkaline hydrogen peroxide extraction. *Cereal Chem.*, 74, 176–181
- [117] Buxton G.V.; Greenstock W.; Helman P.; Ross A.B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-886
- [118] Sauer T.P.; Casaril L.; Bertoldi Oberziner A.L.; Jorge Jose H.; Peralta Muniz Moreira R. (2006). Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38-Elimination and degradation kinetics. *J. Haz. Mat.*, B135, 274-279
- [119] Gogate P.R.; Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551
- [120] Daneshvar N.; Aber S.; Hosseinzadeh F. (2008) Study of C.I. acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global NEST Journal*, 10, 16-23
- [121] Rezaee A.; Ghaneian M.T.; Hashemian S.J.; Moussavi G.; Khavanin A.; Ghanizadeh G. (2008). Decolorization of reactive blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ process. *J. Appl. Sci.*, 8, 1108-1122
- [122] Benitez F.J.; Beltran-Heredia A.J.; Acero J.L. (1996). Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compounds in olive mill wastewaters. III. Combined UV radiation-hydrogen peroxide oxidation. *Toxicol. Environ. Chem.*, 56, 199-210
- [123] Benitez F.J.; Beltran-Heredia A.J.; Gonzalez T.; Real F. (1998). Kinetics of the elimination of vanillin by UV radiation catalyzed with hydrogen peroxide. *Fresen. Environ. Bull.*, 7, 726-733
- [124] Ugurlu M.; Kula I. (2007). Decolourization and removal of some organic compounds from olive mill wastewater by advanced oxidation processes and lime treatment. *Environ. Sci. Poll. Res.*, 14, 319-325
- [125] Dincer A.R.; Karakaya N.; Gunes E.; Gunes Y. (2008). Removal of COD from oil recovery industry wastewater by the advanced oxidation processes (AOP) based on H₂O₂. *Global NEST Journal*, 10, 31-38

- [126] Niaounakis M.; Halvadakis C.P. (2006). Olive processing waste management – Literature review and patent survey, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam
- [127] Fung P.C.; Huang Q.; Tsui S.M.; Poon C.S. (1999). Treatability study of organic and colour removal in desizing/dyeing wastewater by UV/US system combined with hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, 40, 153-160
- [128] Fung P.C.; Poon C.S.; Chu C.W.; Tsui S.M. (2001). Degradation kinetics of reactive dye by UV/H₂O₂/US process under continuous mode operation. *Water Science Technology*, 44, 67-72
- [129] Behnajady M.A.; Modirshahla N.; Shokri M.; Vahid B. (2008). Investigation of the effect of ultrasonic waves on the enhancement of efficiency of direct photolysis and photooxidation processes on the removal of a model contaminant from textile industry. *Global NEST Journal*, 10, 8-15
- [130] Applebury T. (1999). Personal Communication. Chief Technical Officer, Applied Process Technologies, Pleasant Hill, California
- [131] Horst M. (1982). Removal of the Residual Ozone in the Air after the Application of Ozone. Ozone Manual for Water and Wastewater Treatments, John Wiley & Sons, New York
- [132] White G. C. (1999). Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons Inc., New York
- [133] Khamaruddin P.F.; Bustam M. A.; Omar A. A. (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE, 12, (12-17)
- [134] Burbano A. A.; Dionysiou D. D.; Suidan, M. T. (2008). Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*, 42 (12), 3225-3239
- [135] Ramirez J. H.; Duarte F. M.; Martins F. G.; Costa C. A.; Madeira L. M. (2009). Modelling of the synthetic dye orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2-3), 394-404
- [136] Neyens E.; Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, B98, 33-58
- [137] Kavitha V.; Palanivelu K. (2005). Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39 (13), 3062-3072
- [138] Guedes A. M. F. M.; Madeira L. M. P.; Boaventura R. A. R.; Costa C. A. V. (2003). Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research*, 37 (13), 3061-3069
- [139] Lucas M. S.; Peres J. A. (2009). Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1253-1259
- [140] Wu Y.; Zhou S.; Qin F.; Zheng K.; Ye X. (2010). Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 533-539
- [141] Emami F.; Tehrani-Bagha A. R.; Gharanjig K.; Menger F. M. (2010). Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination*, 257(1-3), 124-128
- [142] Sun S.; Li C.; Sun J.; Shi S.; Fan M.; Zhou Q. (2009). Decolorization of an azo dye orange II in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1052-1057.

- [143] Nesheiwat F.K.; Swanson A.G. (2000). Clean contaminated sites using Fenton's reagent. *Chem.Eng. Prog.*, 96 (4), 61-66
- [144] Solvay Chemicals. (2009). Hydrogen peroxide (20% =< conc. < 35%) safety data sheet. Citato in Khamaruddin P.F.; Bustam M. A.; Omar A. A. (2011). Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE vol.12, pp.12-17
- [145] Gulkaya İ.; Surucu G. A.; Dilek F. B. (2006). Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 763-769
- [146] Bautista P.; Mohedano A. F.; Gilarranz M. A.; Casas J. A.; Rodriguez J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2), 128-134
- [147] Tamimi M.; Qourzal S.; Barka N.; Assabbane A.; Ait-Ichou Y. (2008). Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, 61(1), 103-108
- [148] Gallard H.; De Laat J.; Legube B. (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par FeIIyH₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New J.Chem.*, 263. Citato in Gogate P.R.; Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, 8, 501-551
- [149] Pignatello J.J. (1992). Dark and photo-assisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ.Sci.Technol.*, 26,944-951
- [150] Tekin H.; Bilkay O.; Ataberk S. S.; Balta T. H.; Ceribasi I. H.; Sanin F. D., et al. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), 258-265
- [151] Bigda R.J. (1995). Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem.Eng. Prog.*, 91 (12), 62-66
- [152] Lin S.H.; Lo C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31, 2050-2056
- [153] Kwon B.G.; Lee D.S.; Kang N.; Yoon J. (1999). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Res.*, 33, 2110-2118
- [154] Homem V.; Alves A.; Santos L. (2010). Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the Total Environment*, 408 (24), 6272-6280
- [155] Benitez F.J.; Acero J.L.; Real F.J.; Rubio F.J.; Leal A.I. (2001). The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35 (5), 1338-1343
- [156] Lin S.H.; Lin C.M.; Leu H.G. (1999). Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Water Research*, 33 (7), 1735-1741
- [157] Kang Y.W.; Hwang K.-Y. (2000). Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34, 2786-2790
- [158] Rivas F.J.; Beltran F.J.; Frades J.; Buzeda P. (2001). Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35, 387-396
- [159] Lin S.H.; Peng C.F. (1995). Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. *J. Environ.Sci.Health, A* 30, 89-101

- [160] Pignatello J.J.; Oliveros E.; Mackay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 36, 1-84
- [161] Moraes J.E.F.; Quina F.H.; Nascimento C.A.O.; Silva D.N.; Chiavone-Filho O. (2004). Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1183-1187
- [162] Torrades F.; Garcia-Montano J.; Garcia-Hortal J.A.; Domenech X.; Peral J. (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Sol. Energy*, 77, 573-581
- [163] Malato S.; Blanco J.; Maldonado M.I.; Oller I.; Gernjak W.; Perz-Estrada L. (2007). Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: main results of a demonstration plant. *J. Hazard. Mater.*, 146, 440-446
- [164] Ferreira F.; Carvalho L.; Pereira R.; Antunes S.C.; Marques S.M.; Goncalves F.; Duarte A.C.; Rocha-Santos T.A.P.; Freitas A.C. (2008). Biological and photo-Fenton treatment of olive mill wastewater. *Global NEST Journal*, 10 (3), 419-425
- [165] El-Gohary F.A.; Badawy M.I.; El-Khateeb M.A.; El-Kalliny A.S. (2009). Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *Journal of Hazardous*, 162 (2-3), 1536-1541
- [166] Mosteo R.; Sarasa J.; Ormad M.P.; Ovelheiro J.L. (2008). Sequential solar photo-Fenton biological system for the treatment of winery wastewater. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 7333-7338
- [167] Petruzzelli D.; Boghetich G.; Petrella M.; Dell'Erba A.; L'Abbate P.; Sanarica S.; Miraglia M. (2007). Pre-treatment of industrial landfill leachate by Fenton's oxidation. *Global NEST Journal*, 9, 51-56
- [168] Potter F. J.; Roth J. A. (1993). Oxidation of Chlorinated Phenols using Fenton's Reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2), 151-170
- [169] Mohanty N. R.; Wei I. W. (1993). Oxidation of 2,4-DNT using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and their Practical Applications. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (2), 171-183

Descrizione delle sperimentazioni

5.1 Introduzione

Le sperimentazioni condotte nel triennio del Dottorato di ricerca sono state finalizzate alla messa a punto di un processo di ossidazione chimica in grado di migliorare la biodegradabilità anaerobica di alcune delle biomasse agro-industriali più diffuse a livello regionale e nazionale, fino a renderle adatte per un successivo trattamento anaerobico. Le indagini sono state mirate, inoltre, all'individuazione delle condizioni operative con cui è possibile ottimizzare le rese di produzione di biogas ottenibili da tale tipologia di matrici mediante trattamenti di digestione anaerobica.

La sperimentazione, quindi, è stata svolta in due fasi successive: una prima, in cui è stato sviluppato un processo di pre-trattamento delle biomasse, ed una seconda, rivolta allo studio delle rese di produzione di biogas e metano ottenibili delle matrici tal quali e pre-trattate.

Nello specifico, l'attenzione è stata rivolta, sui residui provenienti dall'attività molitoria e sui reflui caseari, essendo queste alcune delle maggiori e più produttive filiere agro-alimentari presenti sul territorio nazionale. In effetti, i reflui oleari rappresentano e hanno rappresentato nel tempo, scarti di difficile gestione ambientale, in quanto fortemente inquinanti sia a causa dell'elevato carico organico che delle concentrazioni elevate di polifenoli che caratterizzano tali matrici. I polifenoli, infatti, se da un lato richiamano l'interesse per scopi terapeutici, in quanto potenti antiossidanti efficaci nella neutralizzazione dei radicali liberi, dall'altro sono oggetto di difficoltà nel momento in cui si vogliono avviare tali reflui a trattamenti biologici, legati, cioè, all'attività batterica, che risulta inibita dalla presenza di tali composti. I reflui caseari, invece, pur risultando ottime matrici da avviare a digestione anaerobica, sono caratterizzati dalla presenza di elevate concentrazioni di proteine e grassi che possono determinare un rallentamento per il trattamento stesso.

Inoltre, per testare il processo su miscele di diverse matrici, sono stati impiegati anche reflui zootecnici e digestato di refluo bovino.

5.2 Fase I: Il pre-trattamento delle matrici

5.2.1 Materiali e metodi

Le indagini sperimentali sono state condotte su acque di vegetazione e sanse prelevate, rispettivamente, da un frantoio con ciclo di lavorazione a tre fasi e da uno con ciclo a due fasi, situati nella provincia di Cosenza. Per quanto riguarda i reflui caseari, l'attenzione è stata rivolta al siero di latte, adoperando campioni prelevati da una piccola azienda casearia presente sul territorio calabrese. Il liquame bovino utilizzato proviene da un'azienda zootecnica del cosentino, mentre il digestato è stato prelevato da due diversi impianti a servizio di aziende zootecniche situati nei comuni di Montalto Uffugo (digestore ad una fase) e di Rizziconi (digestore a due fasi). Tutti i campioni sono stati caratterizzati, e conservati alla temperatura di 4°C in contenitori chiusi di PEAD.

Per la conduzioni dei test di ossidazione sono stati impiegati perossido di idrogeno al 35% (m/v) fornito dal Laboratorio Chimico Farmaceutico A.Sella (VI) ed al 40% (m/v) fornito dalla Carlo Erba Reagenti, ed ipoclorito di sodio in soluzione commerciale al 13% (m/v). Per la correzione del pH è stato utilizzato idrossido di sodio fornito dalla Carlo Erba Reagenti, e, in alcuni prove, calce industriale reperibile in commercio.

Nel corso delle sperimentazioni, la determinazione dei parametri chimico-fisici è stata condotta secondo le metodiche analitiche suggerite dagli Standard Methods (1998) [1]. In particolare la misura di pH, temperatura e conducibilità è stata condotta mediante sonde multiparametriche, la determinazione del COD per titolazione volumetrica, le forme dell'azoto ammoniacale, proteico ed organico totale secondo le procedure Kjeldhal, gli acidi volatili per titolazione volumetrica su campioni distillati, il fosforo reattivo per analisi colorimetrica ed i polifenoli secondo il metodo Folin&Ciocalteau (1927) [2].

Per la conduzione dei test di ossidazione, il calcolo dei volumi di campione V_C (acqua di vegetazione e siero) e di reagente V_R (H_2O_2 e $NaOCl$) da impiegare in funzione del rapporto R tra concentrazione di reagente e COD del campione, stabilito per ciascun prova, è stato condotto secondo il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} V_C + V_R = V_{TOT} \\ C_R V_R = R C_C V_C \end{cases} \quad (5.1)$$

in cui C_R e C_C rappresentano le concentrazioni rispettivamente del reagente e del campione.

La sansa, essendo molto densa, è stata diluita con acqua di rubinetto, in rapporto 1:2, al fine di omogeneizzare il campione e favorire la miscelazione con il reagente, il cui volume, da aggiungere ad ogni campione, in funzione del rapporto R, è stato calcolato impiegando la seguente formula:

$$V_R = \frac{R C_C M_C}{C_R} \quad (5.2)$$

dove C_C rappresenta il COD per unità di massa e M_C la quantità di sansa utilizzata.

5.2.2 Pre-trattamento di ossidazione dei residui oleari

I processi di ossidazione chimica trovano impiego nel trattamento di reflui in cui risulta difficile la depurazione tramite processi biologici, poiché caratterizzati da elevati carichi organici e contenenti le più svariate tipologie di composti non biodegradabili e tossici, quali fenoli, formaldeide, pesticidi e additivi plastici,.

Tra i diversi agenti ossidanti disponibili, trova ampio impiego il perossido di idrogeno per le sue caratteristiche di facile reperibilità, per il suo costo contenuto e la limitata pericolosità e tossicità. Il suo utilizzo, però, è normalmente coadiuvato da alcuni catalizzatori metallici, in grado di promuovere, in opportune condizioni, la formazione di radicali ossidrilici responsabili dell'ossidazione dei composti organici.

Nel presente lavoro sperimentale è stato messo a punto un processo di pre-trattamento, finalizzato al miglioramento delle condizioni di degradabilità anaerobica del refluo, mediante il solo impiego di perossido di idrogeno. La scelta di operare senza l'aggiunta di composti ad azione catalitica è stata suggerita dalla volontà, ai fini del successivo trattamento mediante processi anaerobici delle biomasse indagate, di rimuovere il solo contenuto di polifenoli, nel caso dei reflui oleari, senza il manifestarsi di una sostanziale rimozione del carico organico, ottenibile al contrario in presenza di specie in grado di accentuare l'azione ossidativa del perossido. D'altro canto, l'assenza di una qualsiasi tipologia di catalizzatore, consentirebbe di ridurre i costi del pre-trattamento e di ovviare alla necessità di un successivo recupero degli ioni metallici, siano essi presenti in condizioni omogenee o eterogenee.

Il processo è stato studiato sotto diverse condizioni operative, variando il pH, la temperatura, i dosaggi di perossido d'idrogeno, e su diversi reflui, quali sansa, acque di vegetazione, siero, e miscele di reflui: sansa e siero, sansa, siero e refluo bovino o digestato, sansa e digestato.

In particolare, poiché il pH e la temperatura influenzano considerevolmente la dinamica del processo di ossidazione, è fondamentale riuscire ad individuare le condizioni ottimali del trattamento stesso al variare di tali parametri. In tal senso, sono stati seguiti due filoni di

ricerca, l'uno finalizzato all'applicazione del trattamento in condizioni acide e l'altro in condizioni basiche, entrambi studiati al variare del rapporto H_2O_2/COD .

5.2.2.1 Prove di ossidazione condotte in ambiente acido sui reflui oleari

In un primo set di prove, il trattamento con perossido di idrogeno è stato applicato mantenendo il pH proprio dei campioni pari acirca 5. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente, testando diversi dosaggi di perossido. In particolare i test sono stati condotti su campioni di acqua di vegetazione e sansa, adoperando sette rapporti H_2O_2/COD da 0.1 a 2 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$. Per il trattamento delle acque di vegetazione è stato usato perossido di idrogeno al 40%, mentre per le sanse si è utilizzato il perossido a concentrazione di 350 $g_{H_2O_2}/l$. I quantitativi calcolati per ciascun rapporto sono riportati nella tabella 5.1.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>				
R [$g_{H_2O_2}/g_{COD}$]	T [°C]	pH	AV [ml]	H_2O_2 40% m/v [ml]	Sansa [g]	H_2O_2 35% m/v [ml]	H_2O [ml]
0.1			97	3	50.28	4	46
0.25			93	7	50.17	10	40
0.5			87	13	50.04	20	30
0.75	20	5	82	18	50.63	30	20
1			78	22	50.49	40	10
1.5			70	30	50.49	61	-
2			63	37	50.20	81	-

Tabella 5.1– Volumi di AV, sansa, H_2O_2 e H_2O calcolati al variare del rapporto

I campioni, del volume totale di 100 ml (o grammi), costituiti dal refluo da trattare (diluato e non) e dalle quantità di perossido d'idrogeno, aggiunto secondo le quantità calcolate (Tab.5.1), sono stati messi in beaker di vetro (Fig. 5.1) e posti su agitatori magnetici (Fig.5.2), in modo da garantire una completa e costante miscelazione, per un tempo stabilito pari a 180 minuti.



Figura 5. 1: Immissione del volume di H_2O_2 su un campione di sansa

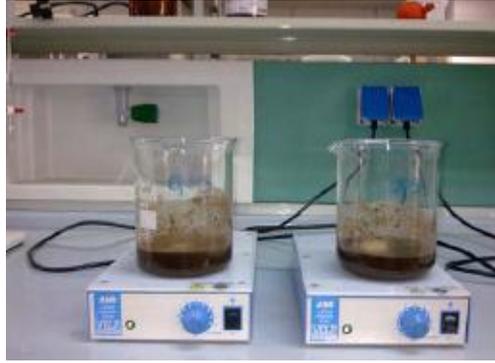


Figura 5. 2: Campione di sansa in fase di agitazione durante la prova di ossidazione

Sui campioni così trattati si è proceduto all'analisi dei polifenoli e del COD, secondo le metodiche già riportate, al fine di stimarne l'abbattimento in seguito ad ossidazione.

5.2.2.2 Prove di ossidazione condotte in ambiente basico sui reflui oleari

Il secondo set di indagini sperimentali è stato finalizzato a valutare l'efficacia del metodo in ambiente basico, testando diversi valori di pH, del rapporto H_2O_2/COD , della temperatura di processo e prevedendo un tempo di reazione pari a 180 minuti.

In prima analisi, il processo è stato applicato su campioni di sansa, mantenendo la temperatura ambiente e testando dei dosaggi da 0.05 a 2 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ e del pH da 7 a 12 (prove I-B). Successivamente, per analizzare le cinetiche ed i meccanismi di reazione associate al processo di ossidazione della sansa, sono state condotte una serie di prove, nel corso delle quali si è proceduto al monitoraggio dell'evoluzione temporale del processo, operando prelievi ad istanti di 15 minuti per l'intera durata della prova. Nello specifico, tale set di prove è stato eseguito testando valori di pH compresi tra 7 e 9, dosaggi di perossido tra 0.05 e 0.25 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ e temperature tra 20 e 60°C (prove II-B).

Ulteriori indagini sono state condotte sulle acque di vegetazione a temperatura ambiente e a 40°C, variando le condizioni di pH in un range compreso tra 9 e 11, ed utilizzando rapporti H_2O_2/COD da 0.025 a 1 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ (set di prove III-B). Successivamente, ulteriori prove (prove IV-B) sono state condotte sulle acque di vegetazione al fine di valutare la possibilità di correggere il pH dei campioni con reagenti a basso costo, in modo da limitare l'utilizzo di reattivi di laboratorio e conseguentemente i costi del processo. In particolare, le prove sono state eseguite a temperatura ambiente con due diversi rapporti di perossido pari a 0.1 e 0.25 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ ed utilizzando sia calce industriale che idrossido di sodio per settare il pH a valori prossimi a 11.

- Prove I-B. Analisi dell'efficienza del processo sulle sanse

I primi test sono stati condotti al fine di valutare l'efficacia del trattamento in condizioni di temperatura ambiente, al variare del pH e del dosaggio di perossido. Le prove sono state condotte su sanse preventivamente diluite con acqua potabile (1:2), per garantire una migliore miscelazione ed omogeneità del campione nel corso del trattamento. La variazione del pH, tra 7 e 12, è stata ottenuta aggiungendo ai campioni una soluzione di NaOH 10N fino al raggiungimento del valore desiderato; i dosaggi di H₂O₂, come già visto in precedenza, sono stati calcolati in funzione del COD iniziale (Tab. 5.2). I campioni, in quantità totali pari a 100 g, sono stati posti in beaker di vetro e continuamente mescolati mediante agitatori magnetici. Durante la prova, ad intervalli di 30 minuti, è stata effettuata la lettura del pH per valutare se fosse necessario aggiungere altro idrossido per mantenere quanto più costante il valore di tale parametro.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>		
R [g _{H2O2} /g _{COD}]	T [°C]	pH	S [g]	H₂O [ml]	H₂O₂ (35% m/w) [ml]
0.005			50	49.8	0.2
0.01			50	49.6	0.4
0.025			50	49.1	0.9
0.05			50	48.2	1.8
0.1			50	46.5	3.5
0.25	20	7-12	50	41.1	8.9
0.5			50	32.3	17.7
0.75			50	23.4	26.6
1			50	14.6	35.4
1.5			50	0	53.2
2			50	0	70.9

Tabella 5. 2: Volumi di sansa, H₂O e H₂O₂ impiegati per la prova di ossidazione

I campioni sono stati mantenuti in agitazione per 3 ore, trascorse le quali sono state effettuate le analisi per la determinazione dei polifenoli, del COD e degli acidi volatili.

- Prove II-B. Analisi delle cinetiche e dei meccanismi di reazione sulle sanse

Per poter studiare le cinetiche di rimozione dei polifenoli sono state condotte indagini sperimentali variando, contestualmente, non solo il pH ed il dosaggio di perossido, ma anche la temperatura per un totale di 27 prove. In particolare, sono stati scelti i pH 7, 8 e 9, le temperature 25°C, 40°C e 60°C ed i rapporti R 0.05, 0.1, 0.25 g_{H2O2}/g_{COD}. Le sperimentazioni sono state condotte su campioni, del quantitativo complessivo di 350 g, costituiti da una

quantità fissa di sansa (150gr) diluita con acqua di rubinetto, cui sono state aggiunte i quantitativi di H_2O_2 necessari per ottenere il rapporto R prefissato (Tab.5.3).

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>		
R [g H_2O_2 /g CO_2]	T [°C]	pH	S [g]	H₂O [ml]	H₂O₂ (40% m/w) [ml]
0.05			150	194,68	5,32
0.1	20 - 60	7-9	150	189,37	10,63
0.25			150	173,42	26,58

Tabella 5. 3: Volumi di sansa, H_2O e H_2O_2 impiegati per la conduzione delle analisi cinetiche

Poiché il pH della sansa è acido, prima di ogni prova è stato necessario modificare il valore di tale parametro, mediante l'aggiunta di NaOH (10N), in modo da creare le condizioni desiderate. A seguito di ciò, il campione, prima dell'aggiunta del reattivo, è stato riscaldato fino al raggiungimento della temperatura fissata. Ogni prova è stata condotta a pressione atmosferica, miscelando continuamente il campione per una durata totale di tre ore. I test sono stati condotti in palloni a tre colli in vetro pirex del volume di 1L, termostatati ed equipaggiati con canne refrigeranti ad acqua ed agitatori meccanici (Fig.5.3).



Figura 5. 3: Pallone a tre colli in vetro pirex in cui sono state condotte le analisi cinetiche

A partire dall'istante in cui è stato immesso l'ossidante, sono stati prelevati campioni ogni 15 minuti, per una durata totale di 180 minuti. Durante il processo di ossidazione si sono costantemente tenute sotto controllo le condizioni di pH e temperatura stabilite.



Figura 5. 4: Prelievo dei campioni dal pallone ad intervalli di 15 minuti

Ciascun campione prelevato è stato sottoposto alla determinazione del perossido residuo e dei polifenoli, al fine di individuare una correlazione tra questi due fattori e stimare le cinetiche di abbattimento dei polifenoli stessi, ed alla determinazione del COD e degli acidi volatili.

- Prove III-B. Analisi dell'efficienza del processo sulle AV

Il trattamento sulle acque di vegetazione è stato testato variando i dosaggi di perossido d'idrogeno da 0.025 g_{H2O2}/g_{COD} a 1 g_{H2O2}/g_{COD}, il pH da 9 a 11, e la temperatura tra 20°C e 40°C (Tab.5.4). Analogamente a quanto visto per le sanse, le prove sono state condotte su un volume complessivo di campioni di 100 ml, utilizzando NaOH per la correzione del pH. Nel corso dei test, i campioni sono stati mescolati e mantenuti alla temperatura settata mediante piastre termostate dotate di agitatori magnetici. Al termine delle 3 ore, sui campioni trattati, sono state eseguite le analisi per la determinazione del COD, dei polifenoli e degli acidi volatili.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>	
R [g _{H2O2} /g _{COD}]	T [°C]	pH	AV [g]	H₂O₂ (40% m/w) [ml]
0.025			50	0.9
0.05			50	1.8
0.1			50	3.5
0.25	20-40	9-11	50	8.9
0.5			50	17.7
0.75			50	26.6
1			50	35.4

Tabella 5. 4: Volumi di AV e H₂O₂ impiegati per la prova di ossidazione

- Prove IV-B. Impiego della calce per correggere il pH

Allo scopo di valutare la possibilità di ricorrere a reattivi a basso costo per la correzione del pH, sono state condotte sulle AV alcune prove testando l'utilizzo della calce industriale in sostituzione dell'idrossido di sodio. Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente, per valori di pH pari a circa 11 e con rapporti H₂O₂/COD di 0.1 e 0.25 g_{H2O2}/g_{COD}. Per ciascun rapporto sono stati preparati due diversi campioni, a cui, dopo aver aggiunto le quantità calcolate di perossido d'idrogeno al 35%, è stato aggiunto, per innalzare il pH, rispettivamente calce o idrossido di sodio 10N. Le quantità impiegate sono riportate nella tabella 5.5.

<i>Condizioni operative</i>				<i>Quantitativi impiegati</i>			
R [g _{H2O2} /g _{COD}]	T [°C]	pH	AV [ml]	H₂O₂ 40% m/v [ml]	NaOH 10N [ml]	Calce [g]	
0.1	20	~11	97	3	2.0	-	
			97	3	-	1.75	
0.25	20	~11	93	7	2.8	-	
			93	7	-	2.89	

Tabella 5. 5: Volumi di AV, H₂O₂, NaOH e calce impiegati per la prova di ossidazione

Trascorse le 3 ore, si è proceduto alla determinazione del contenuto residuo di polifenoli.

5.2.3 Pre-trattamento di ossidazione del siero di latte con H₂O₂ e NaClO

Il siero, principale costituente degli effluenti prodotti dalle aziende casearie, presenta un elevato carico organico ed elevate concentrazioni di proteine e grassi che causano il rallentamento della digestione anaerobica. Al fine di pre-trattare tale matrice, nell'ottica di un successivo impiego in reattori anaerobici, sono stati testati due diversi processi di ossidazione, uno mediante l'impiego del perossido d'idrogeno in condizioni alcaline, secondo le modalità già viste per i reflui oleari, ed uno mediante ipoclorito di sodio. Per entrambe le tipologie di trattamento, sono state eseguite diverse prove facendo variare il quantitativo di ossidante in modo da poter individuare il dosaggio ottimale.

5.2.3.1 Prove di ossidazione con H₂O₂

Per la conduzione delle prove mediante H₂O₂ è stato impiegato il reattivo al 35% m/w, il cui dosaggio è stato calcolato in funzione del COD del siero, così come visto in precedenza per le AV (formula 5.1), applicando sette diversi valori del rapporto H₂O₂/COD, da 0.1 a 2 g_{H2O2}/g_{COD}, a temperatura ambiente (circa 25°C), ed in condizioni basiche, innalzando il pH a circa 10, mediante aggiunta di NaOH (10N) (Fig.5.5). I dosaggi impiegati per ciascuna prova sono riportati nella tabella 5.6.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>	
R [g _{H2O2} /g _{COD}]	T [°C]	pH	Siero [ml]	H₂O₂ [ml]
0.1			97	3
0.25			93	7
0.5			86	14
0.75	~ 25	~11	81	19
1			76	24
1.5			68	32
2			61	39

Tabella 5. 6: Volumi di siero e H₂O₂ impiegati per la prova di ossidazione al variare di R



Figura 5. 5: Campioni di siero sottoposti ad ossidazione con perossido d'idrogeno

5.2.3.2 Prove di ossidazione con NaClO

Oltre al perossido d'idrogeno, si è deciso di sottoporre il siero a pre-trattamento mediante ipoclorito di sodio, in grado di abbattere efficacemente il contenuto di proteine [3,4,5]. In particolare, è stato impiegato l'ipoclorito commerciale al 13% (m/v), dosato in rapporti R_{CL} compresi tra 0.006 e 1.2 g_{NaClO}/g_{COD} . I valori impiegati sono riportati nella Tab. 5.7.

Il pH del campione non è stato variato in alcun modo, sebbene, a seguito dell'aggiunta dell'ipoclorito commerciale, si siano riscontrati degli incrementi dello stesso. I campioni, così preparati, sono stati lasciati in agitazione meccanica per 180 minuti, alla temperatura di 25°C.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>	
R_{CL} [g_{NaClO}/g_{COD}]	T [°C]	pH	Siero [ml]	Ipoclorito commerciale (13 % m/w) [ml]
0.006			49.75	0.25
0.012			49.5	0.5
0.06			47.5	2.5
0.13			45	5
0.2	25	5	42.5	7.5
0.3			40	10
0.5			35	15
0.8			30	20
1.2			25	25

Tabella 5. 7: Volumi di siero e candeggina impiegati per la prova di ossidazione

Per ciascun campione sottoposto a pretrattamento, sia con perossido d'idrogeno che con ipoclorito, sono stati misurati successivamente il pH e la conducibilità, e determinati i valori di COD (totale e solubile), azoto (totale, ammoniacale e proteico), fosforo (totale e reattivo) e acidi volatili. In particolare, i parametri, che si sono tenuti maggiormente in considerazione

per valutare l'efficienza del trattamento di ossidazione, sono stati la concentrazione di acidi volatili e la concentrazione di azoto proteico misurato col metodo Kjeldahl.

5.2.4 Pre-trattamento di ossidazione con H_2O_2 di miscele di biomasse

Questo ultimo set di indagini è stato condotto con la finalità di valutare l'opportunità di sottoporre a pre-trattamento non le singole matrici, bensì miscele di queste opportunamente preparate. Tale scelta scaturisce dal reale funzionamento dei digestori per il trattamento degli scarti agro-industriali e zootecnici i quali vengono, generalmente, alimentati con miscele di diverse biomasse in modo da ottenere una matrice idonea ad essere digerita anaerobicamente. Inoltre, il mescolamento di matrici con caratteristiche differenti potrebbe agevolare anche il processo di pre-trattamento, poiché consentirebbe di correggere, almeno in parte, alcuni parametri, quali il pH, il rapporto COD/N, etc., senza ricorrere all'utilizzo di reattivi di laboratorio. A tal fine, le sperimentazioni sono state condotte su miscele di sansa, digestato, siero e refluo bovino. Sono state testate 4 miscele così costituite:

- miscela 1: 50% di sansa e 50% di siero;
- miscela 2: 50% di sansa, 30% di siero e 20% di digestato;
- miscela 3: 50% di sansa, 30% di siero e 20% di refluo bovino;
- miscela 4: 50% di sansa e 50% di digestato.

Le miscele 1, 2 e 3 sono state pre-trattate in condizioni di pH pari a 9, a temperatura ambiente, utilizzando, per ogni miscela, undici rapporti di H_2O_2 /COD, da 0.005 a 2 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$, su quantitativi complessivi di 50 g (Tab.5.8).

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>					
R	T	pH	Mix 1	H₂O₂ (40%)	Mix 2	H₂O₂ (40%)	Mix 3	H₂O₂ (40%)
[$g_{H_2O_2}/g_{COD}$]	[°C]		[g]	[ml]	[g]	[ml]	[g]	[ml]
0.005			49.93	0.07	49.89	0.11	49.90	0.10
0.01			49.85	0.15	49.77	0.23	49.79	0.21
0.025			49.63	0.37	49.44	0.56	49.49	0.51
0.05			49.27	0.73	48.88	1.12	48.98	1.02
0.1			48.57	1.43	47.82	2.18	48.00	2.00
0.25	25	~9	46.56	3.44	44.88	5.12	45.29	4.71
0.5			43.57	6.43	40.71	9.29	41.39	8.61
0.75			40.94	9.06	37.25	12.75	38.10	11.90
1			38.60	11.40	34.33	15.67	35.30	14.70
1.5			34.66	15.34	29.68	20.32	30.78	19.22
2			31.44	18.56	26.14	23.86	27.29	22.71

Tabella 5. 8: Volumi delle miscele 1, 2 e 3 e H_2O_2 impiegati per le prove di ossidazione

Sulla miscela 4, invece, sono state effettuate prove di ossidazione con diversi dosaggi di H_2O_2 (0.05, 0.1, 0.25 e 0.5 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$), a due diverse condizioni di pH, pari rispettivamente a 8 ed a 9, e tre diverse temperature, pari a 20 °C, 40 °C e 60 °C, su un quantitativo totale di 100 g (Tab.5.9).

Una volta preparati e ben omogeneizzati i campioni, si è prelevata la quantità necessaria per condurre le prove. Dapprima i campioni, inseriti in beaker di vetro, sono stati portati alla temperatura stabilita, successivamente, è stato corretto il pH, aggiungendo gradualmente una base forte, quale NaOH 10N. Raggiunte le condizioni di pH e temperatura desiderate, si è proceduto all'aggiunta del volume di perossido calcolato, necessario per avere il rapporto R stabilito.

<i>Condizioni operative</i>			<i>Quantitativi impiegati</i>	
R [$g_{H_2O_2}/g_{COD}$]	T [°C]	pH	Mix 4 [g]	H₂O₂ (40% m/w) [ml]
0.05	20-60	8-9	98.16	1.84
0.1			96.39	3.61
0.25			91.43	8.57
0.5			84.21	15.79

Tabella 5. 9: Volumi della miscela 4 e H_2O_2 impiegati per le prove di ossidazione

Al fine di garantire una completa e costante miscelazione, il campione è stato mantenuto, per circa 180 minuti, in agitazione mediante un agitatore magnetico, semplice o dotato di piastra riscaldante, in funzione delle temperature testate. Durante il processo di ossidazione è stato verificato, ad ogni intervallo di tempo di circa 30 minuti, il mantenimento delle condizioni di pH e temperatura fissate. Al termine del tempo necessario per ultimare le prove, sono stati determinati i valori del COD, dei polifenoli e degli acidi volatili.

5.3 Fase II: La produzione di biogas

5.3.1 Caratterizzazione delle matrici in ingresso al reattore

Le prove di digestione anaerobica, sono state effettuate su differenti miscele di reflui agro-industriali con e senza pre-trattamento. Per ciascuna prova è stato impiegato, come inoculo, del digestato prelevato da due diversi reattori anaerobici, presenti in altrettante aziende agro-zootecniche (aziende agricole Coretto, sita in Montalto Uffugo-CS e Fattoria della Piana, sita in Rizziconi-RC) e, quindi, affini alle matrici indagate.

Sulle miscele, prima e dopo l'avvio del processo anaerobico, secondo le metodiche già citate, sono state eseguite le analisi finalizzate alla determinazione delle quantità di sostanza organica, azoto e fosforo presenti nelle matrici stesse, oltre che alla stima delle sostanze

refrattarie o tossiche eventualmente presenti, ed alla misura del pH e della conducibilità. Sulla base dei risultati iniziali ottenuti dalla caratterizzazione, per favorire le condizioni ottimali di crescita microbica durante la digestione, in alcuni casi, sulle miscele, si è proceduto alla correzione del pH per garantire valori idonei al processo digestivo, all'aggiunta di NH_4Cl e KH_2PO_4 per mantenere il rapporto C/N pari a 40 e quello N/P pari a 10, e NaHCO_3 per garantire l'effetto tampone durante il corso del processo (Fig.5.6).



Figura 5. 6: Aggiunta dei reattivi

Le matrici, così preparate, sono state immesse nei reattori dell'impianto pilota. Le condizioni anaerobiche sono state ottenute insufflando azoto gassoso nei reattori (Fig.5.7).



Figura 5. 7: Creazione delle condizioni anaerobiche mediante insufflazione di azoto gassoso

5.3.2 L'impianto pilota

L'impiantino pilota impiegato è costituito da una serie di otto bottiglie scure di capacità pari ad 1 litro, al cui interno il campione è opportunamente mantenuto in agitazione tramite un agitatore magnetico della VELP, il BOD Sensor System 10, chiuse ermeticamente e collegate tramite un tubo in gomma ad un sistema di misura del biogas costituito da una serie di cilindri

coassiali (Fig.5.8).Nel corso delle prove, il sistema, appena descritto, è stato posto in un incubatore, dove è stata mantenuta una temperatura di circa 35°C (Fig.5.9).



Figura 5. 8: Impianto pilota di tipo batch collegato ad un sistema di misura del biogas volumetrico



Figura 5. 9: Camera riscaldata in cui è stato posizionato l'impianto pilota

Il sistema di misura del biogas è costituito da un cilindro in plexiglass esterno delle dimensioni di 7 cm di diametro e 28 cm di altezza e due cilindri interni: il primo, delle dimensioni di 2.4 cm di diametro e 23 cm di altezza, aperto nella parte inferiore e collegato superiormente, mediante un tubo in gomma, alla bottiglia contenente il campione; il secondo, di 3 cm di diametro e 24 cm di altezza, aperto alla sommità e chiuso nella parte terminale inferiore. Nel cilindro esterno viene immessa acqua fino alla sommità aperta del cilindro interno non collegato alla bottiglia, che è lasciato vuoto, mentre il secondo è riempito d'acqua, in quanto comunicante dal fondo con il cilindro esterno. Per effetto della pressione esercitata dal biogas nel cilindro interno pieno, l'acqua si sposta verso l'alto, nel cilindro esterno, traboccando nel cilindro interno vuoto. La stima giornaliera del biogas, è stata

effettuata, previa sconnessione del sistema di misura, attraverso la misura dello spostamento del liquido nei cilindri (Fig.5.10).



Figura 5. 10: Dettaglio dell'impianto. Si osservano le saracinesche di chiusura del tubo in gomma e la variazione dell'altezza del liquido nel cilindro ad esso collegato

Per la valutazione del metano prodotto, dopo aver misurato giornalmente lo spostamento del liquido, si crea nel cilindro di contenimento una soluzione con NaOH, che consente di assorbire la CO₂ contenuta nel biogase, dunque, di valutare la quantità di metano prodotta, come differenza tra la misura di partenza e la risalita del liquido a seguito dell'assorbimento (Fig.5.11).



Figura 5. 11: Immissione della soda caustica nel cilindro di misurazione

La quantità di NaOH da inserire per assorbire tutta la CO₂ è stata determinata sperimentalmente e si attesta intorno a 20 gr. A seguito della misura del metano, il sistema viene scollegato, i cilindri vengono ripuliti per eliminare i residui di NaOH, nuovamente riempiti con acqua e collegati alle bottiglie.

5.3.3 Modalità di conduzione delle prove di Digestione Anaerobica (DA)

5.3.3.1 Processi di digestione anaerobica sulle matrici tal quali

Le prime prove di digestione anaerobica sono state eseguite su acqua di vegetazione, sansa e siero non pre-trattati. I reflui oleari sono stati prelevati, rispettivamente, da un frantoio con estrazione a 3 e 2 fasi presenti nel territorio cosentino, mentre il siero è stato prelevato da un piccolo caseificio, anch'esso presente nell'hinterland cosentino.

Per ciascuna miscela preparata sono state aggiunte diverse quantità di acqua di vegetazione, sansa e siero, in funzione della percentuale di inoculo testato. In particolare, per i reflui oleari sono stati considerati sia il 10% che il 30% di inoculo/digestato, mentre per il siero sono stati testate percentuali maggiori, pari al 30 e 50% del volume totale. Le quantità impiegate per ciascuna matrice sono riportate nella tabella 5.10 .

<i>Campione</i>	<i>AVt.q.</i> [ml]	<i>S (1:2)</i> [g]	<i>Sie t.q.</i> [ml]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g] [ml]
AV_10	180	-	-	20	200
AV_30	140	-	-	60	200
S_10	-	180	-	20	200
S_30	-	140	-	60	200
Sie_30	-	-	70	30	100
Sie_50	-	-	50	50	100

Tabella 5. 10: *Quantità impiegate per la preparazione delle miscele da avviare a DA*

Le miscele così preparate, dopo essere state caratterizzatee corrette in funzione dei parametri critici individuati, secondo quanto descritto nel paragrafo precedente, sono state immesse nei reattori di tipo batch ed avviate a trattamento anaerobico. In particolare, è stato necessario aggiungere nutrienti solo per i campioni contenenti AV e sansa, mentre per il campione contenete siero, l'aggiunta non è stata necessaria, in quanto, dalle analisi preliminari, le concentrazioni di azoto e fosforo sono risultate sufficienti per avere il giusto rapporto C/N/P. Per tutte le miscele, invece, si è resa necessaria la correzione del pH e l'aggiunta di reattivi per l'alcalinità.

Ogni bottiglia è stata mantenuta in agitazione per tutta la durata delle prove che, nel caso dei reflui oleari, si sono protratte per 45 giorni, mentre per il siero, per poco più di 50 giorni. I tempi di residenza del campione sono stati determinati dalla prova stessa, ovvero si è proceduto alla determinazione del biogas giornaliero prodotto fintantoché non si sia raggiunto il plateau nell'andamento del biogas cumulato.

Al termine del processo, le matrici sono nuovamente state caratterizzate al fine di valutare le quantità di sostanza organica rimossa e, quindi, le rese specifiche di produzione di biogas, e tutti gli altri parametri visti in precedenza.

5.3.3.2 Processi di co-digestione anaerobica sui reflui oleari

Generalmente, sia i reflui oleari che quelli caseari, più che costituire biomasse a se stanti, sono impiegati come co-substrati nei processi di co-digestione anaerobica dei reflui zootecnici. In tal modo, infatti, è possibile sia sfruttare l'effetto di diluizione dei composti fito-tossici, sia il bilanciamento del rapporto C/N/P, il pH e l'effetto tampone, grazie alla sinergia che si crea tra le diverse caratteristiche chimico-fisiche delle matrici.

In tale ottica, nella seconda parte delle sperimentazioni sono state avviate tre diverse prove di co-digestione anaerobica. Nella prima sono stati preparati otto campioni costituiti da quantità variabili di sansa, proveniente da un impianto a due fasi, e refluo bovino. In particolare, due degli otto campioni sono serviti da controllo sul digestato e sul refluo bovino, ovvero, è stata valutata la produzione di biogas di tali matrici senza l'aggiunta di sansa, mentre i restanti sono stati preparati aggiungendo percentuali di sansa, dal 10 al 60% del volume totale, in co-digestione con percentuali complementari di refluo bovino (RB), fino ad un valore massimo totale del 70%, ed inoculo, per il restante 30%. Nella seconda e terza prova sono stati preparati, rispettivamente, tre campioni costituiti da sansa (S3F) e tre da acqua di vegetazione (AV), provenienti da un frantoio a tre fasi, in quantità variabili dal 60% al 40%, cui sono state aggiunte percentuali di refluo bovino, dal 10% al 30%, fino ad un massimo del 70%, ed una percentuale di inoculo pari al restante 30%. Per facilitare l'omogeneizzazione dei campioni sono state aggiunte quantità costanti di acqua potabile. Le condizioni iniziali dei campioni, determinate mediante analisi chimico-fisiche, non sono state variate aggiungendo nutrienti o altri reattivi, in quanto si è sfruttata l'azione combinata di reflui di diversa natura.

Le quantità impiegate per preparare le miscele, nelle diverse prove, sono riportate nelle tabelle 5.11 e 5.12.

<i>Campione</i>	<i>S2F</i> [g]	<i>RB</i> [g]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g] [ml]
INOCULO	-		100	100
S2F_0_70	-	70	30	100
S2F_10_60	10	60	30	100
S2F_20_50	20	50	30	100
S2F_30_40	30	40	30	100
S2F_40_30	40	30	30	100
S2F_50_20	50	20	30	100
S2F_60_10	60	10	30	100

Tabella 5. 11: *Quantità impiegate nella prima prova per la preparazione delle miscele da avviare a DA*

<i>Campione</i>	<i>AV</i> [ml]	<i>S3F</i> [g]	<i>RB</i> [g]	<i>H2O</i> [ml]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g] [ml]
S3F_60_10	-	60	10	50	30	150
S3F_50_20	-	50	20	50	30	150
S3F_40_30	-	40	30	50	30	150
AV_60_10	60	-	10	50	30	150
AV_50_20	50	-	20	50	30	150
AV_40_30	40	-	30	50	30	150

Tabella 5. 12: *Quantità impiegate per la seconda e terza prova per la preparazione delle miscele da avviare a DA*

La durata delle tre prove è stata rispettivamente di 80, 104 e 60 giorni ciascuna. Alla fine di ciascun trattamento sono state eseguite, sul digestato ottenuto, tutte le analisi necessarie per ottenerne la caratterizzazione chimico-fisica, secondo le metodiche già riportate.

5.3.3.3 Processi di digestione anaerobica sulle matrici pre-trattate

Prove di digestione anaerobica, analoghe a quelle condotte sulle matrici tal quali, sono state eseguite sulle stesse matrici sottoposte a pre-trattamento ossidativo mediante perossido d'idrogeno, sia sui reflui oleari che caseari, ed ipoclorito di sodio, sul solo siero.

Poiché il pre-trattamento mediante perossido d'idrogeno, che è sia un agente ossidante che un ottimo disinfettante, potrebbe comportare la presenza di quantitativi residui di tale reattivo alla fine del processo di ossidazione, in una fase preliminare si è inteso valutare il possibile effetto di inibizione che questo poteva esercitare sulla biomassa batterica presente nel reattore anaerobico.

- *Prove di inibizione da H₂O₂ sull'inoculo*

In questa prova sono stati preparati 8 campioni contenenti circa 150 g di digestato, cui sono stati aggiunti varie concentrazioni di perossido, da 0.5 g_{H₂O₂}/l a 35 g_{H₂O₂}/l. Prima di aggiungere il perossido di idrogeno è stata effettuata la correzione del pH, al fine di portare tutti i campioni a valori prossimi alla neutralità e, successivamente, i campioni sono stati lasciati a riposo per 12 ore, a causa della formazione di schiuma che si è generata in seguito all'aggiunta dell'ossidante. Tre degli otto campioni hanno avuto la funzione di bianchi, per valutare l'inibizione del perossido sulla digestione anaerobica. Finita la fase di preparazione, i campioni sono stati sottoposti ad un flusso di azoto per eliminare l'ossigeno e creare le condizioni favorevoli alla digestione. Le prove sono state condotte su un periodo di 15 giorni.

- *Digestione anaerobica dei reflui oleari e caseari pre-trattati*

In base ai risultati ottenuti dall'applicazione dei processi di pre-trattamento per abbattere le concentrazioni elevate dei polifenoli presenti nelle acque di vegetazione e sansa e per migliorare la trattabilità anaerobica del siero, aumentandone gli acidi volatili e riducendo le concentrazioni di proteine, si è deciso di testare il trattamento anaerobico sulle stesse matrici al fine di valutarne le rese in biogas e, di conseguenza, il miglioramento delle condizioni di biodegradabilità.

In particolare, sono stati impiegati campioni di AV (impianto a tre fasi) e sansa (impianto a due fasi), trattati in condizioni basiche, a temperatura ambiente e dosaggi di perossido d'idrogeno pari a 0.1, 0.25 e 0.75 g_{H₂O₂}/g_{COD}, e siero, trattato sia mediante perossido d'idrogeno, in condizioni di pH e temperatura analoghe al caso precedente, con dosaggi di H₂O₂ pari a 0.1 e 0.75 g_{H₂O₂}/g_{COD}, sia con ipoclorito, in condizioni acide, a temperatura ambiente e con dosaggi del reagente tali da garantire un rapporto di 0.5 g_{NaClO}/g_{COD}.

Ciascun campione è stato miscelato, successivamente, con quantità di inoculo pari al 10%, 20% e 30%, per i reflui oleari, e del 30% o 50%, per il siero. Anche per queste prove, dopo aver caratterizzato le razioni ottenute, alle miscele contenenti i reflui oleari trattati sono stati aggiunti dei reattivi al fine di bilanciare il rapporto C/N/P ed aumentare l'alcalinità del refluo, mentre non è stato necessario correggere il pH, in quanto, a seguito del pre-trattamento, questo ultimo risulta sufficientemente adeguato per il trattamento anaerobico; per alcune miscele contenenti refluo caseario, è stato necessario, invece, aumentarne il valore ed aggiungere bicarbonato di sodio per mantenere un buon effetto tampone per tutta la durata delle prove.

Le quantità specifiche di ciascuna matrice impiegata per preparare le razioni da avviare nei reattori sono riportate nelle Tabelle 5.13, 5.14 e 5.15.

<i>Campione</i>	<i>R</i> [g _{H2O2} /g _{COD}]	<i>AV</i> <i>trattata</i> [ml]	<i>H₂O</i> [ml]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g] [ml]
AVT_0.1_30	0.1	140	-	60	200
AVT_0.25_30	0.25	140	-	60	200
AVT_0.75_30	0.75	140	-	60	200
AVT_0.75_10	0.75	180	-	20	200
AVT_0.75_20	0.75	160	-	40	200

Tabella 5. 13: Quantità impiegate per la preparazione delle miscele pre-trattate da avviare a DA

<i>Campione</i>	<i>R</i> [g _{H2O2} /g _{COD}]	<i>S</i> <i>trattata</i> [g]	<i>S t.q.</i> [g]	<i>H₂O</i> [ml]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g]
ST_0.1_30	0.1	119	21	-	60	200
ST_0.25_30	0.25	140	-	-	60	200
ST_0.75_30	0.75	125	-	75	60	200
ST_0.75_10	0.75	180	-	-	20	200
ST_0.75_20	0.75	160	-	-	40	200

Tabella 5. 14: Quantità impiegate per la preparazione delle miscele pre-trattate da avviare a DA

I campioni ST_0.1_30 e ST_0.75_30 sono stati modificati rispetto agli altri con l'aggiunta, rispettivamente, di sansa tal quale e acqua potabile, al fine di modificare la concentrazione iniziale dei polifenoli.

<i>Campione</i>	<i>R</i> [g _{H2O2} /g _{COD}]	<i>R_{CL}</i> [g _{NaClO} /g _{COD}]	<i>Sie</i> <i>trattato</i> [g]	<i>Inoculo</i> [g]	<i>Vtot</i> [g]
Sie_0.1_30	0.1	-	70	30	100
Sie_0.75_30	0.75	-	70	30	100
Sie_NaOCl_30	-	0.5	70	30	100
Sie_0.1_50	0.1	-	50	50	100
Sie_0.75_50	0.75	-	50	50	100
Sie_NaOCl_50	-	0.5	50	50	100

Tabella 5. 15: Quantità impiegate per la preparazione delle miscele pre-trattate da avviare a DA

La durata delle tre prove è stata, rispettivamente, di 110 giorni per le miscele contenenti acqua di vegetazione e sansa, e di 52 giorni per quelle contenenti siero.

Alla fine del processo, ciascun campione è stato nuovamente caratterizzato per valutare gli effetti della digestione anaerobica sulle matrici impiegate e, quindi, le caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto.

I risultati delle indagini condotte saranno riportati e discussi nel capitolo successivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition
- [2] Folin D.; Ciocalteu V. (1927). On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biology and Chemistry*, 73, 627–650
- [3] Kerkaert B.; Mestdagh F.; Cucu T.; Aedo P.R.; Yan Ling S.; de Meulenaer B. (2011). Hypochlorous and Peracetic Acid Induced Oxidation of Dairy Proteins. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 59, 907–914
- [4] Hawkins C. L.; Pattison D. I.; Davies M. J. (2003). Hypochlorite-induced oxidation of amino acids, peptides and proteins. *Amino Acids*, 25 (3-4), 259-274
- [5] Pattison D. I.; Davies M. J. (2001). Absolute rate constants for the reaction of hypochlorous acid with protein side chains and peptide bonds. *Chem. Res. Toxicol.*, 14 (10), 1453-1464

CAPITOLO 6

Discussione dei risultati

6.1 Introduzione

Nel presente capitolo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalle sperimentazioni condotte e descritte nel Capitolo 5. Nella prima parte verranno analizzate le caratteristiche chimico-fisiche delle matrici su cui si è stato applicato il processo, sansa, acqua di vegetazione, siero, refluo bovino e digestato e si procederà con l'analisi dei risultati ottenuti dalle diverse prove di ossidazione condotte, dalle quali sono state individuate le condizioni operative ottimali per la conduzione del processo. Nella seconda parte, invece, verranno riportati i risultati relativi agli andamenti del biogas e metano prodotti in seguito a digestione e co-digestione anaerobica delle matrici tal quali, con i dati sulla caratterizzazione delle razioni in ingresso ai singoli reattori; successivamente, si procederà con l'analisi dei risultati ottenuti sottoponendo a trattamento anaerobico le matrici pre-trattate mediante ossidazione con perossido d'idrogeno e/o ipoclorito di sodio, al fine di testare l'efficacia del trattamento sulle rese di biogas.

6.2 Caratterizzazione delle matrici da sottoporre a pre-trattamento

Per valutare la composizione chimica ed organica delle matrici sottoposte a ossidazione è stato necessario effettuare la loro caratterizzazione attraverso alcune analisi relative al COD, ai polifenoli, all'azoto totale ed ammoniacale, al fosforo totale e reattivo, ai solidi totali e volatili ed agli acidi volatili e sono stati misurati, ove possibile, il pH e la conducibilità secondo le procedure riportate in precedenza. In tabella 6.1 sono riportati i range di variazione riscontrati per ciascun parametro. Come si può osservare, sansa, acque di vegetazione e siero hanno un carattere prevalentemente acido, con un pH che si mantiene intorno a 5, mentre si supera la neutralità nel caso del refluo bovino e del digestato. I reflui oleari ed il siero sono effluenti ad alto carico organico, come dimostra la concentrazione del COD che va dai 110 g/l

per il siero ai 280 g/kg della sansa, ma con un rapporto C/N ridotto, a dimostrazione del fatto che sono carenti in termini di nutrienti, quali azoto e fosforo.

<i>Campione</i>						
<i>Parametro</i>	<i>U.M.</i>	<i>Sansa</i>	<i>AV</i>	<i>Siero</i>	<i>RB</i>	<i>Digestato</i>
pH	-	5.2-5.5	4.9-5.6	5.4	7.8	7.8-8.3
Conducibilità	[mS/cm]	6.4-6.7	12.2-15.5	7.8	Nd	15.4-22.5
COD totale	[g/kg]	238.5-283.5	115.1-183.6	111.8	36.37	24.3-71.6
COD solubile	[g/kg]	88.3-136.4	107.4-119.4	88.9	9.28	9.3-9.7
Polifenoli	[g/l]	3.3-8.4	3.8-8.7	0.14	0.93	1.34
TKN	[g/l]	1.1-2.5	0.09-0.16	1.48	2.6-3.6	1.8-2.9
Azoto proteico	[g/l]	nd	nd	1.36	nd	nd
N-NH ₄ ⁺	[mg/l]	60.7-242.1	80-88.9	220	1536-1961	1110-1530
Fosforo totale	[mg/l]	485	465	360	nd	520
Fosforo reattivo	[mg/l]	440	425	355	579	410
VFA	[g/l]	3.4-3.9	0.78	2.57	3.17	0.62-3.82
ST	[g/kg]	165.5	60.8	nd	nd	44.32
SV	[g/kg]	119.5	38.4	nd	nd	33.41

Tabella 6. 1: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici impiegate nel corso delle sperimentazioni

Diversa è la condizione del refluo bovino e del digestato, il cui contenuto d'azoto risulta abbondante rispetto al carico organico. I reflui oleari sono caratterizzati, inoltre, da un elevato contenuto di polifenoli, fino a 8 g/l, tale da limitare l'adozione di processi di tipo biologico. Le concentrazioni di acidi volatili sono risultate, in quasi tutte le matrici ad eccezione delle AV, superiori ai 2 g/l, mentre, come era facile aspettarsi, la maggior presenza di solidi totali è stata rilevata nelle sansa.

Le caratteristiche dei reflui oleari impongono un pre-trattamento che riduca la concentrazione dei polifenoli, migliorandone la biodegradabilità anaerobica. Allo stesso modo, la presenza di elevati contenuti di azoto proteico nel siero, possibile causa di fenomeni di rallentamento del processo di digestione anaerobica, induce ad individuare un trattamento che riduca l'azoto presente in tale effluente.

6.3 Fase I: I pre-trattamenti delle matrici

Come detto nel Capitolo 5, il processo d'ossidazione mediante H₂O₂ è stato studiato sotto diverse condizioni operative, variando il pH, la temperatura, i dosaggi di perossido d'idrogeno, e su diverse miscele. I due filoni di ricerca seguiti si differenziano tra loro per le condizioni di pH in cui il trattamento è stato applicato, testando sia valori acidi che basici.

Entrambe le modalità sono state indagate al variare del rapporto $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ e della temperatura.

6.3.1 Prove di ossidazione condotte in ambiente acido sui reflui oleari

Le prove sono state condotte, sia per la sansa che per le acque di vegetazione, in ambiente acido ed a temperatura costante (ca. 25°C), per la durata di tre ore, testando sette rapporti di $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ da 0.1 a 2 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$.

In figura 6.1 sono riportati gli abbattimenti dei polifenoli ottenuti applicando le condizioni di cui sopra.

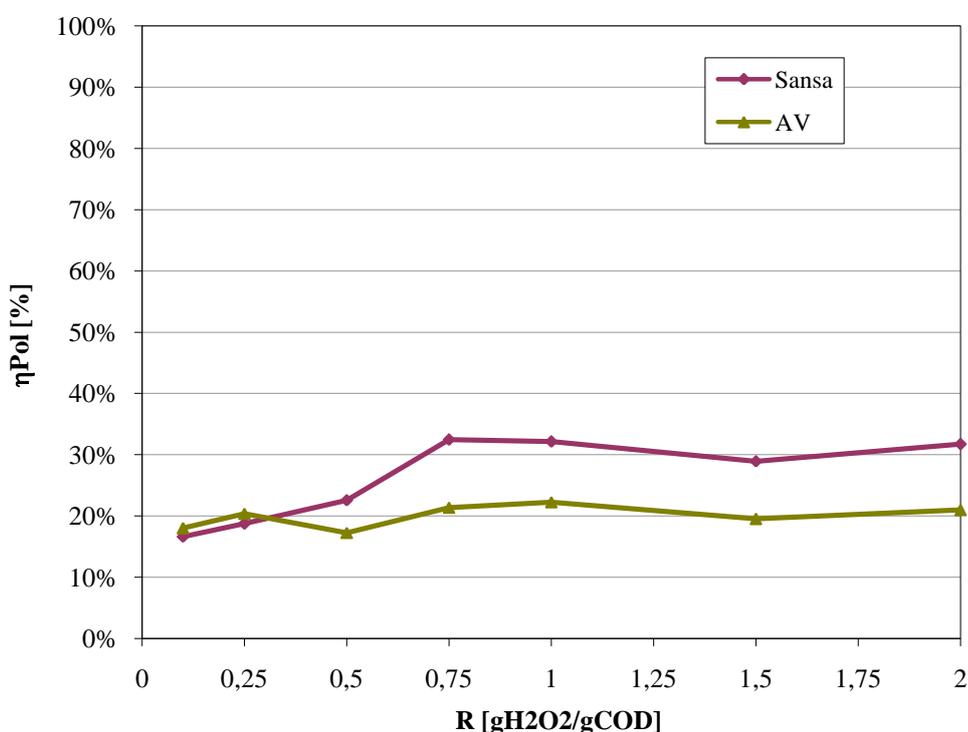


Figura 6. 1: Andamento degli abbattimenti dei polifenoli nelle AV e nelle sansa

Come si può osservare dai grafici, per entrambi i reflui, l'abbattimento è risultato modesto. In particolare, nel caso delle acque di vegetazione, si è registrato un abbattimento pressoché costante all'aumentare del rapporto, che si attesta intorno al 20%, per quanto riguarda le sansa, invece, le rese di abbattimento migliorano per i rapporti oltre 0.75 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, raggiungendo valori prossimi al 30%, mentre si mantengono nell'ordine del 20% per gli altri dosaggi. In ogni caso, la modesta efficienza osservata nel corso delle diverse prove è imputabile al ridotto potere ossidante del perossido. Difatti, in assenza di agenti catalizzatori in grado di promuovere la produzione di radicali ossidrilici, la sola presenza dell' H_2O_2 non

risulta in grado di esercitare un' apprezzabile azione di ossidazione nei confronti di molecole complesse quali i polifenoli.

Se si considerano gli effetti del trattamento sulla rimozione del carico organico, si possono osservare nelle figure 6.2 e 6.3, andamenti anomali in cui il COD al termine del trattamento risulta maggiore del valore iniziale. Quanto osservato è imputabile all'effetto di interferenza sulla determinazione analitica del COD generato dal perossido d'idrogeno residuo al termine del trattamento [1]. In effetti, a valle delle tre ore di trattamento si osserva una significativa permanenza del perossido, che aumenta al crescere del dosaggio iniziale adoperato (Figg.6.2-6.3). Tali andamenti, quindi, evidenziano una limitata utilizzazione del H_2O_2 , indipendentemente dal quantitativo iniziale dosato, indice della limitata efficacia del processo constatata dai modesti abbattimenti dei polifenoli.

Inoltre, la presenza di alte concentrazioni residue di H_2O_2 nei campioni trattati rappresenta un fattore limitante per la successiva utilizzazione delle matrici in processi di digestione anaerobica. Difatti, massicce quantità di perossido possono esplicare una significativa azione inibente della biomassa anaerobica, tale da rallentare o arrestare completamente il processo di produzione di biogas.

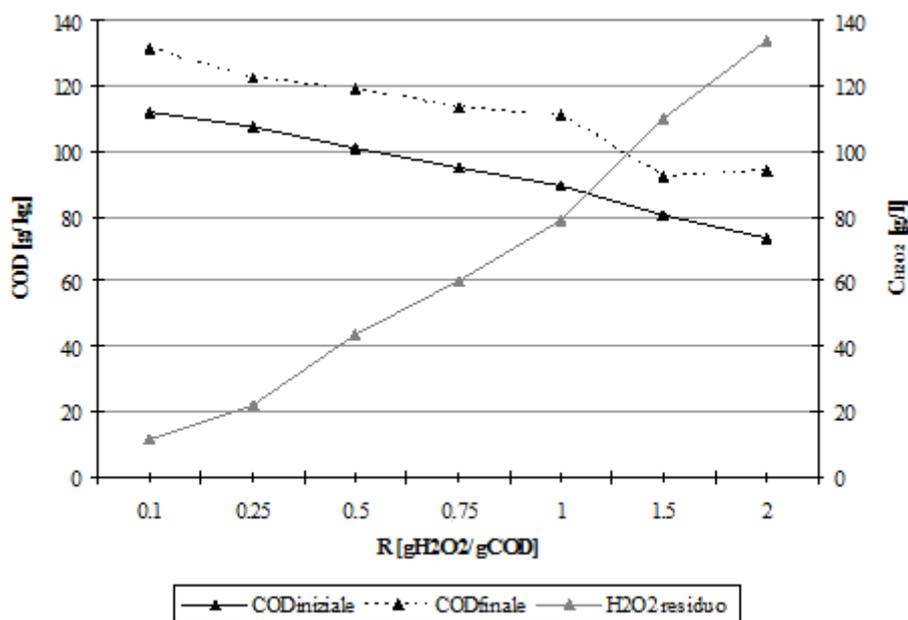


Figura 6. 2: Andamento delle concentrazioni del COD iniziale¹ e finale e del perossido d'idrogeno residuo nelle

AV

¹Per le acque di vegetazione la concentrazione di COD risulta decrescente poiché per ogni rapporto R testato diminuisce il volume di AV impiegato, a parità del volume complessivo di campione trattato durante le prove di ossidazione.

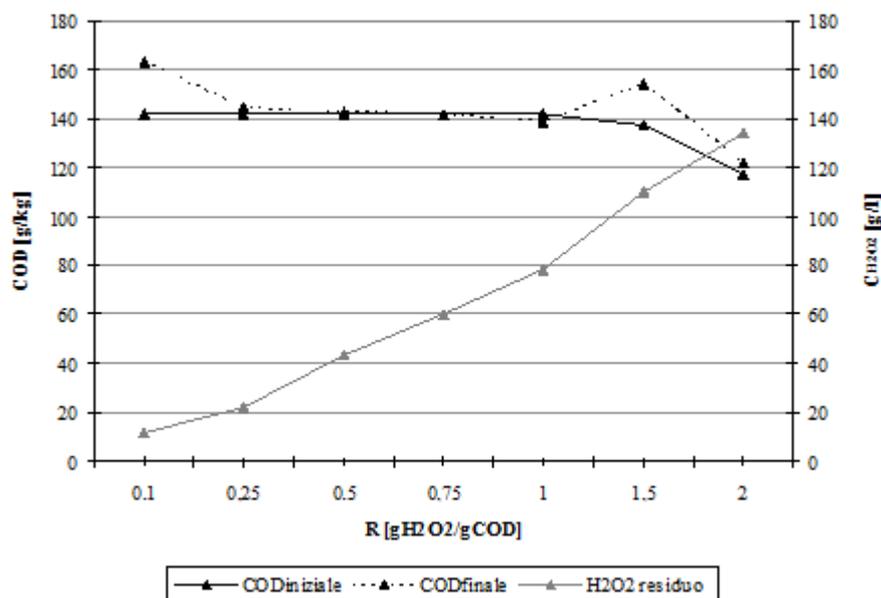


Figura 6. 3: Andamento delle concentrazioni del COD iniziale² e finale e del perossido d'idrogeno residuo nelle sanse

Sulla base di tali considerazioni, è possibile affermare che il trattamento con solo perossido di idrogeno, in ambiente acido, non risulta idoneo ai fini della rimozione dei composti fitotossici e dell'incremento della biodegradabilità anaerobica dei residui oleari. Pertanto, le successive indagini sono state condotte applicando il processo in condizioni alcaline, attraverso le quali, secondo quanto ipotizzato in alcuni studi finalizzati alla solubilizzazione della lignina da matrici ligno-cellulosiche [2,3,4], è possibile attivare la decomposizione dell'H₂O₂ in radicali ·OH, anche in assenza di agenti catalizzatori.

6.3.2 Prove di ossidazione condotte in ambiente basico sui reflui oleari

Le prove condotte in condizioni acide, come discusso in precedenza, hanno evidenziato, oltre ad una limitata efficienza, una serie di problematiche che rendono il processo difficilmente applicabile. In particolare, la necessità di dover rimuovere il perossido d'idrogeno residuo alla fine del trattamento, in vista di un successivo recupero delle matrici in processi di digestione anaerobica, ha suggerito il perseguimento di un nuovo filone di ricerca. Sulla base di studi presenti in letteratura, che impiegano il perossido d'idrogeno in condizioni alcaline [2,3,4],

²Nelle prove condotte sulle sanse il valore del COD iniziale risulta costante per rapporti fino a 1 gH₂O₂/gCOD poiché sono stati mantenuti costanti il quantitativo di sanse impiegato ed il volume complessivo del campione, per R maggiori è stato aumentato il volume complessivo, il che ha determinato la riduzione della concentrazione iniziale.

per fini diversi da quelli studiati nel presente lavoro sperimentale, si è deciso di condurre il processo in condizioni di pH basici, valutando diverse soluzioni.

In questa seconda fase, pertanto, le prove condotte sono state finalizzate allo studio degli effetti del pre-trattamento sulla rimozione dei polifenoli e sull'incremento del contenuto di acidi volatili di AV e sansa in condizioni basiche, al variare del pH, del dosaggio e della temperatura, secondo le modalità descritte nel Capitolo 5.

6.3.2.1 Prove I-B. Efficienza del processo sulle sansi

Le indagini svolte sulla sansa, per rapporti da 0.05 a 2 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ e per valori di pH da 7 a 12, hanno fornito i risultati riportati nella Fig.6.4, in cui si può osservare che l'abbattimento dei polifenoli assume, per tutte le condizioni operative, un andamento crescente di tipo asintotico. In particolare, per i minimi dosaggi testati sono stati riscontrati rendimenti di abbattimento che variano tra il 22% ed il 42% all'aumentare del pH tra 7 e 9, mentre oltre tale valore non si nota un ulteriore miglioramento del processo. Il positivo effetto dell'incremento del pH fino a 9 risulta particolarmente accentuato nei test condotti con maggiori dosaggi di perossido. Difatti, per valori del rapporto R fino a 0.75 $\text{g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ è stato riscontrato un incremento medio delle efficienze di circa il 10% aumentando il pH da 7 ad 8, mentre l'incremento degli abbattimenti è di circa il 15-20 % quando il pH passa da 8 a 9. Le efficienze massime raggiunte, in conseguenza a tali trend, variano tra il 60% e l'80% al crescere dei valori di pH. Una sostanziale coincidenza degli andamenti è, invece, stata osservata in condizioni di pH compreso tra 9 e 11, mentre sembra che l'ulteriore accentuarsi delle condizioni di basicità, fino ad un pH di 12, determini un lieve peggioramento del processo. Tale riduzione dell'efficienza è imputabile alla minore produzione di radicali ossidrilici che, secondo quanto riportato da Chenet al. (2007) [5], in condizioni di eccesso di ioni OH^- , risulta inibita dalla formazione di Na_2O_2 attraverso il seguente meccanismo:



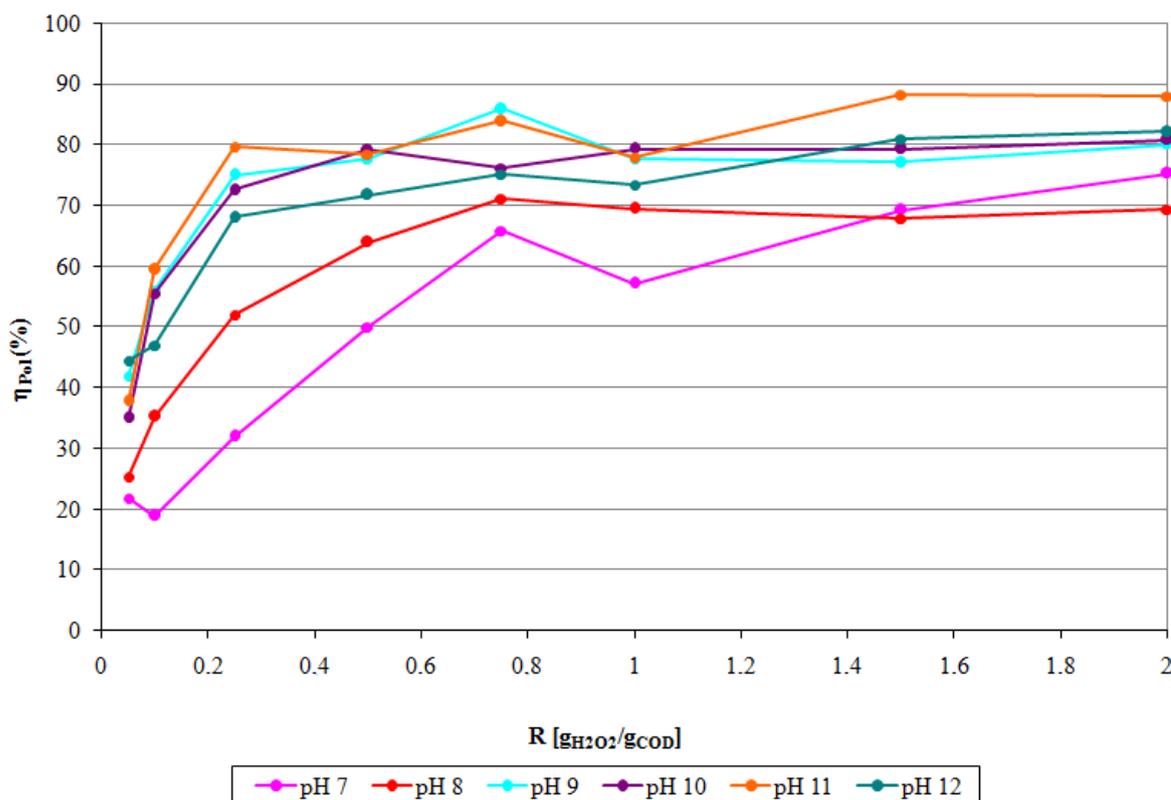


Figura 6.4 : Abbattimento dei polifenoli riscontrato sui campioni di sansa al variare del dosaggio di perossido e per diversi pH

In ogni caso, le prove condotte hanno consentito di verificare come il trattamento delle sansse umide, mediante perossido di idrogeno, in ambiente basico, consente un'efficace rimozione dei polifenoli, che può risultare particolarmente significativa ottimizzando le condizioni operative. Gli abbattimenti del carico organico, invece, sono risultati per tutti i valori di pH testati e per i valori di R fino a $0.5 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$, inferiori al 20%, mentre si sono attestati nell'intorno del 30% per dosaggi superiori.

Le indagini condotte sull'aumento della biodegradabilità del campione pre-trattato, valutato in termini di concentrazione di acidi volatili, hanno fornito i risultati sintetizzati nella Fig.6.5, in cui si evidenzia un andamento crescente al variare del pH e del rapporto R. In particolare, al dosaggio più basso, per valori del pH che vanno da 7 a 10, la produzione di VFA si attesta a circa $3\text{-}4 \text{ g}_{\text{Ac}}/\text{l}$, che rappresenta un incremento di circa il 100% del valore iniziale, fino a raggiungere valori doppi per incrementi del pH da 10 a 12. All'aumentare del rapporto R, cominciano a delinearsi due diversi comportamenti, il primo relativo ai pH 7 ed 8, per cui gli incrementi aumentano in maniera piuttosto regolare al crescere del dosaggio, fino a raggiungere valori massimi compresi tra $5 \text{ e } 7 \text{ g}_{\text{Ac}}/\text{l}$; l'altro funzione dei valori di pH più basici, per cui si registra un aumento più marcato al variare del pH e del dosaggio del reagente fino a $1.5 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$, valore oltre il quale si verifica una netta riduzione della concentrazione

degli acidi volatili, probabilmente dovuto alla presenza eccessiva di H_2O_2 che reagisce con i radicali idrossilici, neutralizzandone l'effetto ossidante nei confronti della sostanza organica. L'incremento progressivo del pH si manifesta con aumenti della contenuto di VFA dell'ordine del 20-30%, per rapporti superiori a $0.25 \text{ g}_{H_2O_2}/\text{g}_{COD}$, mentre risulta meno marcato per dosaggi più bassi.

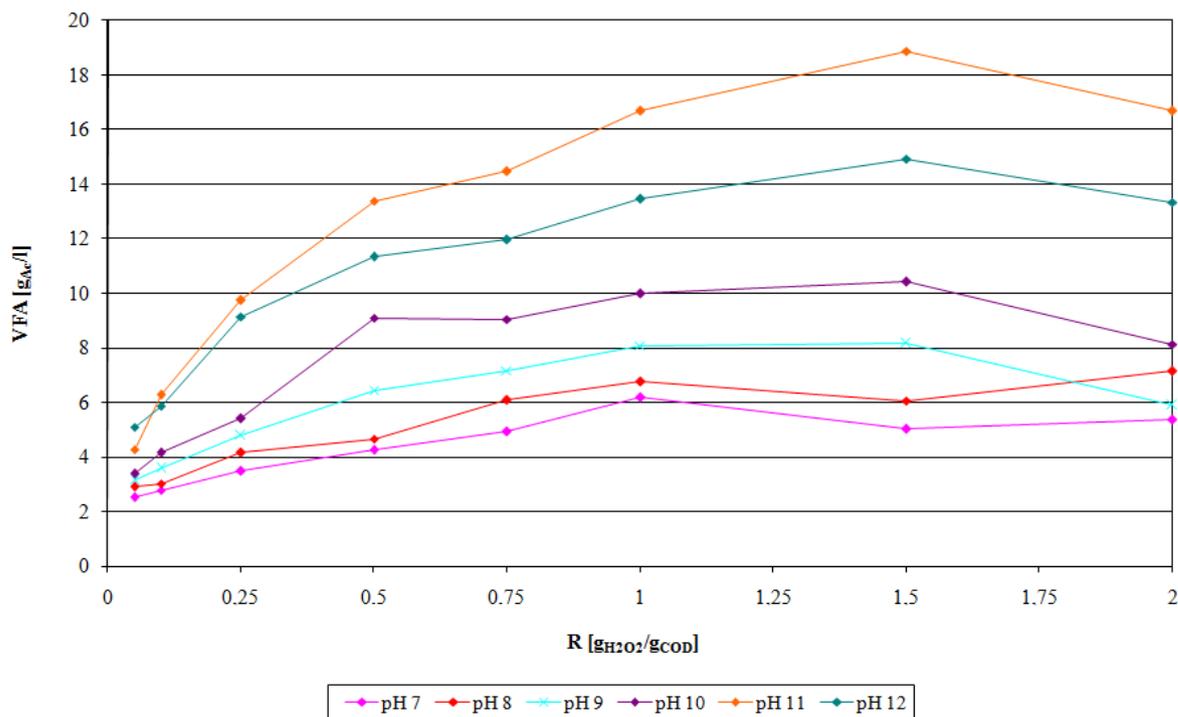


Figura 6.5 : Abbattimento degli acidi volatili riscontrati sui campioni di sansa al variare del dosaggio di perossido e per diversi pH

6.3.2.2 Prove II-B. Analisi delle cinetiche di reazione sulle sansse

I risultati dello studio fin qui condotto hanno consentito di valutare l'efficienza del pre-trattamento al variare del pH e del dosaggio di perossido, e sulla base di essi è stata programmata un'ulteriore indagine finalizzata all'analisi delle cinetiche del processo. Tali prove sono state condotte operando a pH di 7, 8 e 9 ed a dosaggi R_{pari} a 0.05, 0.1 e 0.25 $\text{g}_{H_2O_2}/\text{g}_{COD}$ poiché, come discusso in precedenza, per tali valori si assiste alla maggiore variabilità delle efficienze di rimozione dei polifenoli (Fig.6.4). Inoltre, per valutare l'influenza della temperatura sulle velocità di reazione, tutti i test sono stati eseguiti alle temperature di 20, 40 e 60°C. Le modalità di conduzione della sperimentazione sono state dettagliatamente descritte nel Capitolo 5, mentre in questa sede sono riportati e discussi i risultati che ne sono scaturiti. In primis, verranno analizzate le efficienze di rimozione dei polifenoli e di produzione degli acidi volatili, mentre, successivamente, verranno presentati i

trend di rimozione riscontrati in ogni singola prova, sulla base dei quali si è proceduto all'individuazione delle cinetiche di processo e dei meccanismi di reazione.

6.3.2.2.1 Rimozione dei polifenoli

Nel grafico 6.6 si riportano le percentuali di abbattimento dei polifenoli al variare della quantità di perossido d'idrogeno utilizzata per il pre-trattamento, della temperatura e del pH. Il primo aspetto indicativo che emerge è che il rapporto di ossidazione R influenza la resa del pre-trattamento per tutti i valori di pH e temperatura testati; difatti, è possibile notare come, all'aumentare della quantità di H₂O₂ impiegata, corrisponda una crescita pressoché lineare della capacità di rimozione dei polifenoli a tutte le condizioni operative. Precisamente, le prove di ossidazione eseguite in condizioni di pH neutro, a temperatura ambiente, hanno fornito valori dei rendimenti dal 25% a poco oltre il 35%, all'aumentare delle dosi di perossido d'idrogeno aggiunto, con un incremento complessivo dell'efficienza ossidativa del 10% in funzione dell'incremento del dosaggio. Allo stesso valore di pH, un miglioramento dell'efficienza si registra, anche, all'aumentare della temperatura del processo; in particolare a 40 °C, rispetto alle condizioni di temperatura ambiente, si è registrato un incremento complessivo dell'efficienza del 10-15% per i dosaggi 0.05 e 0.1 g_{H2O2}/g_{COD} e del 25% per il dosaggio maggiore, mentre tale incremento si è attestato, per tutti i rapporti, a circa il 30% aumentando la temperatura da 20°C a 60°C.

L'incremento del pH ad un valore pari ad 8 ha determinato un miglioramento delle rese di rimozione dei polifenoli nei test condotti alle temperature di 20°C e 40°C, mentre alla temperatura maggiore non si è ottenuto alcun aumento dell'efficienza rispetto alle prove condotte in condizioni di pH neutro. Inoltre, è possibile osservare come, operando a pH 8, il maggiore dosaggio di perossido produce incrementi delle rese depurative sensibilmente maggiori rispetto a quelle osservate con il pH 7. Tali incrementi, infatti, per le temperature di 20°C e 40°C, si attestano a circa il 30%, in risposta all'aumento del dosaggio tra 0.05 g_{H2O2}/g_{COD} e 0.25 g_{H2O2}/g_{COD}, mentre risultano prossimi al 20% alla temperatura di 60°C.

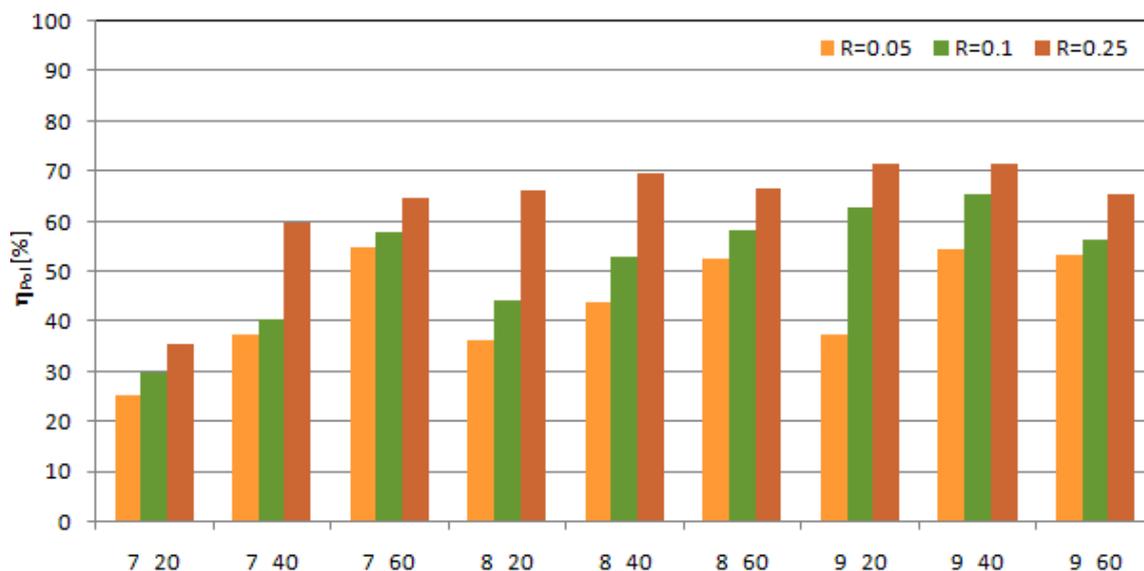


Figura 6. 6: Effetto della variazione del rapporto R e della temperatura sull'efficienza del processo di ossidazione con H_2O_2

A pH 9, l'effetto del dosaggio è marcato alla temperatura ambiente, mentre tende a ridursi all'aumentare a valori di 40°C e 60°C. In particolare, per temperature dell'ordine di 20-25°C si registra un aumento del 25% in funzione dell'incremento del dosaggio dal valore più basso a quello intermedio, mentre tale gap si riduce a circa il 10% incrementando ulteriormente la quantità di H_2O_2 aggiunta; un andamento simile si verifica alla temperatura di 40°C, sebbene gli incrementi siano nell'ordine del 10% e del 5%, con ulteriori riduzioni alla temperatura di 60°C, soprattutto per i due dosaggi più bassi. In queste condizioni di pH, a parità di dosaggio del perossido d'idrogeno, l'effetto dell'aumento della temperatura si risente solo al valore più basso, mentre, per gli altri rapporti, sembra verificarsi un calo delle rese di abbattimento dei polifenoli al crescere della temperatura.

In sintesi, l'aumento del dosaggio del perossido d'idrogeno favorisce, in maniera più o meno marcata, l'effetto di rimozione dei polifenoli a qualsiasi pH e temperatura; l'effetto della temperatura si manifesta in maniera positiva per i dosaggi di 0.05 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ e 0.1 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$, e tende a ridursi operando al pH maggiore e con il massimo dosaggio testato (Fig.6.6); infine, l'effetto del pH, più evidente alle temperature di 25°C e 40°C e per tutti i dosaggi, è meno rilevante alla temperatura più elevata, qualsiasi sia il rapporto R.

Da tali risultati, in ogni caso, si può constatare come il processo sia efficace nella rimozione dei polifenoli consentendo, con un dosaggio di 0.25 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ ed un pH superiore a 7, di raggiungere efficienze tra il 66% ed il 71%, anche operando a temperatura ambiente. Alla

stessa temperatura, efficienze di poco inferiori possono essere garantite anche a dosaggi di perossido pari a $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, prevedendo un pH di 9.

6.3.2.2.2 Produzione degli acidi grassi volatili (VFA)

Al fine di verificare l'efficacia del trattamento messo a punto nel migliorare le caratteristiche di biodegradabilità delle sanse, nel corso delle indagini è stata verificata anche la produzione di acidi grassi volatili (VFA).

I risultati ottenuti in seguito al pre-trattamento, nelle condizioni sopra esaminate, sono sintetizzati nel grafico riportato in Fig. 6.7, in cui si può osservare che la produzione degli acidi volatili varia in funzione dei rapporti testati e delle condizioni operative adottate nel pre-trattamento. In particolare, gli incrementi più significativi sono stati riscontrati per i dosaggi maggiori e, in linea di massima, per le condizioni più alcaline.

La variabilità, tuttavia, è tale da non consentire di definire dei trend univoci al variare dei tre parametri indagati, ovvero dosaggio, pH e temperatura, ma consente di dare delle indicazioni generali.

Nello specifico, operando con i più bassi rapporti di ossidazione R alla temperatura di 20°C si ottiene un incremento degli acidi volatili di circa 60% indipendentemente dal valore del pH. All'aumentare del dosaggio si osservano incrementi significativi per tutte e tre i valori di pH testati raggiungendo, con il rapporto di $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ e pH superiori a 7, efficienze massime intorno al 300%.

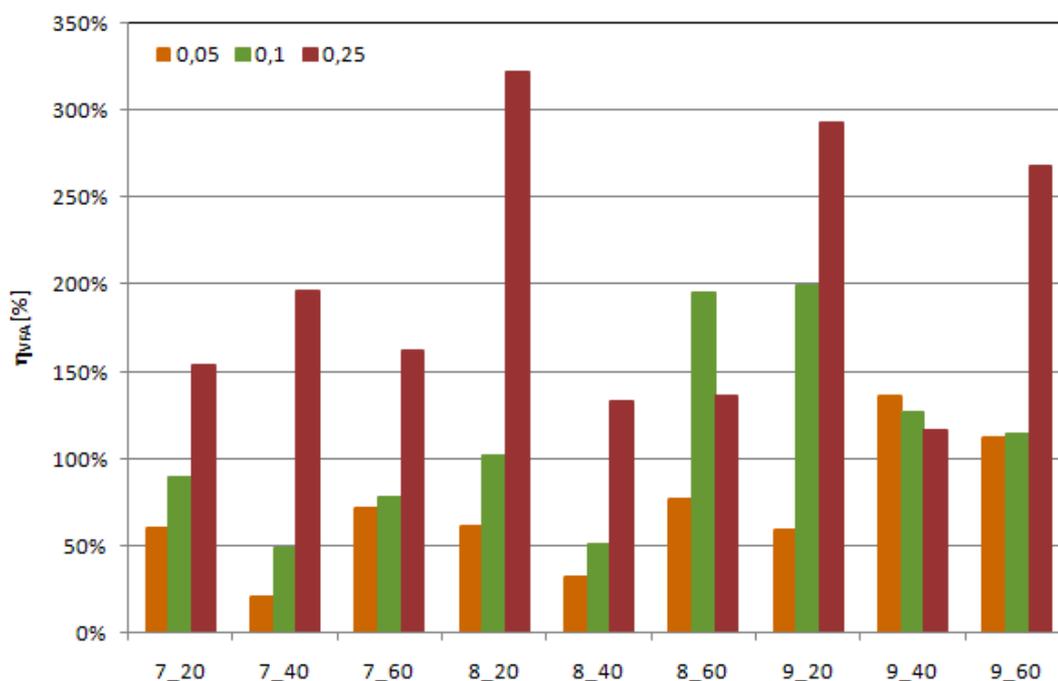


Figura 6. 7: Produzione degli acidi volatili dopo il pre-trattamento al variare di R, pH e T

Aumentando la temperatura a 40°C, si osserva una minore efficienza di produzione dei acidi volatili a meno del test condotto a pH=9 e con il minimo dosaggio di H₂O₂ utilizzato. In tale condizioni infatti si ottengono rese di produzioni di VFA di circa il 145%, superiori anche ai valori riscontrati operando a 60°C con R= 0.05 g_{H₂O₂}/g_{COD}. Alla massima temperatura, inoltre non sembra potersi ottenere un incremento chiaro delle rese di produzione degli acidi volatili anche per gli altri dosaggi di perossido.

I dati, in sostanza, mostrano che le produzioni di acidi volatili sono positivamente influenzate dalla quantità di H₂O₂, infatti, le produzioni massime di VFA si registrano, a parità di temperatura, per il maggiore rapporto di ossidazione testato. Le differenze nette di produzione di VFA, che si riscontrano a parità dei rapporti di ossidazione, sono oltremodo riconducibili alle diverse condizioni operative testate. In particolare, l'aumento del perossido d'idrogeno, in concomitanza degli aumenti di pH e di temperatura, induce un'ossidazione spinta della sostanza tale da determinare una minore produzione netta di VFA che, presumibilmente, vengono a loro volta ossidati ad idrogeno ed anidride carbonica.

Le condizioni di trattamento più favorevoli, così come illustrato per la rimozione dei polifenoli, si ottengono operando a temperatura ambiente con un dosaggio di 0.25 g_{H₂O₂}/g_{COD} e un pH superiore a 7. Con tali condizioni, infatti si manifesta una produzione di acidi volatili pari a tre volte il contenuto iniziale della sansa. Inoltre, operando a pH 9 e T=20°C, anche riducendo il dosaggio a 0.1 g_{H₂O₂}/g_{COD}, risultati soddisfacenti si ottengono non solo nell'abbattimento dei polifenoli, ma anche nel miglioramento della biodegradabilità, ottenendosi infatti un raddoppio della concentrazione di VFA. Nel complesso, quindi, i risultati esposti dimostrano che il pre-trattamento ossidativo mediante perossido d'idrogeno favorisce, non solo un'efficace rimozione dei polifenoli, ma anche un netto miglioramento della biodegradabilità anaerobica della sansa.

6.3.2.2.3 Cinetiche del pre-trattamento con H₂O₂

I risultati finora discussi hanno messo in evidenza come il processo di ossidazione con perossido d'idrogeno sia comunque influenzato dal dosaggio iniziale, dal pH e dalla temperatura, risultando alquanto complesso. Per stabilire quali siano i meccanismi di reazione che s'instaurano nel corso del trattamento, è necessario quindi determinare la legge cinetica che lo governa.

Ciò significa individuare l'equazione che lega la velocità di reazione alla concentrazione di tutte le specie chimiche coinvolte, equazione che, per processi irreversibili, è generalmente

proporzionale, tramite una costante, al prodotto delle concentrazioni dei reagenti, elevate ognuna ad una potenza:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (6.2)$$

in cui, la costante k di proporzionalità è detta costante di velocità o velocità specifica di reazione, mentre, le potenze α e β rappresentano l'ordine della reazione rispetto a ciascun reagente, la cui somma rappresenta l'ordine globale della reazione.

Per il processo in esame, indicando rispettivamente con $[H_2O_2]$ e $[P_T]$ le concentrazioni di perossido d'idrogeno e dei polifenoli e con m e n i loro rispettivi ordini di reazione, le velocità di scomparsa dei singoli composti risultano pari a:

$$\begin{cases} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k[H_2O_2]^m [P_T]^n \\ \frac{d[P_T]}{dt} = -f_s k[H_2O_2]^m [P_T]^n \end{cases} \quad (6.3)$$

I due bilanci sono linearmente dipendenti a meno del fattore stechiometrico f_s che mette in relazione le moli dei polifenoli e del perossido d'idrogeno ed è calcolabile tramite la seguente relazione:

$$f_s = \frac{\Delta[P_T]}{\Delta[H_2O_2]} = \frac{[P_T]_0 - [P_T]}{[H_2O_2]_0 - [H_2O_2]} \quad (6.4)$$

dove $[H_2O_2]_0$ e $[P_T]_0$ rappresentano i valori delle concentrazioni iniziali.

L'individuazione dei parametri che compaiono nelle relazioni precedenti rende necessario analizzare la variazione nel tempo delle concentrazioni delle specie chimiche in esame, operazione questa, che è conveniente condurre in reattori di tipo batch a completa miscelazione, per i quali l'equazione di bilancio di massa si riduce all'espressione della velocità di reazione. A tal fine, come descritto nel capitolo precedente, sono state condotte numerose prove, nel corso delle quali sono stati analizzati gli andamenti temporali delle concentrazioni di perossido e dei polifenoli. Per valutare l'influenza dei parametri operativi sulle velocità di reazione, i test sono stati condotti variando contestualmente il pH tra 7 e 9, il rapporto R tra 0.05 e 0.25 gH₂O₂/gCOD e la temperatura tra 20°C e 60°C.

Di seguito, inizialmente, verranno discussi gli andamenti di scomparsa del perossido e, successivamente, quelli di abbattimento dei polifenoli, dalla cui analisi contestuale è stato possibile individuare il tipo di legge cinetica che governa il processo.

- *Dinamica di consumo del perossido d'idrogeno*

I risultati delle indagini sperimentali condotti a pH7 evidenziano come il consumo del perossido d'idrogeno nel tempo vari in funzione del dosaggio iniziale e della temperatura di processo (Figura 6.8).

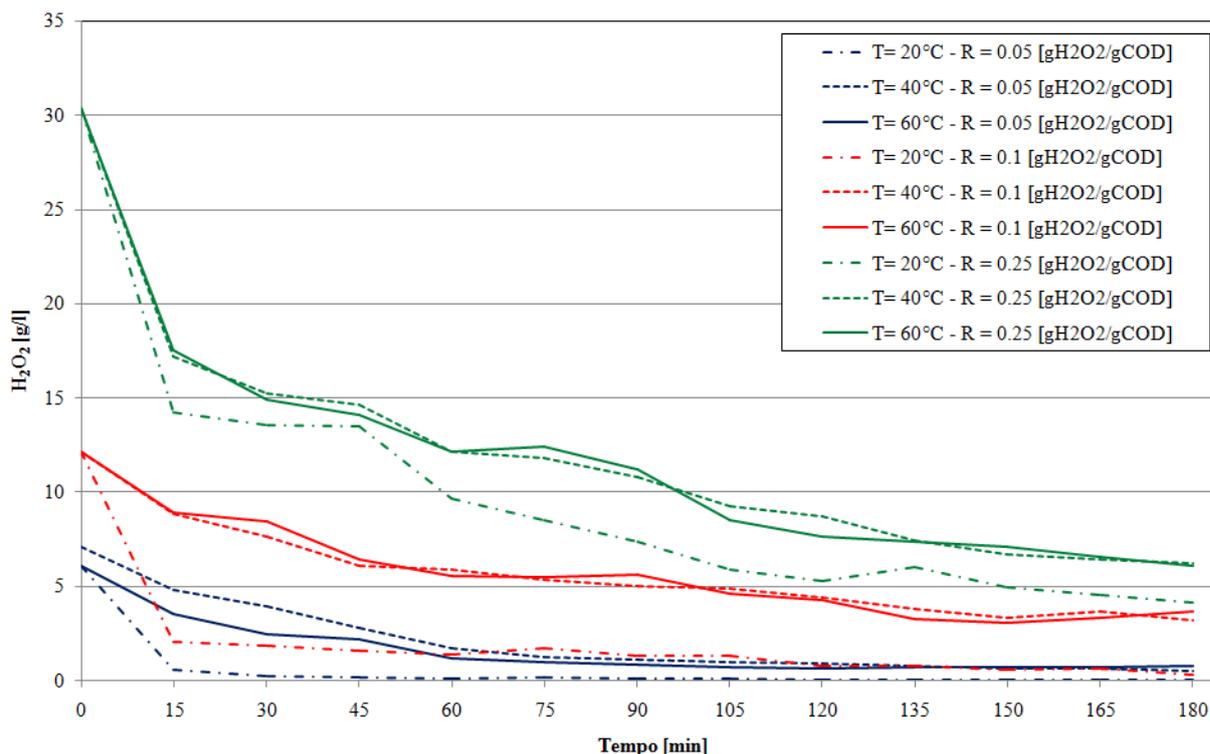


Figura 6. 8: Andamenti temporali della concentrazione del H₂O₂ per il pH 7 al variare di R e di T.

Nello specifico, alla temperatura di 20°C la decomposizione dell'H₂O₂ avviene in tutti i test in misura maggiore durante i primi 15 minuti del trattamento e tende ad attenuarsi negli istanti successivi. I trend, inoltre, evidenziano una maggiore rapidità di scomparsa del perossido al diminuire del quantitativo di H₂O₂ aggiunto per l'esecuzione delle prove. In conseguenza di tali andamenti, si registra il completo consumo della concentrazione di perossido operando con il dosaggio di 0.05 g_{H₂O₂}/g_{COD} ed un quantitativo residuo che si attesta a circa 0.5 g_{H₂O₂}/L e 4.3 g_{H₂O₂}/L con i dosaggi iniziali maggiori (Fig.6.8).

Per le temperature d'esercizio di 40°C e 60°C, le curve di dissociazione dell'H₂O₂ descrivono un andamento simile per ciascuno dei rapporti di ossidazione testati. In particolare, rispetto ai test condotti a 20°C, la degradazione del perossido d'idrogeno avviene in maniera più lenta e graduale. Inoltre, nuovamente, le velocità di consumo risultano ridursi per i rapporti di 0.1 e 0.25 g_{H₂O₂}/g_{COD} per i quali, dopo le tre ore di ossidazione, si hanno dei valori residui di perossido di circa 4 g_{H₂O₂}/L e 6.5 g_{H₂O₂}/L. Quest'aspetto suggerisce che si potrebbero conseguire rese più alte prolungando il tempo di trattamento, in modo da utilizzare efficacemente il quantitativo di reagente dosato.

Nei test condotti a pH=8, il perossido d'idrogeno tende a dissociarsi completamente per qualsiasi dosaggio impiegato, fino a raggiungere, al termine del processo, concentrazioni sempre minori di 1 g_{H₂O₂}/L (Figura 6.9).

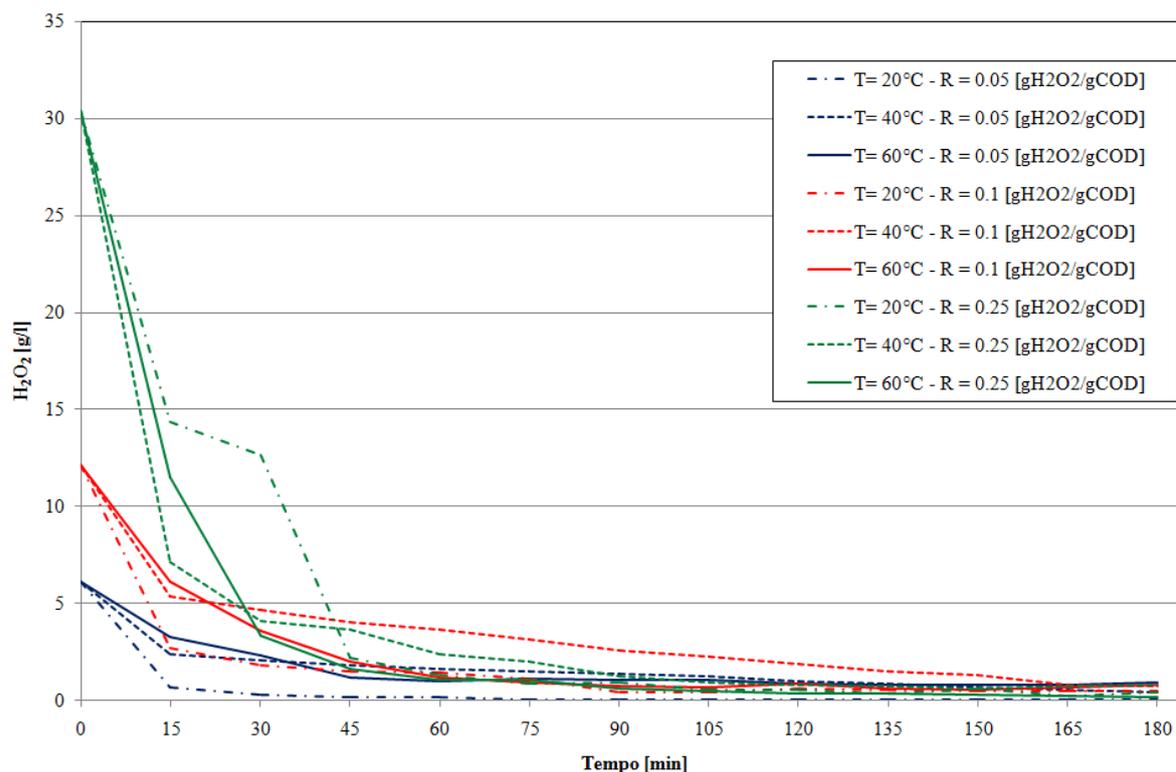


Figura 6. 9: Andamenti temporali della concentrazione del H₂O₂ per il pH 8 al variare di R e di T.

In particolare, per la temperatura di 20°C, la velocità di riduzione del perossido d'idrogeno aumenta al diminuire del rapporto di ossidazione, aspetto che non si rileva, invece, per le temperature d'esercizio maggiori; infatti, si può osservare che le curve di consumo dell'ossidante non differiscono in maniera significativa al variare della dose di perossido d'idrogeno utilizzata durante il pre-trattamento.

Un ulteriore aumento delle condizioni alcaline fino a pH=9, fornisce andamenti (Fig.6.10) simili a quanto visto in precedenza, ma con velocità di decomposizione del perossido d'idrogeno più marcate. Infatti, l'ossidante tende rapidamente alla completa dissociazione per tutti i dosaggi testati, in particolare alle temperature di 20°C e 60°C, alle quali si manifestano le maggiori velocità per tutti i rapporti testati, mentre l'effetto è più graduale per la temperatura intermedia. Inoltre, si può osservare che, come già sottolineato in precedenza, la velocità di riduzione del perossido d'idrogeno è più lenta all'aumentare del rapporto di ossidazione utilizzato.

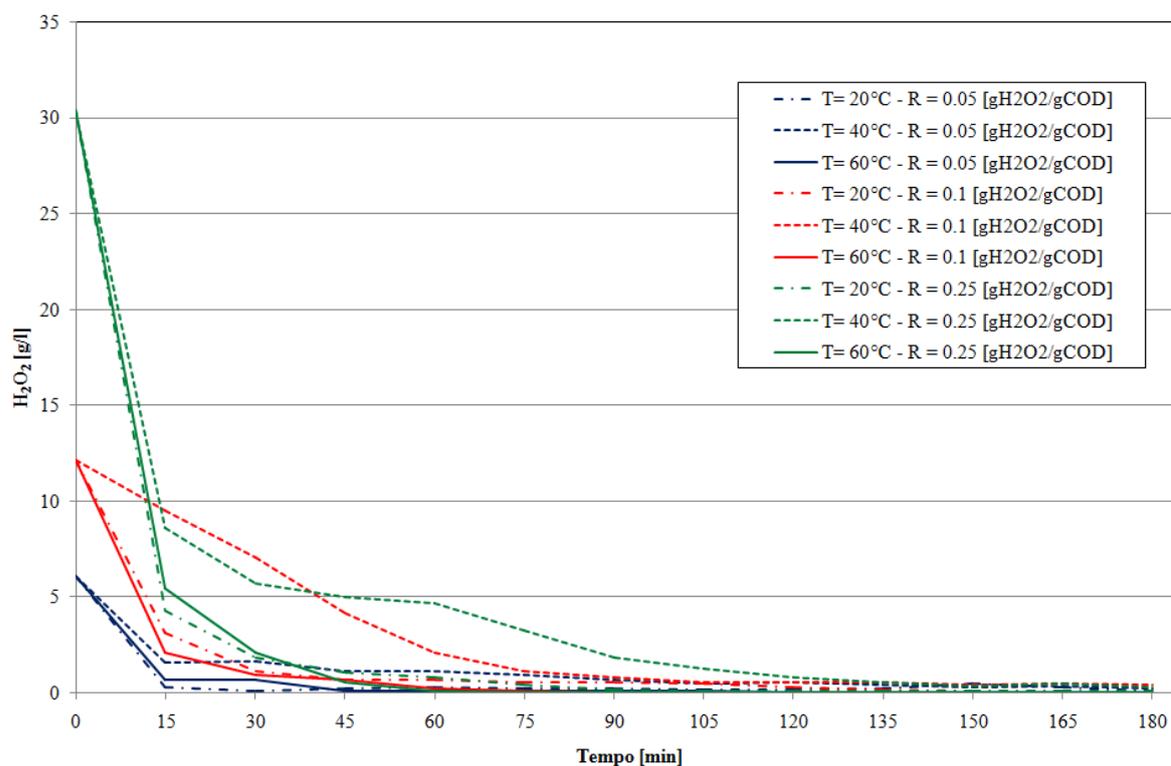


Figura 6. 10: Andamenti temporali della concentrazione del H₂O₂ per il pH 9 al variare di R e di T.

In sintesi, i risultati descritti evidenziano come, nei range di valori testati, l'incremento del pH determina un aumento delle velocità di dissociazione del perossido al contrario del dosaggio di H₂O₂, che sembra indurre un'attenuazione della cinetica del processo, mentre l'influenza della temperatura risulta strettamente interconnessa con i valori degli altri parametri.

Dall'analisi preliminare dei profili di dissociazione del perossido d'idrogeno sembra che una cinetica del secondo ordine possa descrivere con ragionevole accuratezza i dati sperimentali ottenuti.

In seguito, per accertare anche quale sia il grado di reazione n con cui la degradazione dei polifenoli si evolve, sono stati analizzati gli andamenti nel tempo dei profili di concentrazione individuate all'interno del sistema.

- *Dinamica di rimozione dei polifenoli*

I risultati dei controlli della degradazione dei polifenoli evidenziano come, per tutte le prove condotte, gli andamenti temporali corrispondano ai trend di scomparsa del perossido. Infatti, si osserva che nei test condotti con la minore temperatura, a valle dell'iniziale rapido abbattimento, coincidente con la repentina fase di consumo di perossido, si assiste all'attenuarsi del processo ossidativo a causa delle ridotte concentrazioni residue di H₂O₂

(Figg.6.8-6.10, 6.11-6.13). Inoltre, analogamente a quanto osservato per gli andamenti di consumo del perossido, l'abbattimento dei polifenoli risulta essere più graduale all'aumentare del rapporto R e della temperatura (6.11-6.13). Nello specifico, per pH 7 (Fig.6.11), a 20°C, la demolizione delle sostanze fenoliche è netta nei primi 15 minuti, mentre tende a stabilizzarsi, se non ad annullarsi, nel restante tempo di reazione, ciò è dovuto, come detto, alla degradazione quasi completa dell'ossidante che si esplica nei primi 15 minuti della reazione (Fig.6.8); alle temperature superiori, gli andamenti sono tra loro simili e più gradualissimi, in linea con gli andamenti del H₂O₂ rilevati allo stesso pH.

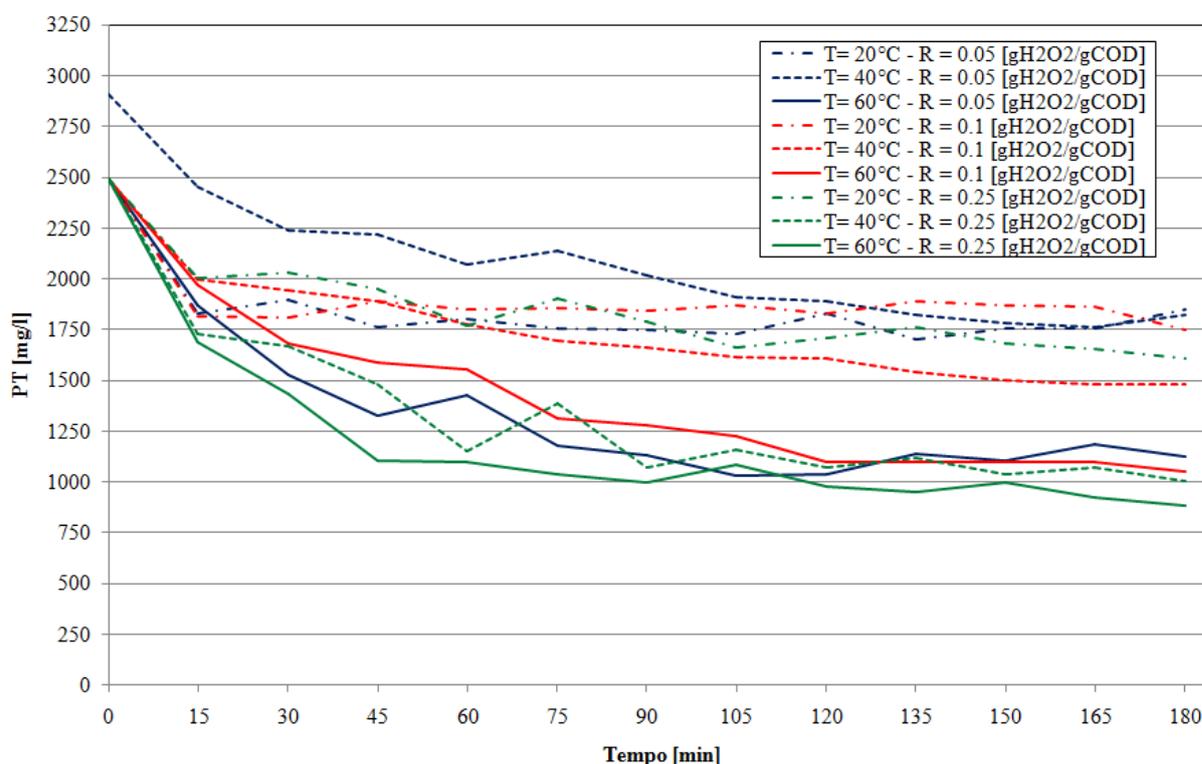


Figura 6. 11: Andamenti temporali della concentrazione dei PT per il pH 7 al variare di R e di T.

Gli andamenti dei test condotti a pH 8 (Fig.6.12) confermano, in generale, l'incremento delle velocità di degradazione dei polifenoli, incremento che trova giustificazione nell'accentuarsi delle condizioni basiche, responsabili della dissociazione del perossido d'idrogeno in radicali ossidrilici. Inoltre, anche in tali prove condotte operando a 20°C, l'abbattimento dei polifenoli risulta essere più accentuato in presenza dei minori dosaggi di perossido. Tuttavia, prevedendo un quantitativo di soli 0.05 gH₂O₂/gCOD, il rapido esaurimento dell'ossidante aggiunto determina l'arrestarsi del processo e, quindi, della rimozione dei composti fenolici. Al contrario, con una maggiore disponibilità di H₂O₂, un sufficiente tempo di trattamento, consente, anche se con velocità più limitate, il raggiungimento di abbattimenti complessivi di polifenoli maggiori.

L'incremento della temperatura causa un aumento delle rese di ossidazione quando il dosaggio utilizzato non supera il rapporto $0.1 \text{ gH}_2\text{O}_2/\text{gCOD}$, mentre non si riscontrano miglioramenti operando con il massimo quantitativo di perossido testato (Fig.6.12).

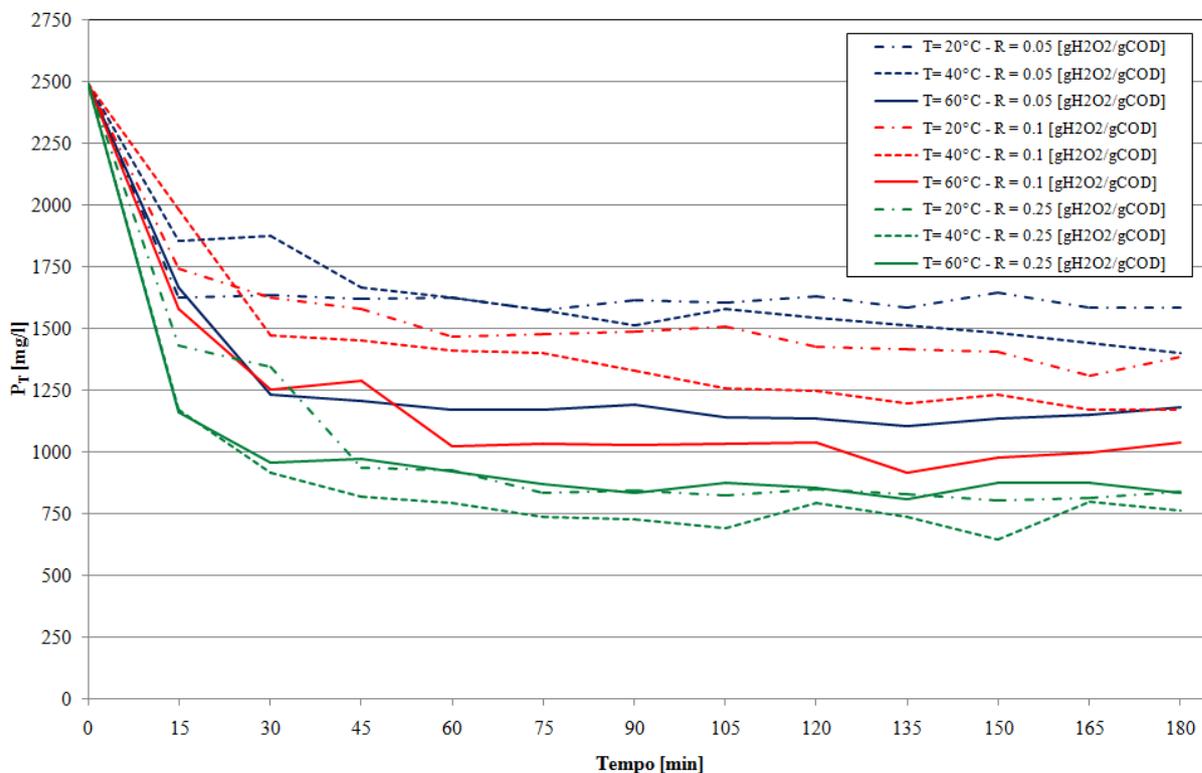


Figura 6. 12: Andamenti temporali della concentrazione dei PT per il pH 8 al variare di R e di T.

In Figura 6.13, infine, sono riportati gli andamenti della concentrazione dei polifenoli riscontrate in condizioni di pH pari a 9. I trend rispecchiano quanto già affermato in precedenza; in particolare la maggiore alcalinità si traduce in un accentuarsi degli abbattimenti delle frazioni fenoliche, e, in accordo con gli andamenti del perossido (Fig.6.10), si osservano maggiori velocità alle temperature di 20°C e 60°C , rispetto alle curve ottenute a 40°C .

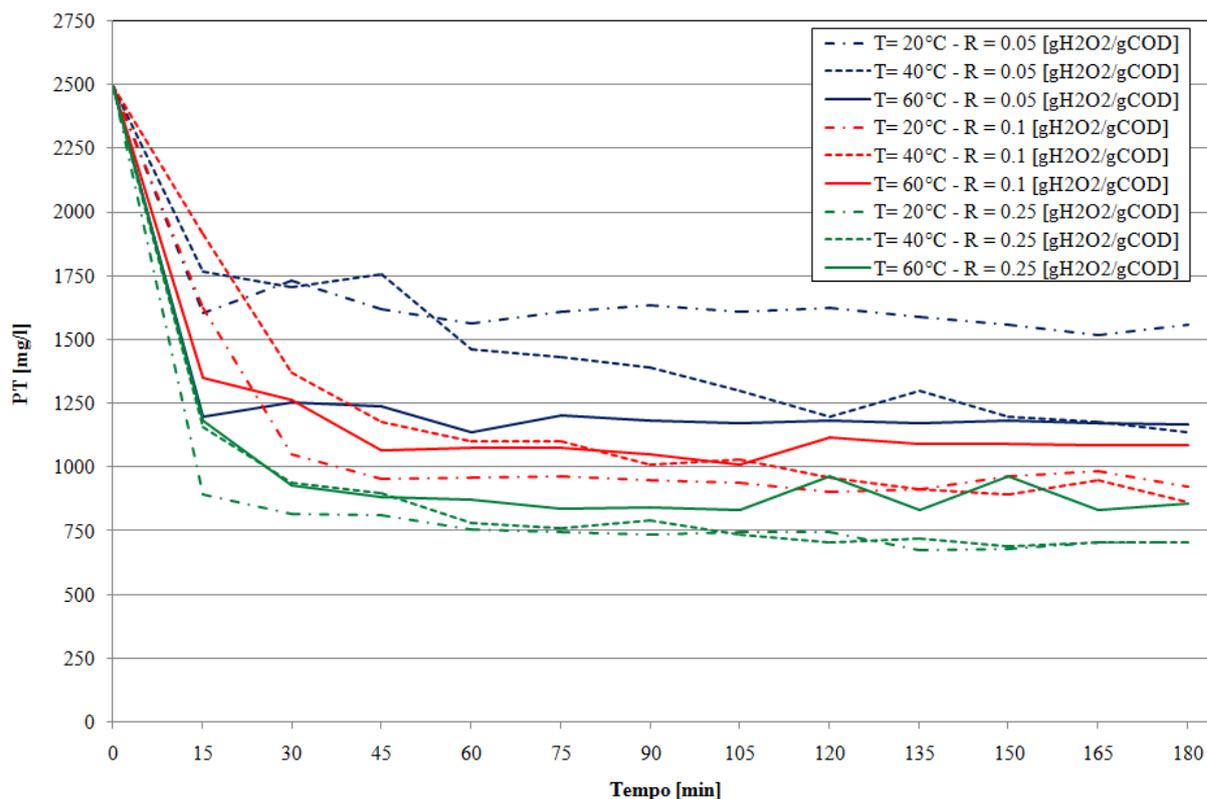


Figura 6. 13: Andamenti temporali della concentrazione dei P_T per il pH 9 al variare di R e di T .

Anche in questo caso vi è corrispondenza tra gli andamenti dei polifenoli e quelli del perossido d'idrogeno, a dimostrazione del fatto del legame tra il consumo dell'ossidazione e la rimozione dei composti fenolici (Figg.6.10 e 6.13).

- *Individuazione delle costanti cinetiche*

Gli andamenti della concentrazione del perossido e dei polifenoli riscontrati nel corso delle prove condotte al variare dei principali parametri operativi hanno consentito di ipotizzare il tipo di cinetiche che governa il processo. Infatti, come discusso in precedenza, in tutte le prove, seppur in misura differenziata in funzione delle condizioni operative testate, si è ottenuto un trend di scomparsa dell' H_2O_2 molto più accentuato nei minuti iniziali del trattamento, seguito da una decrescita molto più graduale. Ciò lascia ipotizzare una dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di perossido di ordine due, dipendenza che giustifica il rapido consumo iniziale quando la concentrazione di ossidante risulta maggiore. Per quanto riguarda la dipendenza dalla concentrazione dei polifenoli, poiché le curve di abbattimento di tali composti risultano sempre corrispondenti a quelle dell' H_2O_2 , si può supporre un legame di ordine zero.

Da tali ipotesi le espressioni delle velocità di reazione del sistema di equazioni 6.3, può essere scritto nel seguente modo:

$$\begin{cases} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k[H_2O_2]^2 & (6.5a) \\ \frac{d[P_T]}{dt} = -f_s k[H_2O_2]^2 & (6.5b) \end{cases}$$

Dall'integrazione dell'equazione 6.5a del sistema sopra riportato:

$$\int_{[H_2O_2]_0}^{[H_2O_2]} d[H_2O_2] = \int_{[H_2O_2]_0}^{[H_2O_2]} -k[H_2O_2]^2 dt \quad (6.6)$$

si ricava che l'espressione che descrive l'andamento della concentrazione del perossido nel tempo è:

$$[H_2O_2] = \frac{[H_2O_2]_0}{k[H_2O_2]_0 t + 1} \quad (6.7)$$

Tale relazione, sostituita nell'equazione (6.5b), consente di ricavare, per integrazione l'equazione con cui determinare l'andamento nel tempo della concentrazione dei polifenoli:

$$\frac{d[P_T]}{dt} = -f_s k \frac{[H_2O_2]_0}{k[H_2O_2]_0 t + 1} \quad (6.8)$$

che integrata:

$$\int_{[P_T]_0}^{[P_T]} d[P_T] = \int_{[P_T]_0}^{[P_T]} -f_s k \frac{[H_2O_2]_0}{k[H_2O_2]_0 t + 1} dt \quad (6.9)$$

diventa:

$$[P_T] = [P_T]_0 - f_s [H_2O_2]_0 \left(1 - \frac{1}{k[H_2O_2]_0 t + 1} \right) \quad (6.10)$$

Al fine di verificare le ipotesi effettuate sulle cinetiche del processo, si è proceduto alla simulazione degli andamenti sperimentali ottenuti per ogni condizione di pH, temperatura e dosaggio, utilizzando le equazioni 6.7 e 6.10 descrittive, rispettivamente, della variazione della concentrazione di perossido e di polifenoli nel tempo. Tali simulazioni sono state effettuate con l'ausilio di un algoritmo scritto in Matlab (Appendice A) che confronta le curve sperimentali con gli andamenti scaturiti dalle suddette equazioni al variare del valore della costante cinetica k. Nello specifico, per ogni simulazione, la costante k è stata fatta variare in un ampio range di valori potendo così individuare quello per il quale risulta minimo lo scarto quadratico tra i dati calcolati e quelli sperimentali. Per quanto riguarda il coefficiente stechiometrico f_s che compare nell'espressione 6.5b, si è utilizzato il valore calcolato dal rapporto tra i polifenoli rimossi ed il perossido consumato, riscontrato nelle singole prove sperimentali.

Nel seguito, si riportano i risultati della modellazione dell'andamento del perossido d'idrogeno ottenuta mediante il programma Matlab, confrontata con i dati sperimentali, che mettono in evidenza la corrispondenza tra le due serie di dati (Figg.6.14-6.22), a conferma dell'ipotesi iniziale di cinetiche di ordine due.

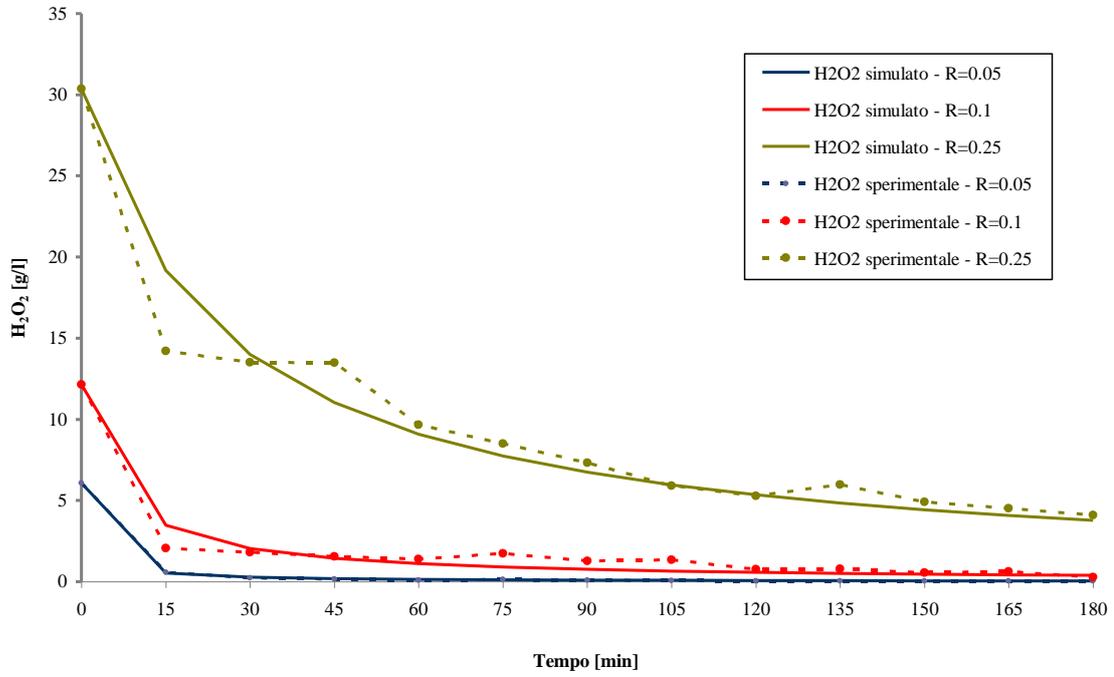


Figura 6. 14: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 7 a $20^\circ C$ al variare di R .

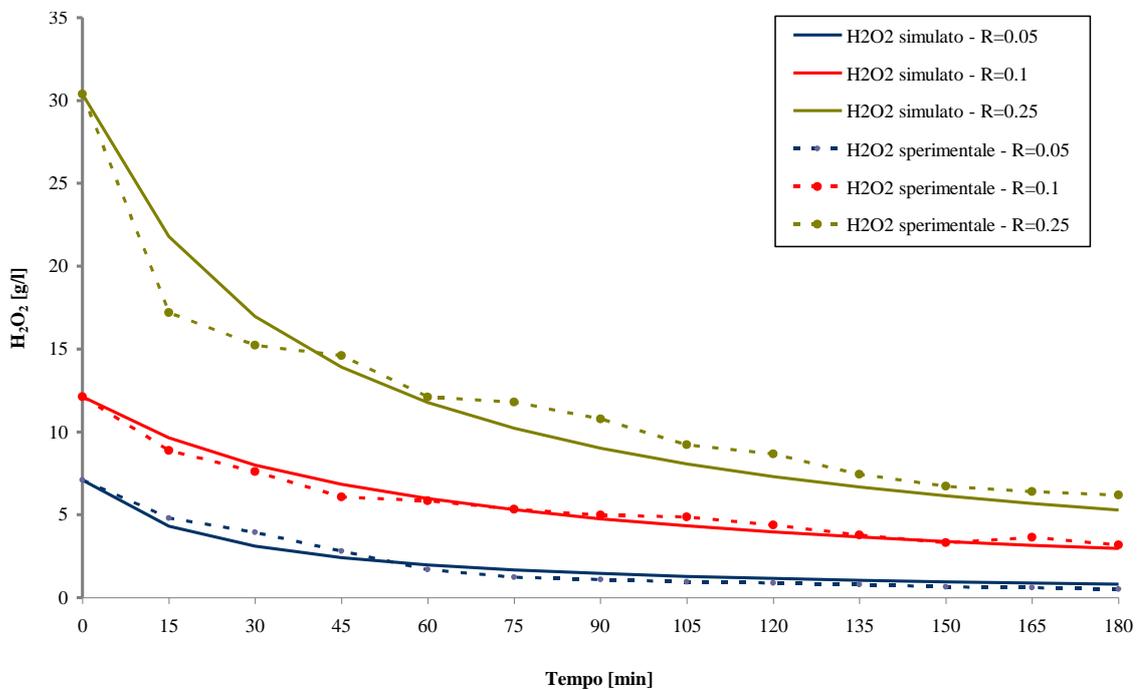


Figura 6. 15: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 7 a $40^\circ C$ al variare di R .

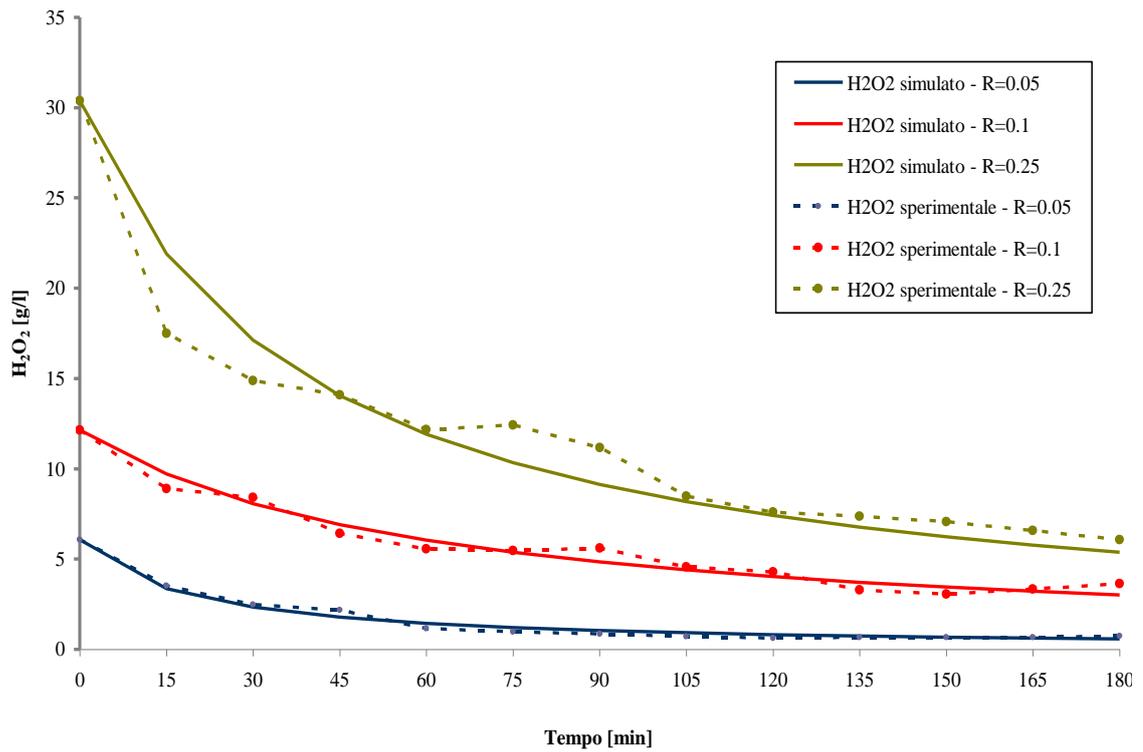


Figura 6. 16: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 7 a $60^\circ C$ al variare di R .

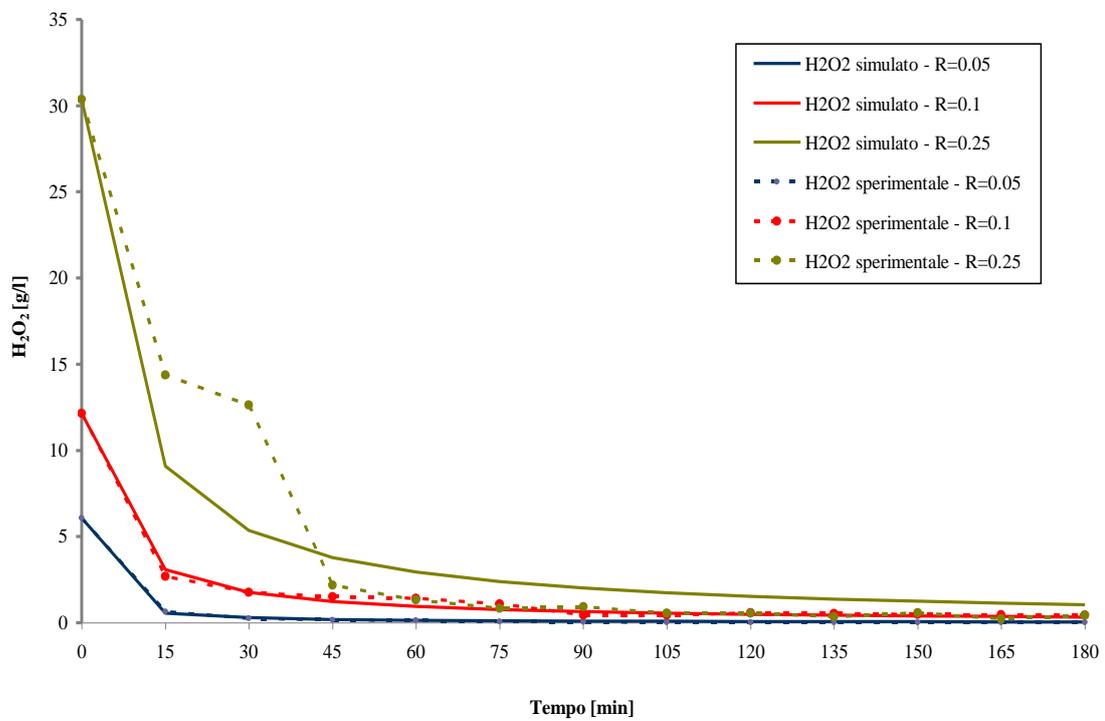


Figura 6. 17: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 8 a $20^\circ C$ al variare di R .

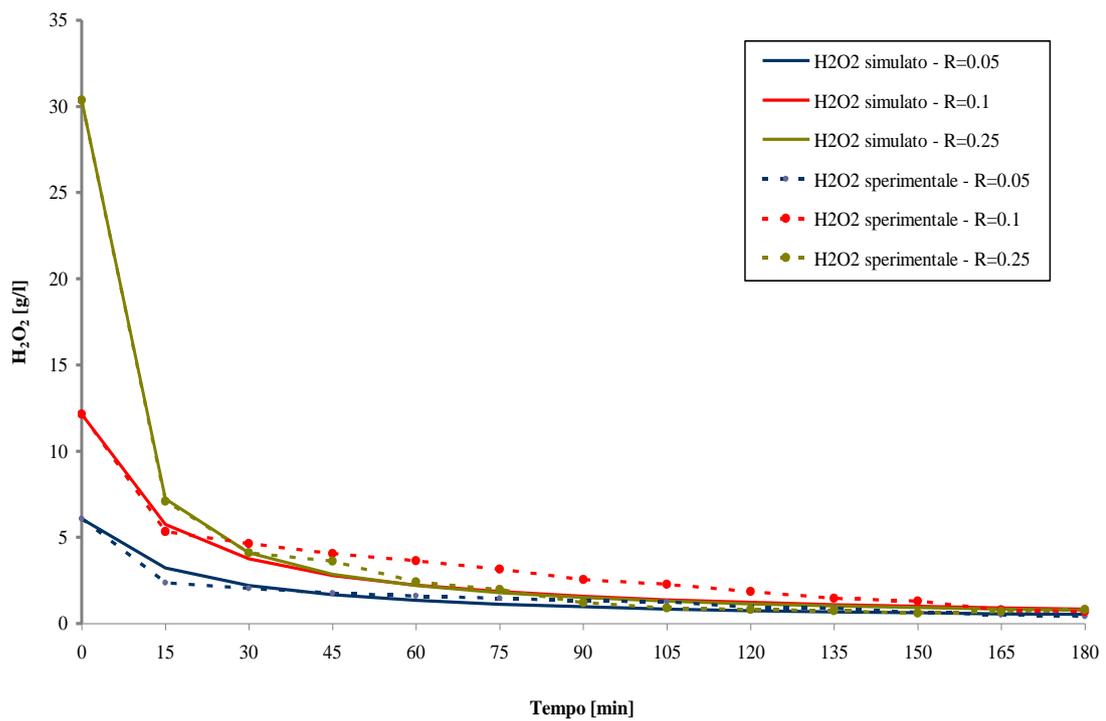


Figura 6. 18: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 8 a 40°C al variare di R .

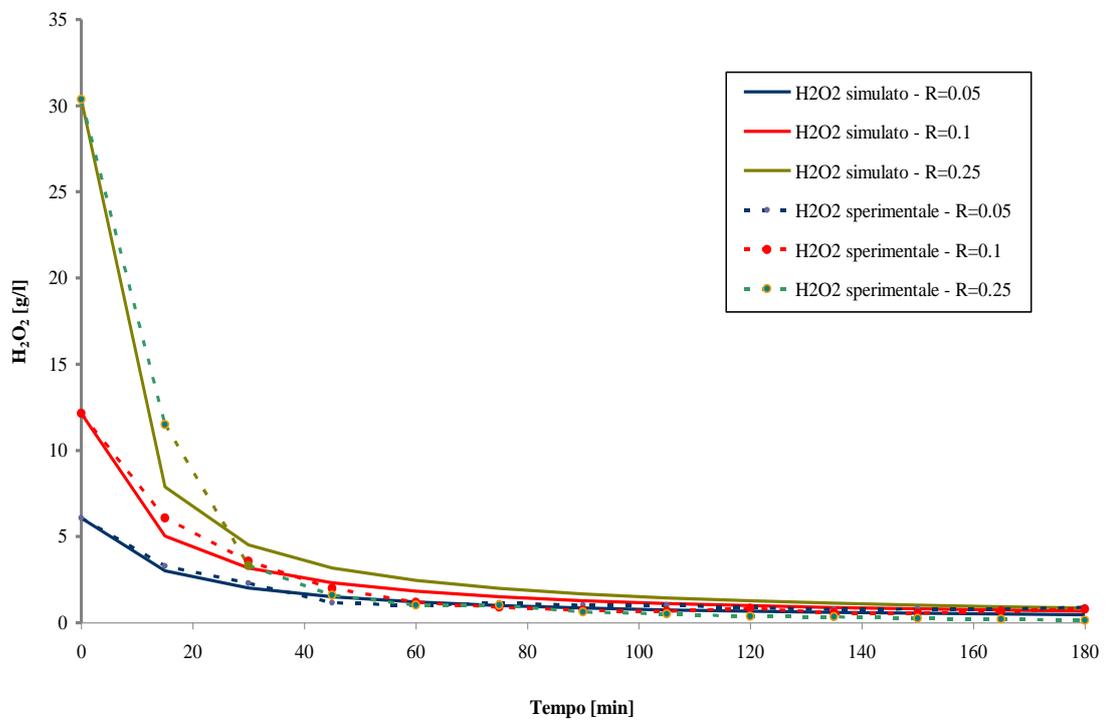


Figura 6. 19: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 8 a 60°C al variare di R .

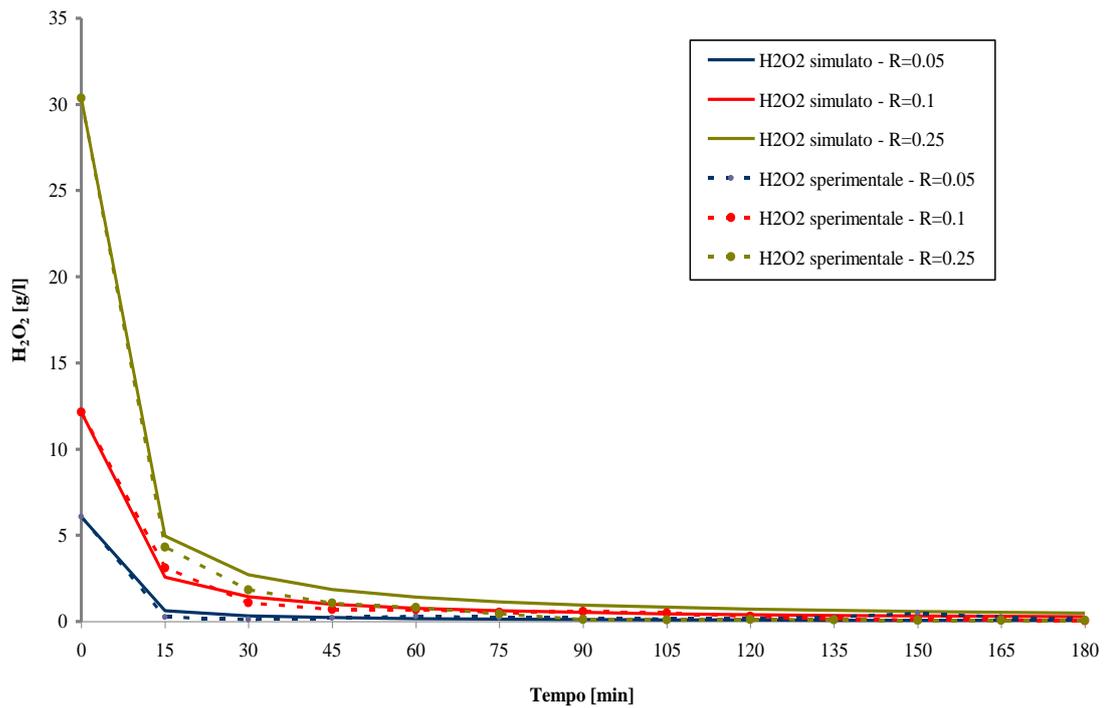


Figura 6. 20: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 9 a 20°C al variare di R.

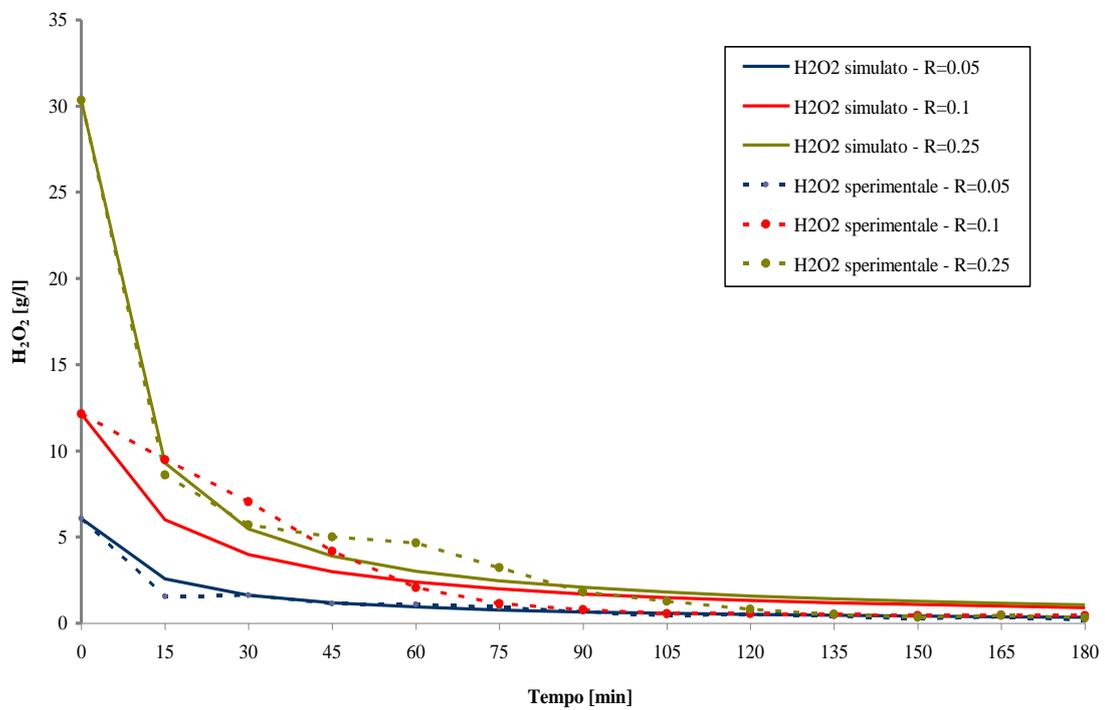


Figura 6. 21: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 9 a 40°C al variare di R.

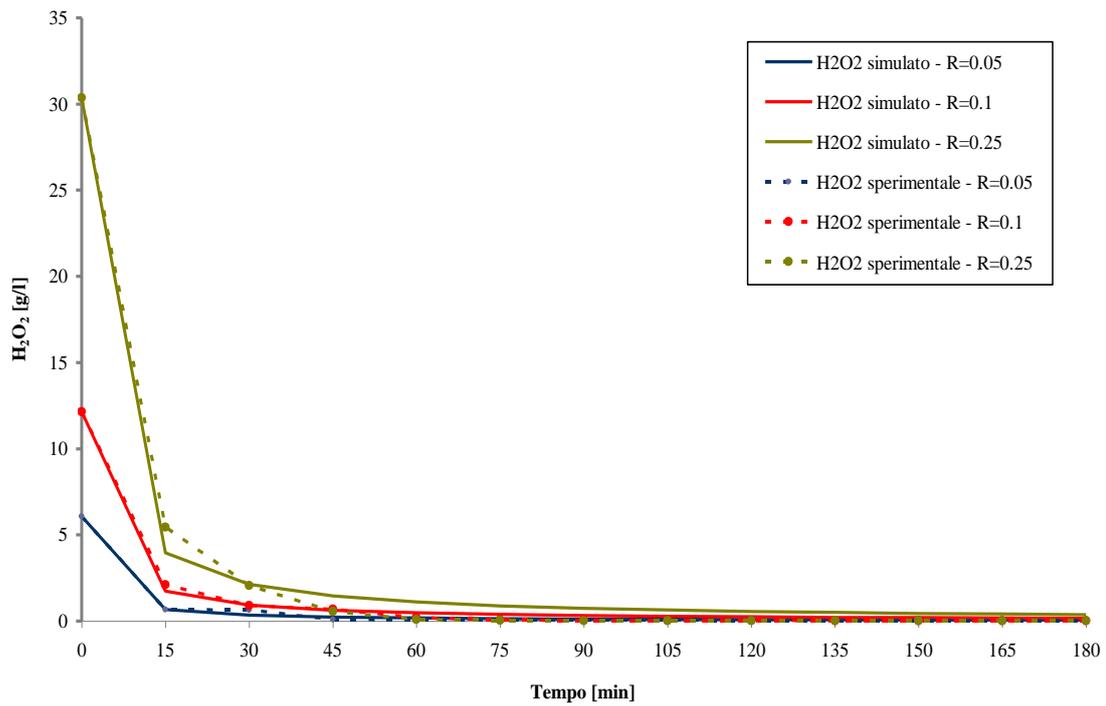


Figura 6. 22: Simulazioni dissociazione H_2O_2 per il pH 9 a $60^\circ C$ al variare di R .

Per poter confermare l'ordine della reazione di degradazione della frazione fenolica, si è proceduto a costruire l'andamento dei polifenoli a partire dall'eq.6.10, considerando come costante k , quelle calcolate mediante l'algoritmo in Matlab (Figg.6.23-6.31).

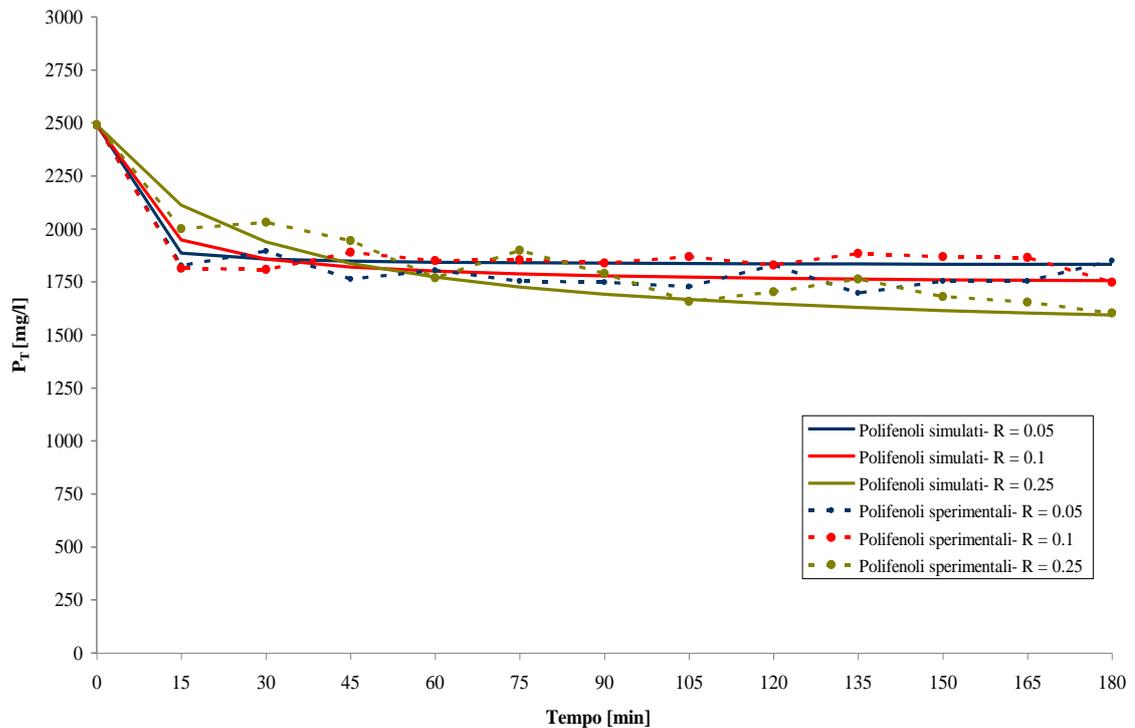


Figura 6. 23: Simulazioni degradazione P_T per il pH 7 a $20^\circ C$ al variare di R .

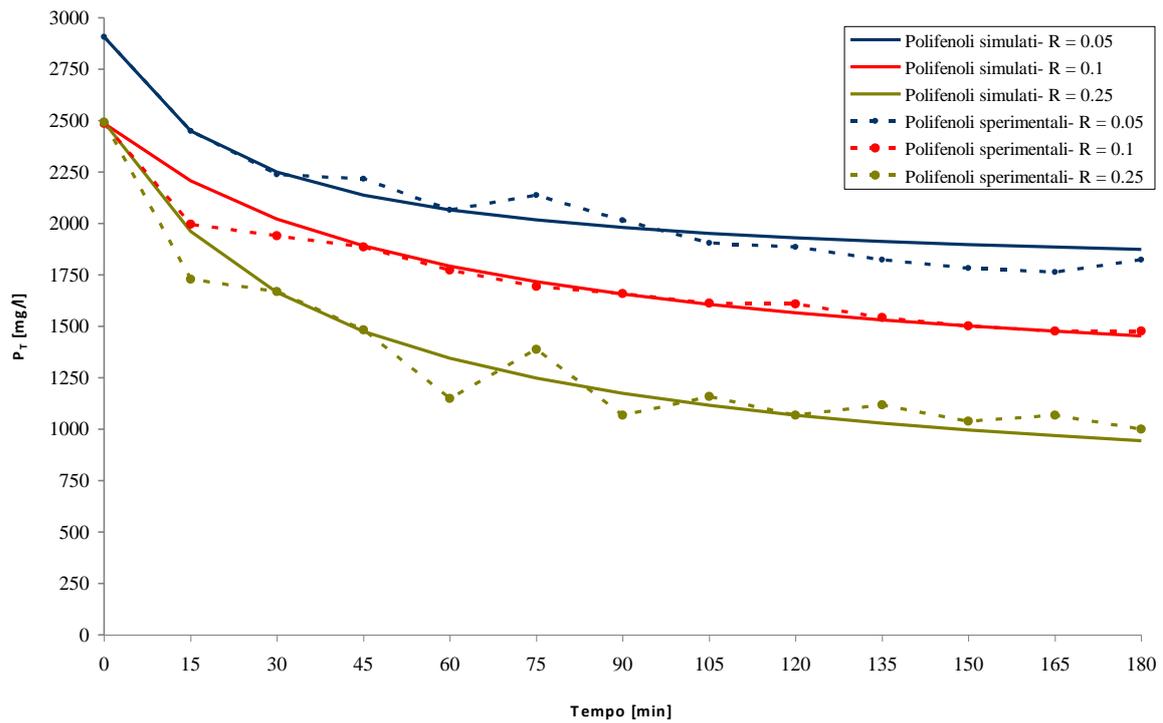


Figura 6. 24: Simulazioni degradazione P_T per il pH 7 a 40°C al variare di R.

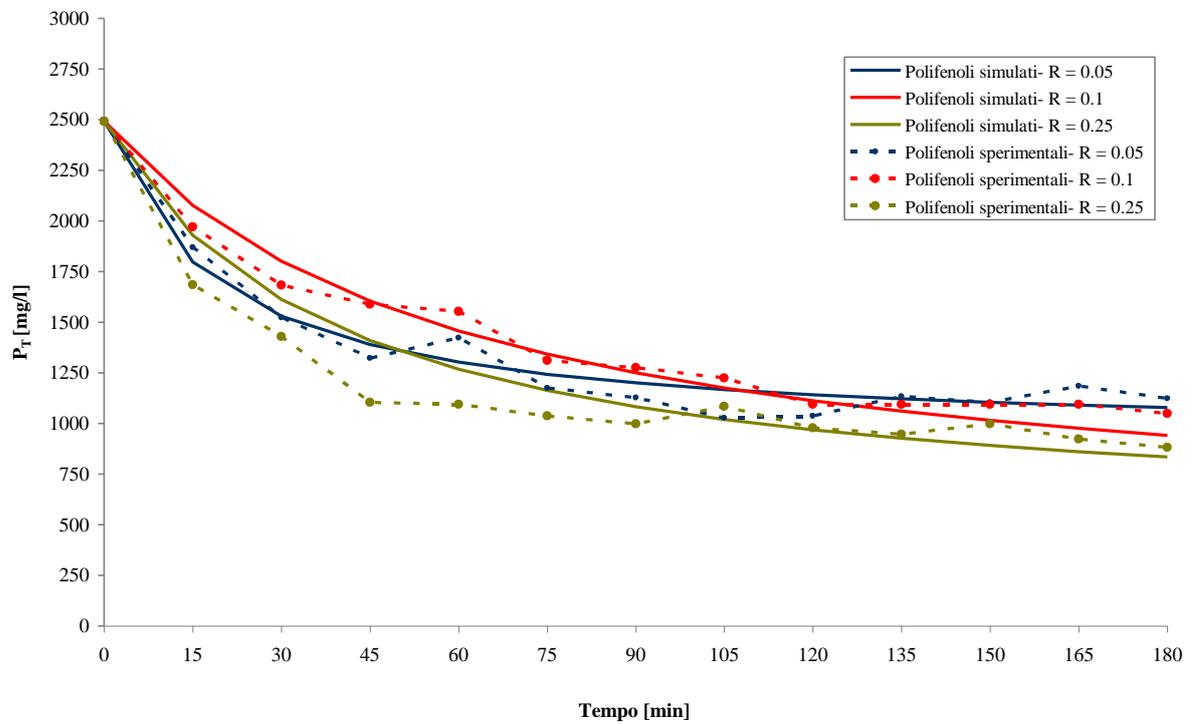


Figura 6. 25: Simulazioni degradazione P_T per il pH 7 a 60°C al variare di R.

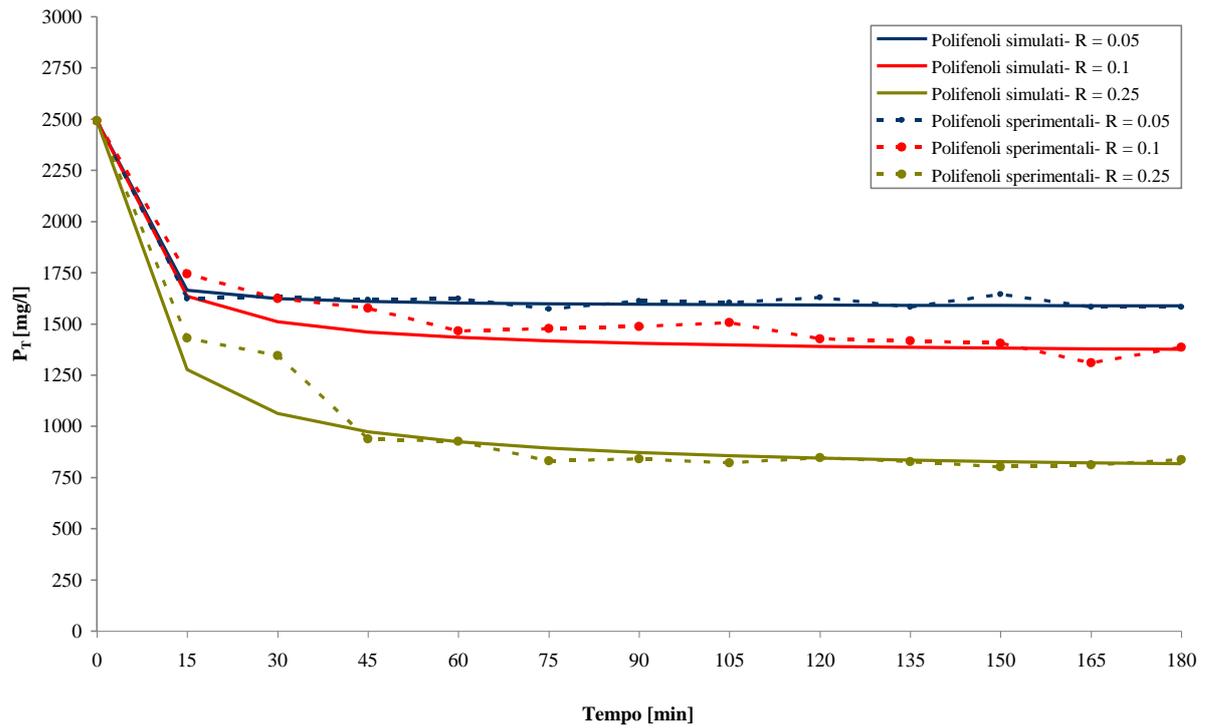


Figura 6. 26: Simulazioni degradazione P_T per il pH 8 a 20°C al variare di R .

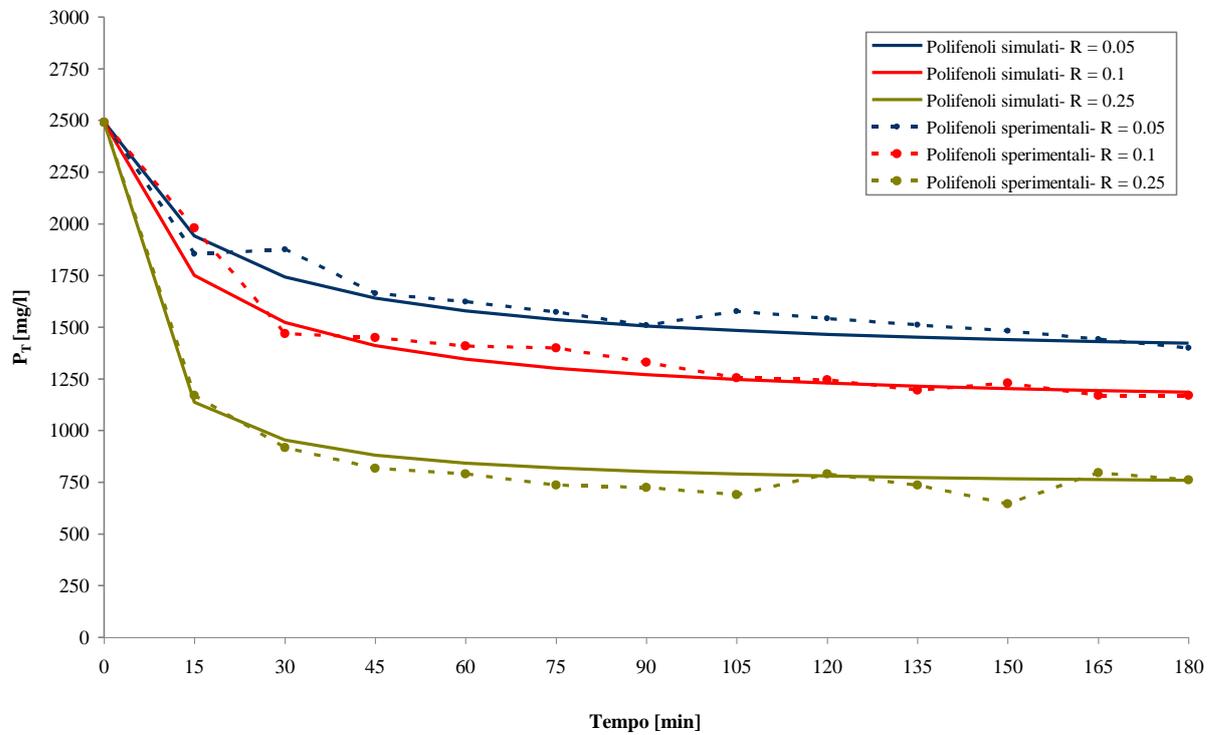


Figura 6. 27: Simulazioni degradazione P_T per il pH 8 a 40°C al variare di R .

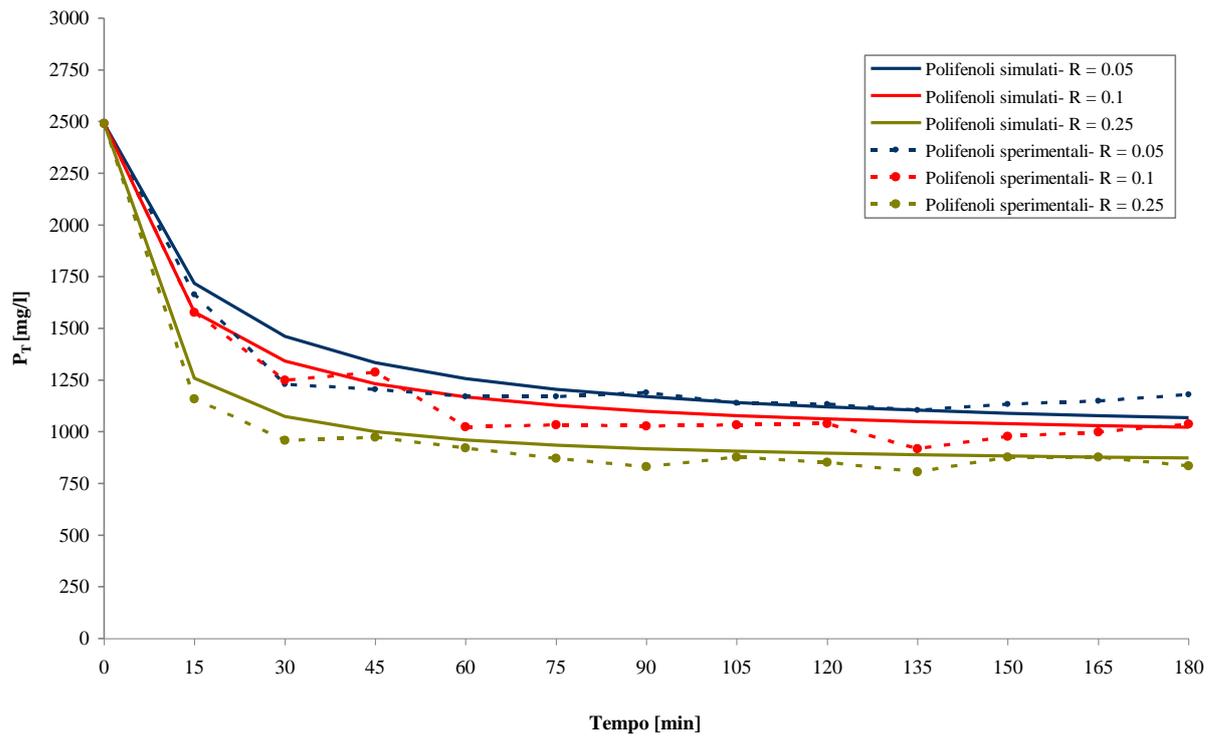


Figura 6. 28: Simulazioni degradazione P_T per il pH 8 a 60°C al variare di R.

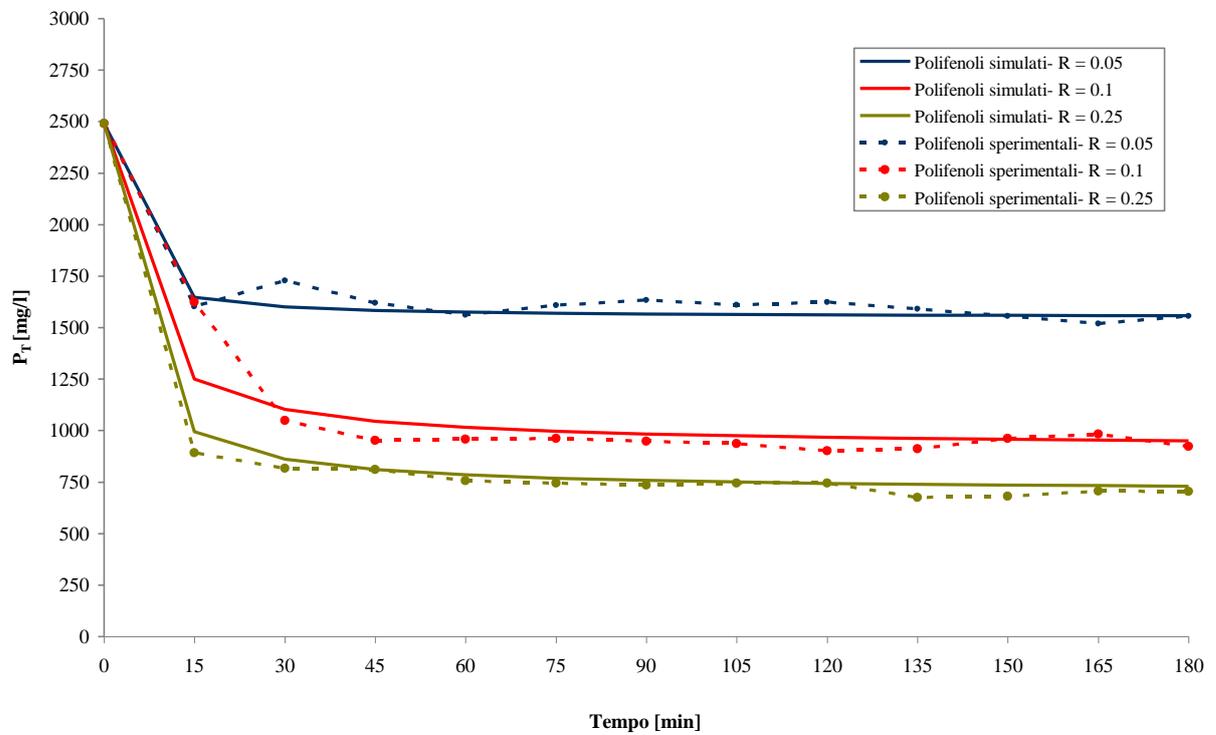


Figura 6. 29: Simulazioni degradazione P_T per il pH 9 a 20°C al variare di R.

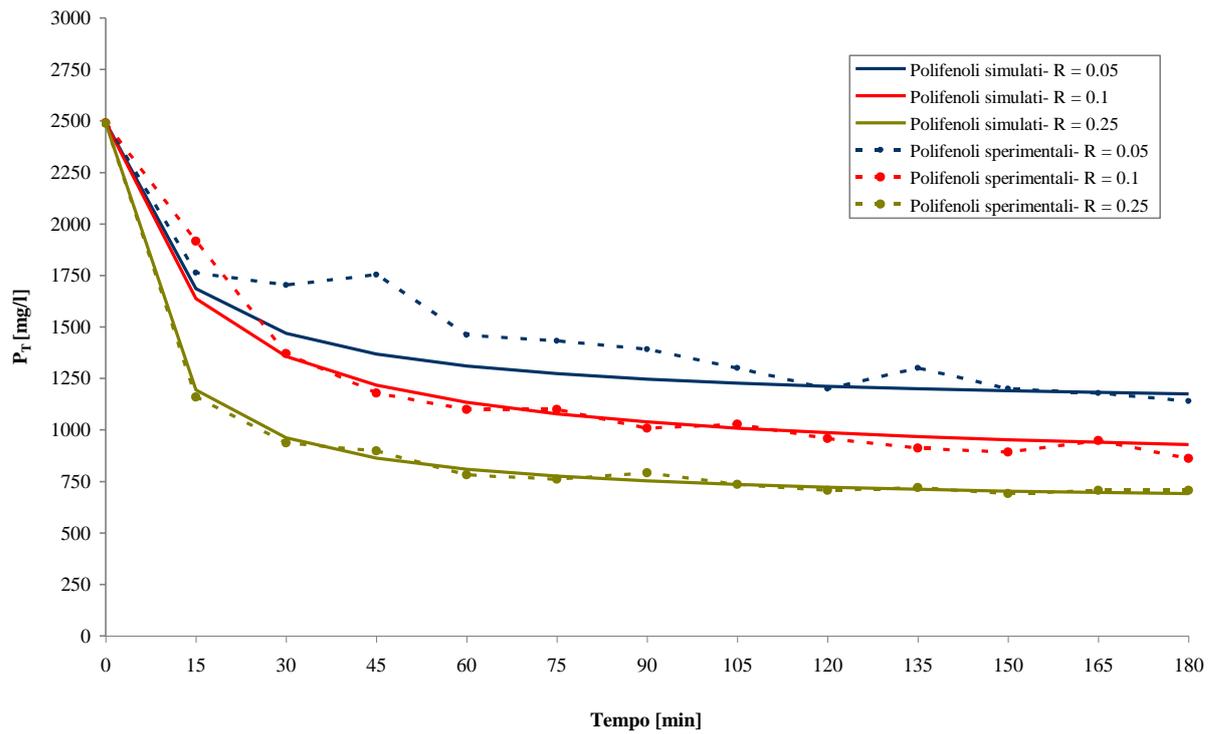


Figura 6. 30: Simulazioni degradazione P_T per il pH 9 a 40°C al variare di R.

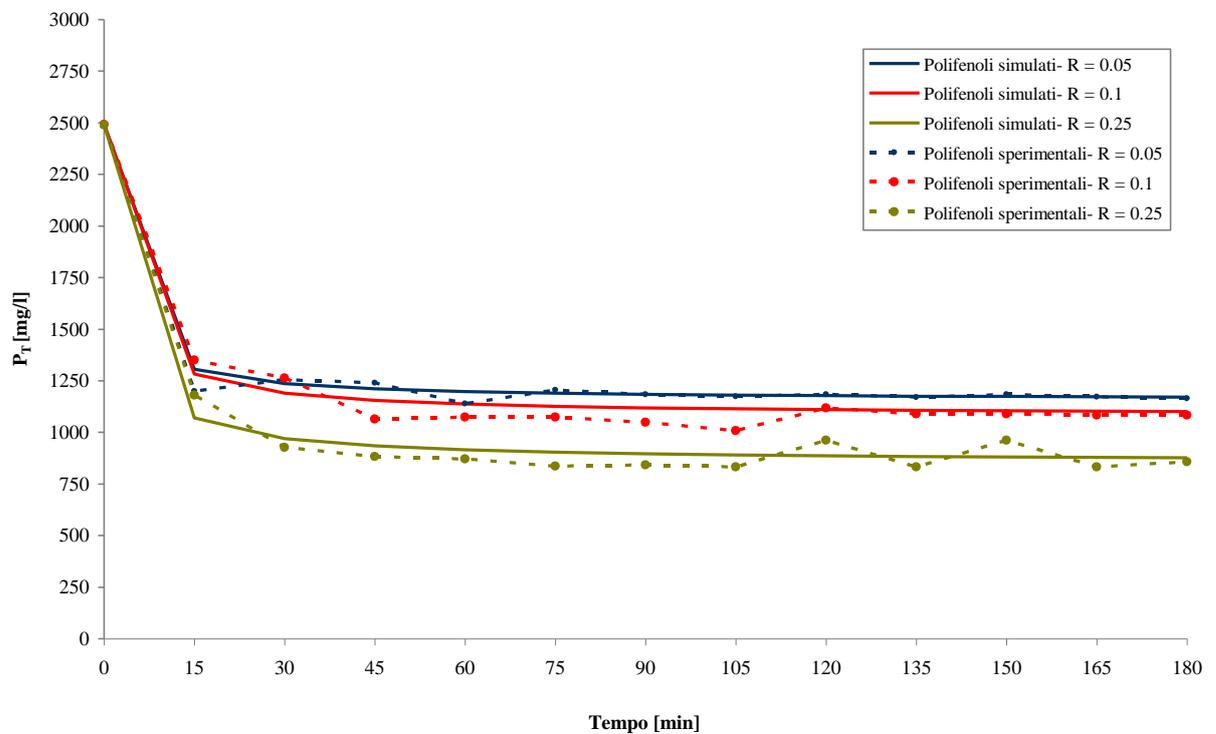


Figura 6. 31: Simulazioni degradazione P_T per il pH 9 a 60°C al variare di R.

Dalle simulazioni ottenute è evidente che il modello cinetico descrittivo della rimozione dei polifenoli, supposto essere dipendente esclusivamente dalla concentrazione del perossido d'idrogeno secondo una cinetica del secondo ordine, approssima accuratamente i dati sperimentali riscontrati nel corso delle prove (Figg.6.23-6.31). Tale corrispondenza conferma anche l'esattezza dell'ipotesi iniziali di cinetica di ordine zero rispetto alla concentrazione dei polifenoli. Pertanto, si può affermare che il pre-trattamento della sansa umida in ambiente basico mediante H_2O_2 può essere ben descritto dal modello cinetico complessivo del secondo ordine.

Nel seguito si riportano le costanti di velocità k , determinate per ciascun pH al variare di R e della temperatura, in funzione del dosaggio di perossido d'idrogeno impiegato (Fig.6.32).

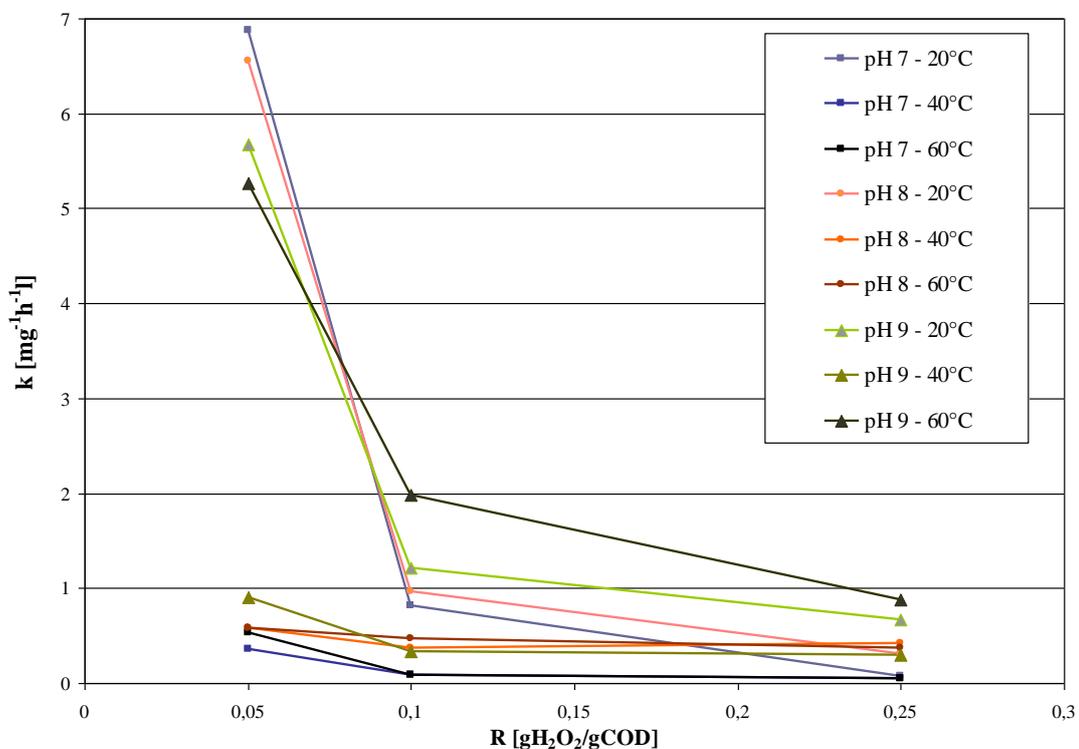


Figura 6. 32: Costanti di velocità k del pre-trattamento, al variare di R , T e pH

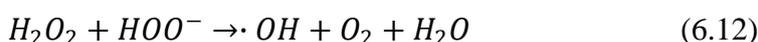
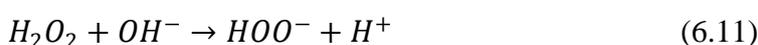
I valori ottenuti mostrano innanzitutto che le velocità specifiche del trattamento di ossidazione sono influenzate dalla quantità di H_2O_2 utilizzate nel sistema. È evidente, infatti, che il crescere del dosaggio impiegato, in particolare nei test condotti a $20^\circ C$, ha determinato una diminuzione dei valori delle costanti specifiche k . Questo si traduce in un più graduale consumo del perossido d'idrogeno e di ossidazione dei polifenoli, che, tuttavia, in presenza di adeguati dosaggi di H_2O_2 , consente di raggiungere efficienze elevate prolungando sufficientemente il tempo di reazione. Ciò trova riscontro con l'aumento dei rendimenti di abbattimenti riscontrati all'aumentare del dosaggio di perossido utilizzato per la conduzione

delle prove (Fig.6.6). Una tale dipendenza delle velocità di reazione dal dosaggio iniziale di perossido è in accordo con il lavoro di Crittenden et al. (1999) [6] nel trattamento di 1,2-dibromo-3-cloropropano (DBCP), in cui si ipotizza che, per elevate concentrazioni di H_2O_2 , si verifichi una reazione tra il perossido d'idrogeno in eccesso ed i radicali $\cdot OH$, con una riduzione della velocità di degradazione del DBCP.

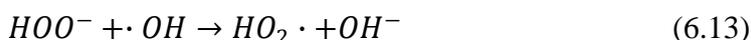
Contrariamente, l'aumento del pH generalmente determina, come si nota dai valori delle costanti cinetiche k (Grafico 6.32), un incremento delle velocità di reazione giustificabile con una più intensa decomposizione del perossido d'idrogeno favorita dalla presenza degli ioni OH^- . Infine, si rileva una riduzione delle velocità di reazione all'aumentare della temperatura da $20^\circ C$ a $40^\circ C$ mentre, l'incremento fino a $60^\circ C$ non determina un'ulteriore variazione significativa della costante cinetica. Solo operando a pH 9 è stato osservato un aumento della reazione rispetto alle velocità osservate a $40^\circ C$.

Nello specifico, a temperatura ambiente, i valori delle costanti cinetiche variano tra 5 e $7 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ per il rapporto inferiore di $0.05 \text{ g}_{H_2O_2}/\text{g}_{COD}$, per poi decrescere, portandosi a valori compresi tra $1 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $2 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, per R pari a $0.1 \text{ g}_{H_2O_2}/\text{g}_{COD}$ e dimezzarsi all'aumentare ulteriore del dosaggio fino $0.25 \text{ g}_{H_2O_2}/\text{g}_{COD}$, allineandosi così con le costanti determinate per le temperature maggiori. L'effetto positivo del pH risulta essere più evidente in corrispondenza dei due dosaggi più alti testati, con valori di k che crescono quasi proporzionalmente al valore del pH al cui aumento, infatti, il perossido d'idrogeno tende a dissociarsi più velocemente. Nel momento in cui si opera in condizioni di temperatura più elevate, $40^\circ C$ e $60^\circ C$, i valori delle costanti di velocità si mantengono inferiori ad $1 \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ nei test condotti a pH 8, mentre operando a 9 si ottiene un netto incremento delle velocità specifiche con temperature di $60^\circ C$, mentre a $40^\circ C$ i valori di k risultano simili a quelli riscontrati con il valore di pH intermedio.

Quanto fin qui esposto, induce ad ipotizzare che la complessità del processo sia legata alla presenza contemporanea di più effetti che agiscono con meccanismi consecutivi e/o paralleli nella cinetica globale del processo ossidativo. Infatti, in soluzioni basiche si verificano meccanismi di dissociazione del perossido d'idrogeno, che possono essere descritti dalle formule riportate nel seguito, in cui il perossido d'idrogeno, in presenza di ioni idrossido si decompone nell'anione HOO^- che reagisce a sua volta con una molecola indissociata di H_2O_2 , e porta alla formazione dei radicali ossidrilici:

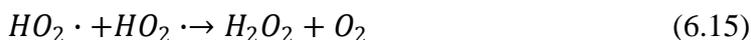
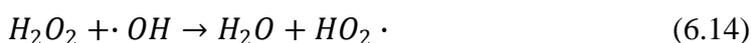


Questi ultimi, possono a loro volta reagire con gli ioni HOO^- e formare i radicali idroperossidi $\text{HO}_2\cdot$:



In tale ottica, è chiaro che le reazioni di dissociazione del H_2O_2 con successiva formazione di radicali ossidrilici $\cdot\text{OH}$ sono maggiormente favorite dalla concentrazione degli ioni $[\text{OH}^-]$ e, quindi, dall'aumento dei valori di pH, come confermato dagli andamenti delle costanti k riscontrate dalle prove di ossidazione condotte.

Gli andamenti riportati nel grafico di Fig.6.32, tuttavia, evidenziano un forte legame tra i valori della costante di velocità k e la concentrazione iniziale del perossido d'idrogeno che non può essere spiegato con il solo effetto di dissociazione descritto in precedenza. In particolare, la riduzione della costante cinetica riscontrata all'aumentare della quantità iniziale di perossido lascia ipotizzare un'ulteriore reazione di compensazione del perossido consumato. Ciò può essere spiegato con i seguenti meccanismi, che possono instaurarsi in presenza di elevati quantitativi iniziali di perossido:



Il perossido d'idrogeno in eccesso tende a reagire con i radicali $\cdot\text{OH}$ consumandoli e producendo radicali idroperossido, che, a loro volta, si consumano autonomamente portando alla produzione di H_2O_2 ed ossigeno. Tale sequenza di reazioni attenua il consumo netto di perossido prolungando la sua presenza nel sistema reagente. Ciò giustifica i maggiori rendimenti di abbattimento dei polifenoli riscontrati al termine delle tre ore di trattamento nelle prove condotte con i maggiori rapporti $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$, nonostante le velocità complessive di reazione risultino inferiori rispetto a quelle osservate in presenza di un minor quantitativo iniziale di H_2O_2 . Difatti, il meccanismo di rigenerazione dell' H_2O_2 , seppur rallentando la reazione, consente, comunque, una maggiore resa di utilizzazione del perossido nell'ossidazione dei polifenoli.

I risultati sperimentali sembrano, inoltre, suggerire che il meccanismo di auto-alimentazione sia favorito anche dall'aumento della temperatura fino a 40°C , valore per cui, in effetti, si manifesta una riduzione della costante di velocità di reazione rispetto alle condizioni di temperatura ambiente, ma con rendimenti di abbattimento dei polifenoli generalmente superiori.

In conclusione, è interessante far notare che le indagini sperimentali e lo studio cinetico hanno consentito di individuare nuovi meccanismi di reazione del H_2O_2 in ambiente alcalino. Allo

stato attuale, infatti, la letteratura scientifica, riporta generalmente, per i trattamenti di delignificazione con il H_2O_2 , in ambienti alcalini, l'innescarsi delle sole reazioni di produzione dei radicali ossidrilici tramite la formazione degli HOO^- [7, 8, 9], ma non quella di auto-generazione, ipotizzata in altri contesti [6].

6.3.2.3 Prove III-B. Efficienza del processo sulle acque di vegetazione

Poiché dai test condotti sulle sanse è stato evidenziato come la temperatura influenzi il trattamento fino a valori di 40°C e le maggiori rese di abbattimento di ottengono per pH di almeno 9, il trattamento sulle acque di vegetazione è stato condotto variando i dosaggi di perossido d'idrogeno da $0.025 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ a $1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, il pH tra 9 a 11 e la temperatura tra 25°C e 40°C .

Come si può osservare dal grafico 6.33, le curve relative agli abbattimenti dei polifenoli presentano, per tutte le condizioni testate, un andamento asintotico all'aumentare del dosaggio di perossido d'idrogeno impiegato. Le rese partono in tutti i casi da valori al di sotto del 20% e tendono a valori compresi tra l'80% ed il 90% in corrispondenza del dosaggio massimo. A temperatura ambiente, le variazioni più consistenti si verificano aumentando il pH da 9 a 10, fino a R pari a $0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, oltre il quale la differenza tende ad annullarsi, mentre un ulteriore aumento di un punto del pH, a partire da $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, si riflette su un aumento del 10-15% delle rese complessive, che si mantiene pressoché costante fino a $1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, anche se, già per dosaggi di $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, si riescono ad ottenere rese prossime al 70%, che aumentano fino all'80% con un dosaggio di $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$.

L'aumento della temperatura favorisce ulteriormente le rese di rimozione dei polifenoli, sebbene, in questo caso, l'influenza del pH sia maggiore nel passare da 9 a 10 che non da 10 a 11, come visto in precedenza. In questo caso le rese massime ottenibili variano dall'85% al 90%. A parità di pH, un aumento della temperatura favorisce i valori per pH pari a 9 e 10, mentre non apporta particolari migliorie per pH pari a 11. Nonostante la temperatura sembra avere un effetto significativo nel trattamento delle acque di vegetazione, anche in tal caso, così come evidenziato dalle prove condotte sulle sanse, soddisfacenti rese di abbattimento possono essere ottenute operando a temperatura ambiente con un dosaggio di $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ ed operando a pH 9.

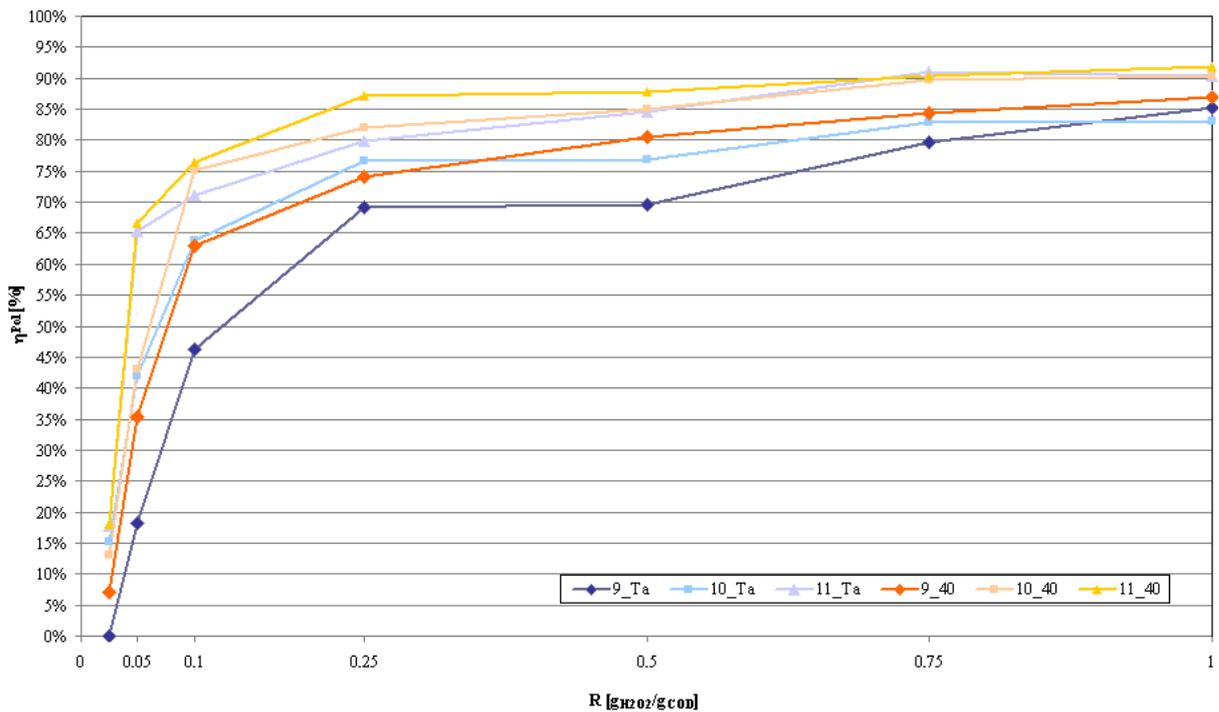


Figura 6.33 : Abbattimento dei polifenoli in campioni di acqua di vegetazione al variare del dosaggio, del pH e della temperatura

I risultati rilevati per gli acidi volatili (Fig.6.34) confermano quanto esposto in precedenza, circa l'utilità di lavorare a temperatura ambiente, soprattutto per i dosaggi di perossido più bassi.

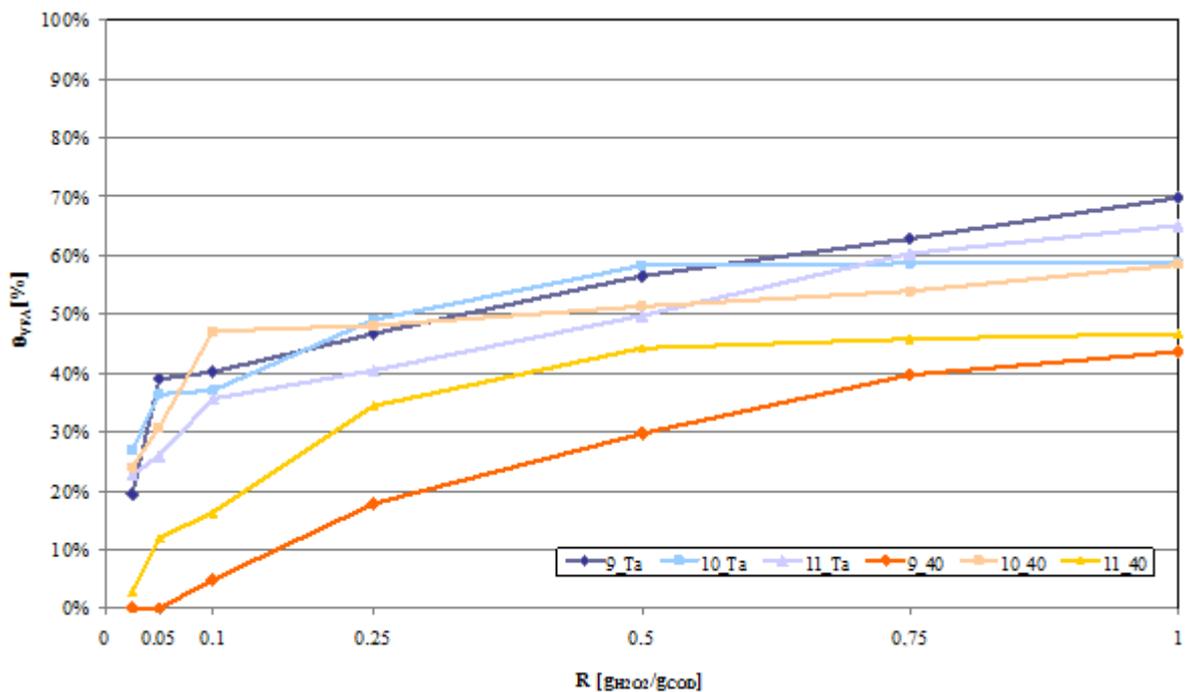


Figura 6.34 : Produzione degli acidi volatili in campioni di acqua di vegetazione al variare del dosaggio, del pH e della temperatura

In particolare, alla temperatura di circa 25°C, gli andamenti sono linearmente crescenti con il rapporto R, con valori iniziali, in corrispondenza dei dosaggi inferiori a 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}, variabili tra il 20% ed il 40%, fino a raggiungere, al variare di R, con incrementi quasi costanti del 6-7%, un resa complessiva del 65-70%. L'effetto del pH non risulta significativo, se non per il fatto che aumentando tale parametro fino a portarlo ad 11, si registra, almeno fino a R pari a 0.5 g_{H2O2}/g_{COD}, una riduzione dell'effetto di produzione dei VFA, che tende, invece, ad uniformarsi per dosaggi superiori. Andamenti diversi si verificano nel momento in cui la temperatura di processo viene innalzata fino a 40°C. In tali circostanze, infatti, l'effetto del pH è più marcato per tutti i dosaggi di reagente usati. A pH 9, le produzioni complessive raggiungono appena il 40% in corrispondenza del dosaggio maggiore, mentre lo stesso valore, a temperatura ambiente, lo si è raggiunto già a dosaggi pari a 0.05 g_{H2O2}/g_{COD}; l'incremento a 10 del pH, favorisce un aumento medio, al crescere di R, nella produzione di acidi volatili del 25%, rispetto ai valori registrati al pH 9, tuttavia, considerando l'andamento specifico, si può notare come, al di là di valori superiori a 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}, le produzioni tendono a stabilizzarsi fino a 0.5 g_{H2O2}/g_{COD}, per poi aumentare di un massimo del 10% in corrispondenza di 1 g_{H2O2}/g_{COD}. Le cose peggiorano aumentando ulteriormente il pH fino a 11, con riduzioni a tutti i dosaggi, di circa il 10-15% delle rese di produzione rispetto agli analoghi del pH 10.

6.3.2.4 Prove IV-B. Impiego della calce per correggere il pH

Nella figura 6.35, sono riportati i risultati delle prove eseguite su campioni di acque di vegetazione a dosaggi pari a 0.1 e 0.25 g_{H2O2}/g_{COD}, in condizioni di pH nell'intorno di 10 e a temperatura ambiente. In particolare, la prova è stata condotta su 4 diversi campioni, due per ogni rapporto perossido d'idrogeno/carico organico, in cui, per innalzare il pH sono state testate due diverse basi, l'idrossido di sodio 10N e la calce. Dalle analisi fatte, è emerso che, effettuando la correzione del pH con la calce, si ottiene una percentuale di abbattimento dei polifenoli maggiore in particolare per il rapporto 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}, con il quale si raggiungono efficienze superiori al 70%. Un minore scarto si manifesta operando con dosaggi pari a 0.25 g_{H2O2}/g_{COD}, per i quali l'efficienza si attesta intorno all'80%. Tali risultati evidenziano come l'utilizzo della calce, più economica rispetto all'uso dell'idrossido di sodio, consentirebbe anche una riduzione del dosaggio di perossido. Tuttavia è da tenere in considerazione che il suo utilizzo, determinerebbe la formazione di un precipitato di difficile gestione e causerebbe una riduzione del contenuto di sostanza organica particolata e, quindi, una diminuzione del potenziale energetico della matrice da avviare a successiva digestione.

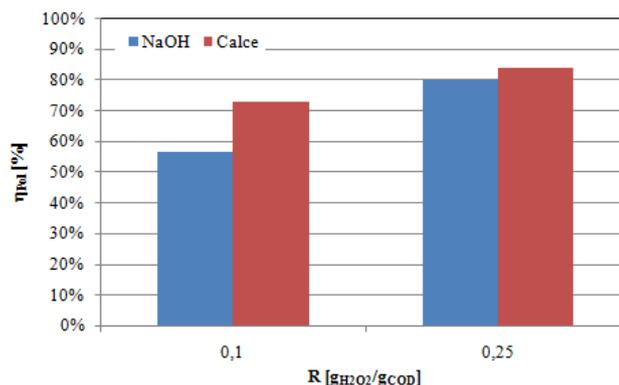


Figura 6.35 : Abbattimento dei polifenoli riscontrato sui campioni di AV al variare del dosaggio e della base impiegata per innalzare il pH

Quindi l'uso della cale deve essere valutato in funzione delle caratteristiche della matrice da trattare, analizzando attentamente i vantaggi e gli svantaggi che ne deriverebbero.

6.3.3 Prove di ossidazione con H₂O₂ e NaClO condotte sul siero di latte

Come già detto nel Capitolo 5, al fine di pre-trattare il siero di latte, nell'ottica di un successivo impiego in reattori anaerobici, sono stati testati due diversi processi di ossidazione, uno mediante l'impiego del perossido d'idrogeno, secondo le modalità già viste per i reflui oleari, ed uno mediante ipoclorito di sodio. Entrambi i trattamenti sono finalizzati all'aumento del contenuto di acidi volatili ed alla riduzione dell'azoto proteico presenti nel refluo caseario. I risultati ottenuti sono riportati e discussi nel seguito.

6.3.3.1 Prove di ossidazione con H₂O₂

I risultati dei test di ossidazione condotti utilizzando il perossido di idrogeno hanno evidenziato un rapido aumento delle concentrazioni di acidi volatili all'aumentare del rapporto H₂O₂/COD (Fig.6.36). Già con il minore dosaggio di 0.05 gH₂O₂/gCOD si verifica il triplicarsi del contenuto di VFA che, dal valore caratteristico del siero di 2.57g/L, si porta a circa 8 g/L. Con dosaggi maggiori, si assiste ad una crescita esponenziale della produzione di VFA fino a raggiungere valori di concentrazione prossimi a 60 g/L. Tali risultati evidenziano l'elevata efficacia del processo ossidativo che, senza l'ausilio di ioni metallici, risulta in grado di migliorare la biodegradabilità del siero da latte senza ridurre significativamente il contenuto totale di composti organici, essendo limitati gli abbattimenti del COD a valori inferiori al 10% per rapporti di R pari a 0.5 gH₂O₂/gCOD e di circa il 32% per valori superiori ad 1 gH₂O₂/gCOD (Fig.6.37). Tali risultati sono giustificabili dalla reazione di decomposizione del perossido di idrogeno in ambiente mediamente basico, che, anche a temperatura ambiente e senza catalizzatori, determina la formazione di radicali ossidrili in grado di ossidare i

composti recalcitranti in composti intermedi prontamente biodegradabili, ma senza raggiungere la completa mineralizzazione del substrato. Il limitato consumo di sostanza organica associata all'aumento della componente facilmente degradabile, consente di mantenere il potenziale energetico della matrice, aumentando la velocità con cui può essere trasformato in biogas in un successivo trattamento anaerobico. Difatti, la preventiva conversione del materiale complesso in acidi volatili consente di ridurre la fase di idrolisi che normalmente rappresenta lo step limitante dei processi digestivi.

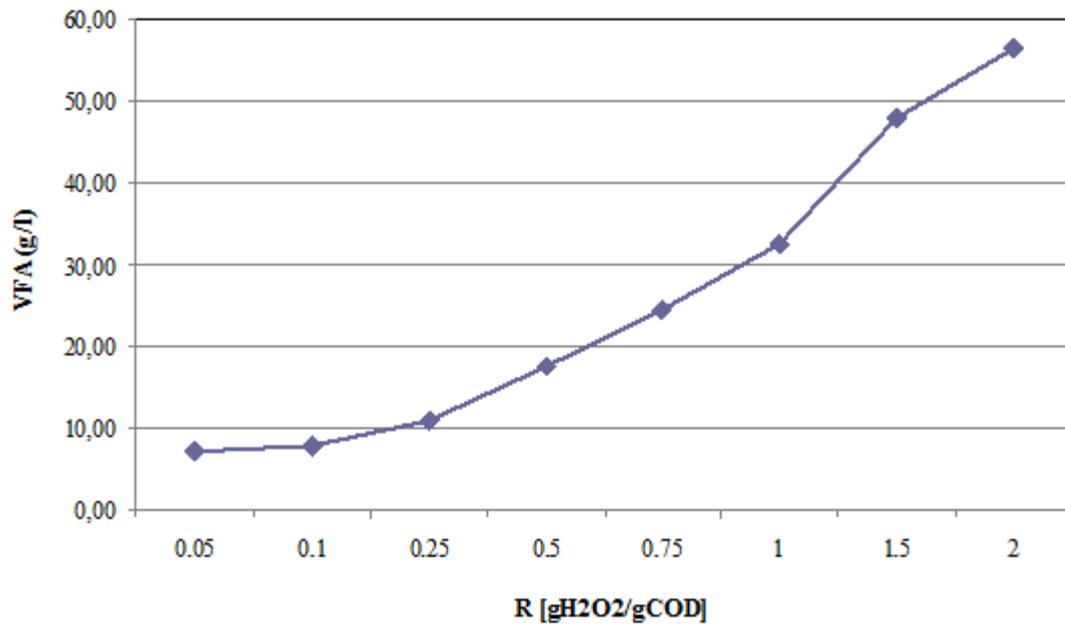


Figura 6.36 : Concentrazioni di VFA vs. dosaggio di H₂O₂

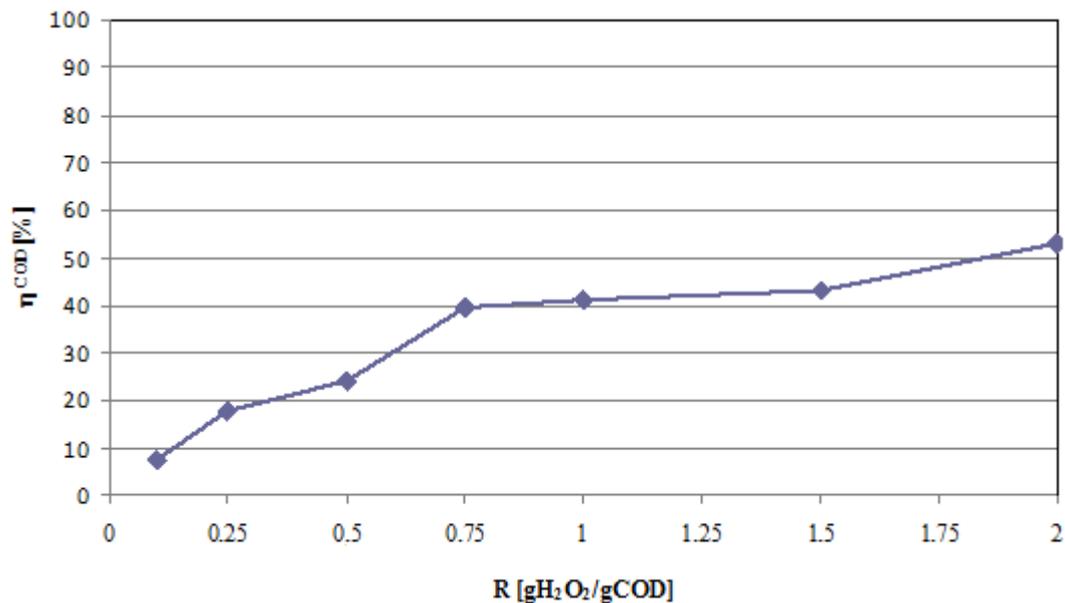


Figura 6.37 : Rendimenti di abbattimento del COD vs. dosaggio di H₂O₂

Limitati sono risultati anche gli abbattimenti di azoto proteico (Fig.6.38) indotti dal processo ossidativo, rendimenti che, infatti, si attestano al di sotto del 10% per dosaggi inferiori a 0.5 gH₂O₂/gCOD ed a circa il 13% per i rapporti R maggiori.

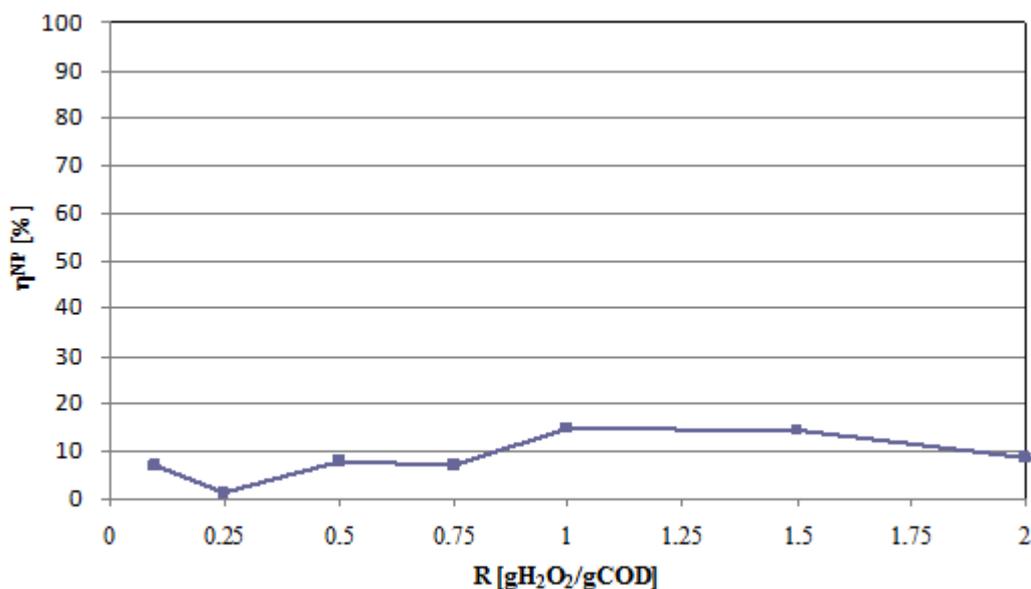


Figura 6.38 : Rendimenti di abbattimento delle proteine vs. dosaggio di H₂O₂

6.3.3.2 Prove di ossidazione con NaClO

I test condotti con ipoclorito di sodio non hanno consentito di ottenere un incremento del tenore di acidi volatili altrettanto elevato rispetto alle prove condotte con H₂O₂. Difatti, anche se con il dosaggio minimo testato il tenore di VFA si è quasi triplicato, attestandosi a circa 7.5 g/L, i valori si sono poi mantenuti pressoché costanti anche per tutti i dosaggi maggiori (Fig.6.39).

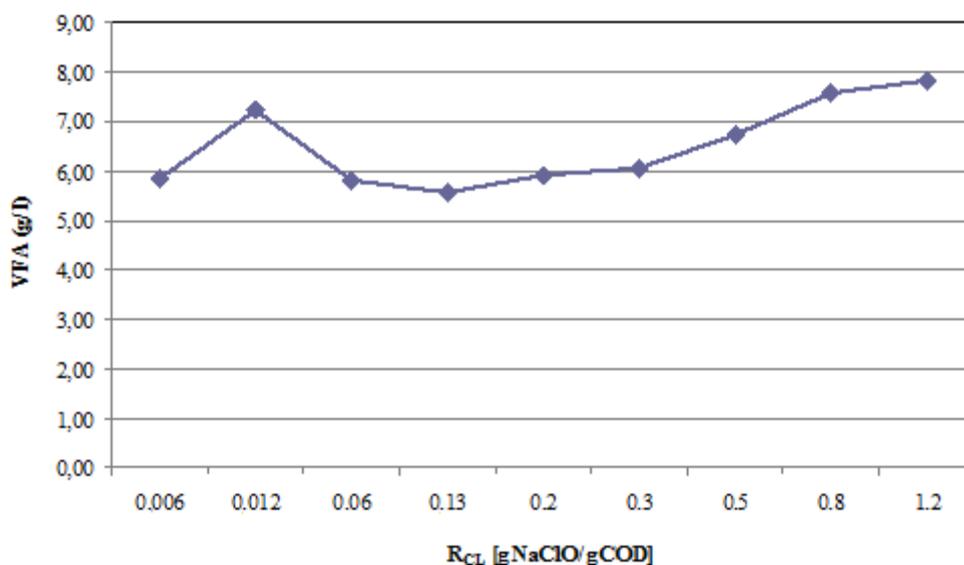


Figura 6.39 : Concentrazioni di VFA vs. dosaggio di NaClO

Al contrario, l'ipoclorito di sodio ha mostrato un'elevata efficacia nella rimozione dell'azoto proteico (Fig.6.40). Infatti, nonostante per aggiunte di ipoclorito inferiori a $0.13 \text{ g}_{\text{NaClO}}/\text{g}_{\text{COD}}$ si siano riscontrati abbattimenti delle proteine prossime al 10%, paragonabili alle efficienze ottenute operando con l' H_2O_2 a rapporti inferiori a $0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, all'aumentare del dosaggio di NaClO si manifesta una crescita esponenziale dei rendimenti fino ad un valore massimo di circa il 70%. Tali risultati confermano l'efficacia dell'ipoclorito nella trasformazione dell'azoto proteico riportati in recenti lavori di letteratura [10], trasformazione che, tuttavia, non favorisce la produzione di acidi volatili come già evidenziato in precedenza.

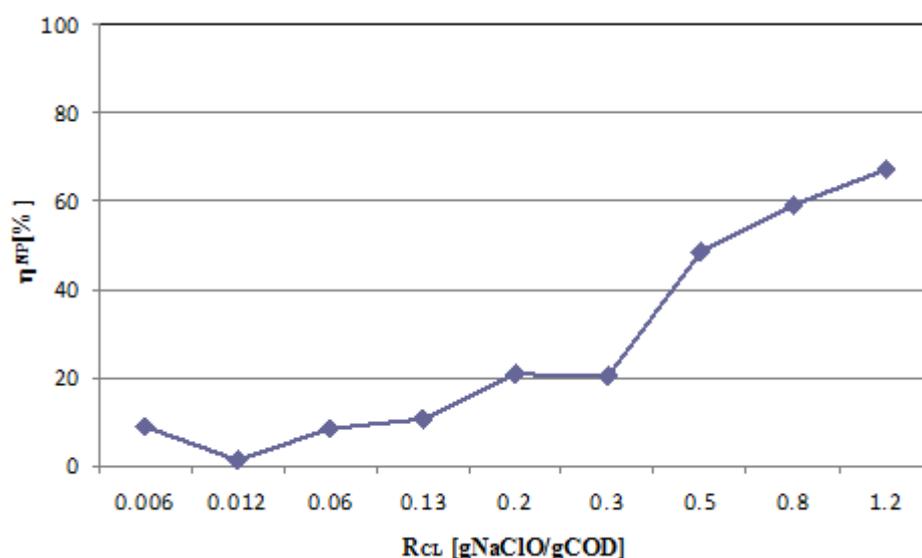


Figura 6.40: Rendimenti di abbattimento delle proteine vs. dosaggio di NaClO

L'ossidazione con ipoclorito, inoltre, analogamente a quanto riscontrato nel trattamento con perossido d'idrogeno, non determina elevati abbattimenti del carico organico (Fig.6.41). Infatti, si sono riscontrate riduzioni del COD inferiori al 20% per rapporti inferiori a $0.3 \text{ g}_{\text{NaClO}}/\text{COD}$, e mediamente del 35% per i dosaggi superiori.

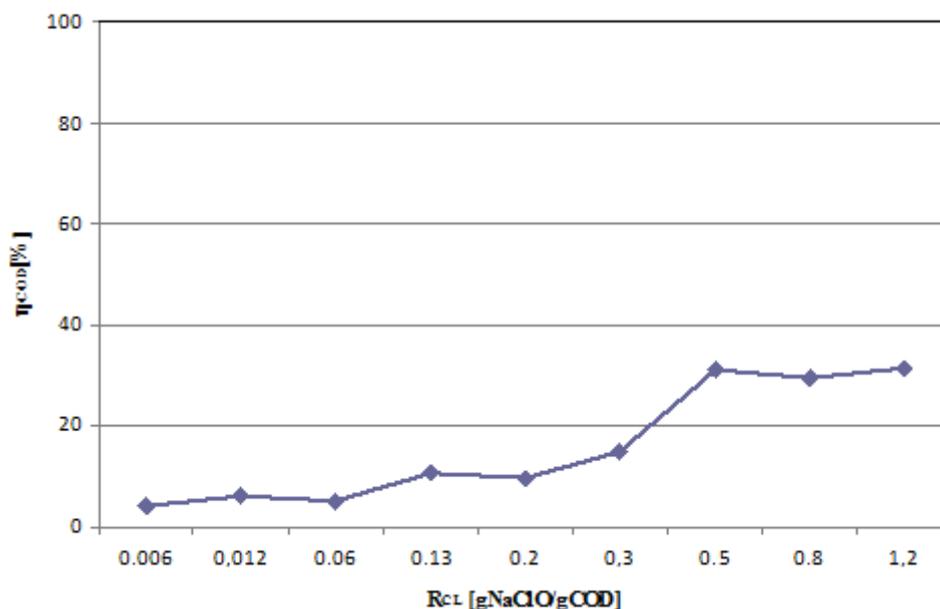


Figura 6.41: Rendimenti di abbattimento del COD vs. dosaggio di NaClO

In conclusione, i trattamenti di ossidazione chimica condotti sul siero con l'impiego di due diversi ossidanti, H₂O₂ al 35% m/v e Candeggina al 13% di NaOCl, si sono dimostrati utili strumenti per migliorare le caratteristiche di digeribilità del siero. In particolare, a seguito del trattamento del refluo caseario con perossido d'idrogeno, si è registrato un notevole aumento della concentrazione degli acidi grassi volatili, che rappresentano composti organici facilmente biodegradabili, mentre l'incremento di tale parametro si è mantenuto più graduale con il trattamento mediante ipoclorito di sodio, il quale, però, ha fornito un apprezzabile abbattimento dell'azoto proteico. In entrambi i casi, la rimozione del carico organico si è mantenuto nell'ordine del 30%.

6.3.4 Prove di ossidazione con H₂O₂ in ambiente alcalino su miscele di biomasse

Ulteriori applicazioni del processo di ossidazione mediante perossido d'idrogeno in condizioni alcaline sono state condotte su 4 diverse miscele di matrici, così come descritto nel Capitolo 5. La composizione di ciascuna miscela è riportata in Tab.6.2, mentre la composizione chimico-fisica è riassunta nella Tab.6.3.

<i>Matrice</i>	<i>Sansa</i>	<i>Siero</i>	<i>Refluo</i>	<i>Digestato</i>
<i>Campione</i>	[g]	[g]	<i>bovino</i>	[g]
			[g]	
Miscela 1	300	300	-	-
Miscela 2	300	180	-	120
Miscela 3	500	200	300	-
Miscela 4	500	-	-	500

Tabella 6. 2: Composizione quantitativa delle miscele rispetto alle singole matrici impiegate

Parametro	U.M.	Miscela 1	Miscela 2	Miscela 3	Miscela 4
pH	-	3.92	4.82	5.89	7.68
Conducibilità	[mS/cm]	10.81	11.17	11.96	17.93
COD totale	[g/kg]	182.50	166.50	185	78.81
Polifenoli	[g/l]	2.82	2.62	2.11	1.64
VFA	[g/l]	0.77	1.14	4.95	6.19

Tabella 6. 3: Caratteristiche chimico-fisiche delle miscele impiegate nel corso delle sperimentazioni

Come si può vedere dai risultati riportati nella tabella 6.3, le miscele sono caratterizzate da elevate concentrazioni di sostanza organica e di polifenoli. Il pH è ancora acido per le miscele 1, 2 e 3, mentre è di poco superiore alla neutralità per la miscela 4, in cui il digestato rappresenta il 50% del volume totale.

Nella figura 6.42 sono riportati i risultati ottenuti dal trattamento delle miscele 1-3 con perossido d'idrogeno in condizioni alcaline (pH 9), a temperatura ambiente e variando il dosaggio dell'ossidante.

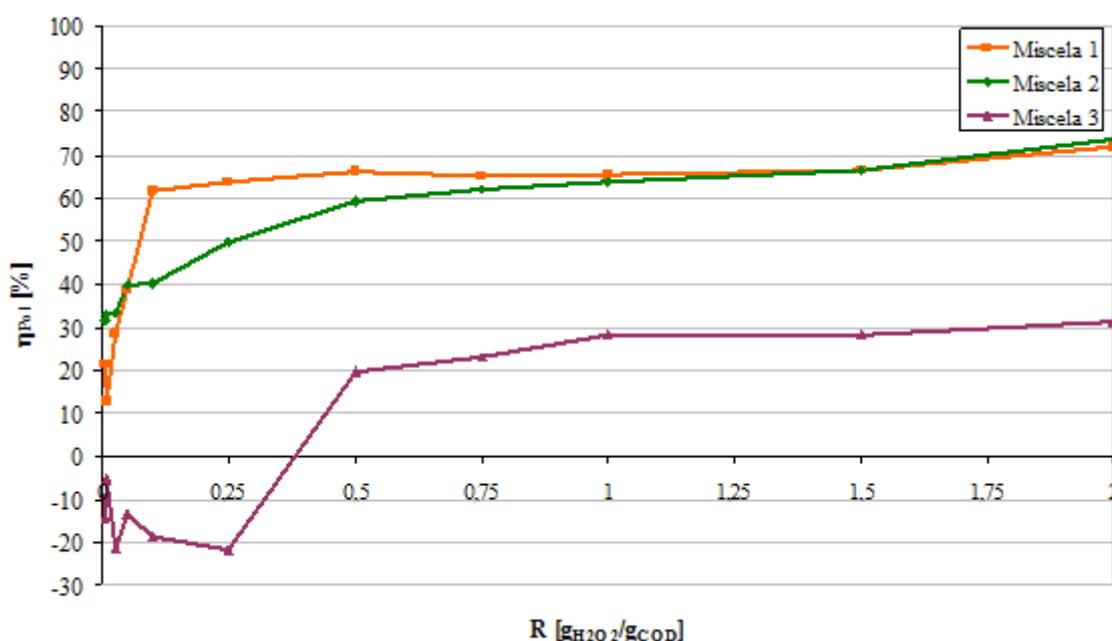


Figura 6.42 : Percentuali di abbattimento dei polifenoli nelle miscele 1,2 e 3

Gli andamenti delle concentrazioni dei polifenoli mostrano come le rese di rimozione dei polifenoli per la miscela 1, costituita da sansa e siero partono all'incirca dal 20% per poi raggiungere repentinamente il 62% in corrispondenza del rapporto 0.1 g_{H₂O₂}/g_{COD}. Da questo valore in poi, all'aumentare dei dosaggi di perossido d'idrogeno impiegato per l'ossidazione, non corrisponde un aumento degli abbattimenti che raggiungono, solo per il dosaggio più alto, un valore di poco superiore al 70%. L'andamento relativo alla miscela 2, costituita da sansa,

siero e digestato, presenta una crescita asintotica che, partendo da valori prossimi al 30% con il dosaggio più basso, cresce fino a valori intorno al 60% per il dosaggio di $0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, valore che rimane più o meno invariato fino al rapporto $1.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$ ed aumenta di poco più del 10% in corrispondenza del rapporto maggiore. La situazione cambia notevolmente per la miscela 3, costituita da sansa, siero e refluo bovino, per la quale, i rendimenti risultano generalmente più bassi rispetto agli altri casi e, addirittura, per i dosaggi compresi tra 0.005 e $0.25 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, sono risultati negativi. Ciò è imputabile, presumibilmente, ad un effetto di interferenza sulla determinazione analitica dei polifenoli legato alla presenza in soluzione, al termine del trattamento, di quantità di lignina tali da reagire con il reattivo Folin adoperato per la misura dei composti fenolici. Tale elemento, infatti, presente nei composti lignocellulosici solidi che caratterizzano il refluo bovino, viene efficacemente solubilizzato dall'azione del perossido in ambiente basico. Pertanto, i rendimenti riportati in Fig.6.42 sono probabilmente non rappresentativi delle effettive efficienze di rimozione dei polifenoli.

Andamenti congruenti a quelli riportati in Fig.6.42, si sono osservati per gli acidi grassi volatili, di cui, in Fig.6.43, si riportano le produzioni in funzione delle concentrazioni iniziali. Come si può osservare, le produzioni maggiori sono state ottenute in seguito a pre-trattamento della miscela 1, in cui, a partire dal rapporto $0.5 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, si verifica, inoltre, un repentino aumento al variare del dosaggio di H_2O_2 impiegato. Ciò è in linea anche con quanto osservato per il solo trattamento del siero (Fig.6.35).

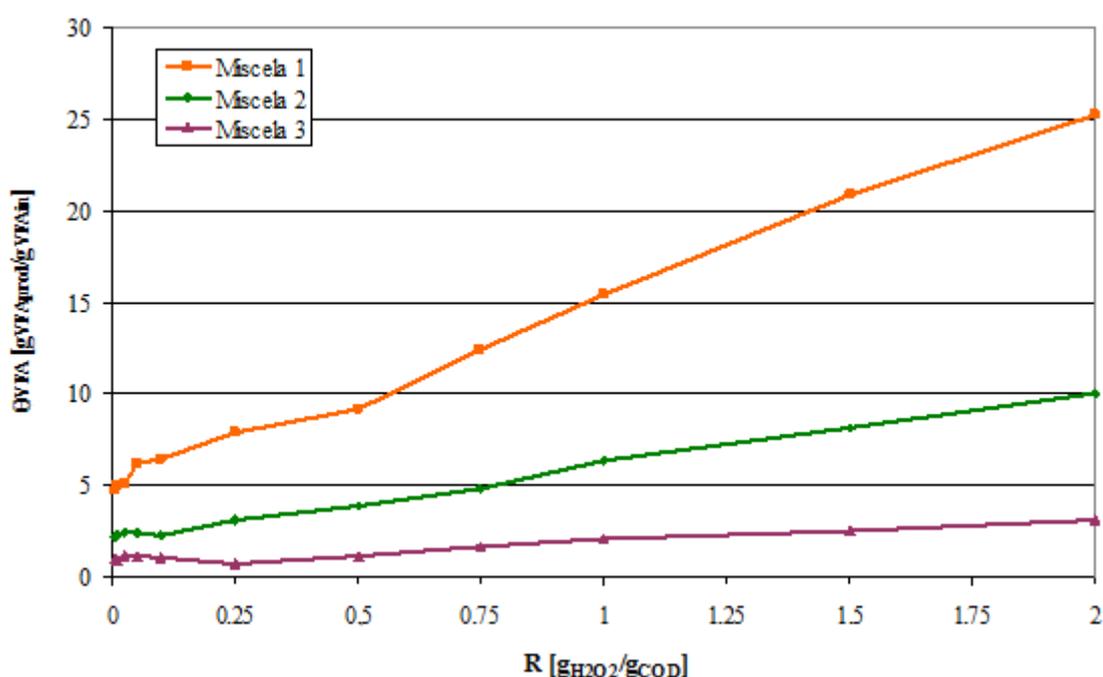


Figura 6.43 : Produzione dei VFA nelle Miscele 1,2,3

Un andamento analogo si è registrato per la miscela 2, seppur con produzioni inferiori e crescite meno marcate, mentre il trattamento della miscela 3 non ha prodotto incrementi significativi di VFA. Tale modesta produzione può essere dovuta al fatto che il perossido di idrogeno, reagendo con i composti legnosi presenti nel refluo bovino, non permette l'ossidazione delle sostanze solubili complesse dalla quale scaturisce la formazione gli acidi volatili.

Al termine del trattamento di ossidazione, oltre alle determinazioni dei polifenoli e degli acidi volatili, sono stati determinati anche i valori di COD residui al fine di valutarne gli effetti di rimozione dovuti al pre-trattamento (Fig. 6.44).

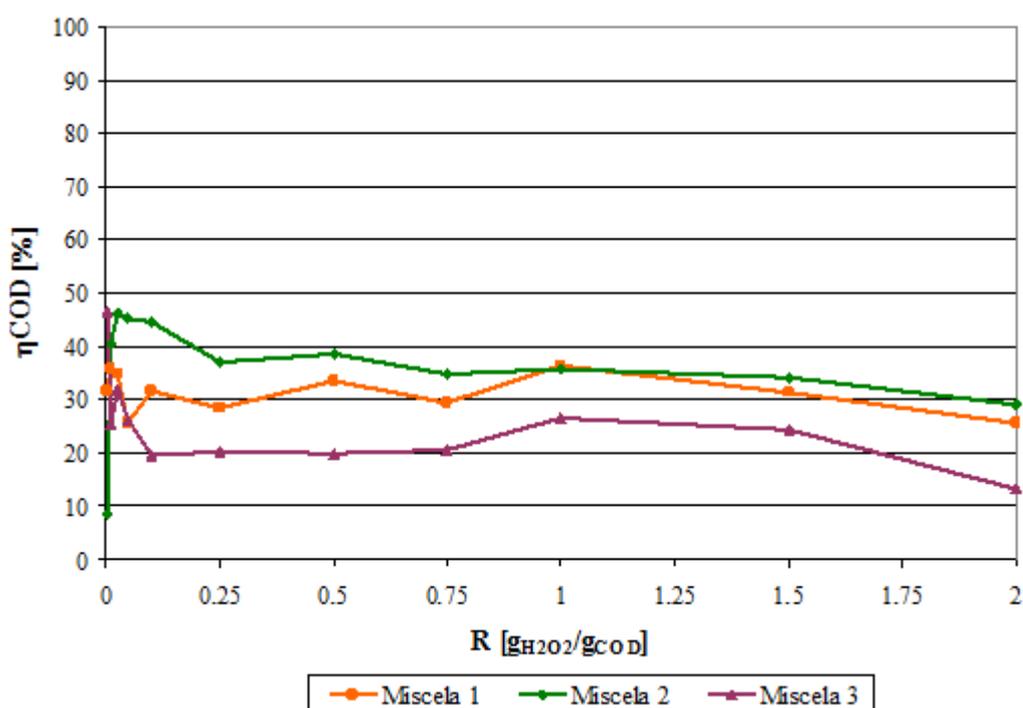


Figura 6.44: Percentuali di abbattimento del COD nei tre mix sottoposti ad ossidazione

In ogni condizione operativa testata sono stati riscontrati rendimenti di abbattimento modesti che si attestano tra il 25% ed il 40% per la miscela 1 e 2 e al 20% per la miscela 3. È utile sottolineare che tale ridotta rimozione del carico organico è da ritenersi un aspetto positivo del trattamento al fine di un successivo avvio a digestione delle miscele di biomasse.

Nell'ottica di ridurre al minimo l'aggiunta di reattivi chimici per la correzione del pH, ulteriori indagini sono state condotte su una miscela (miscela 4) preparata aggiungendo alla sansa esclusivamente digestato, in quanto tale refluo è in grado di compensare efficacemente l'acidità del residuo oleario. Infatti, mescolando le due matrici in un rapporto 1:1, il pH risultante si è attestato a circa 7.7 (Tab.6.3). Le prove in tal caso sono state condotte a valori mediamente basici di 8 e 9, ottenibili con limitate aggiunte di NaOH. Inoltre, si è testato il

trattamento per temperature fino a 60°C e dosaggi fino a 0.5 g_{H2O2}/g_{COD}, avendo la miscela caratteristiche sostanzialmente differenti rispetto alla sola sansa.

Di seguito sono riportati i profili di abbattimento dei polifenoli al variare del dosaggio, per entrambi i pH e le diverse temperature (Fig.6.45).

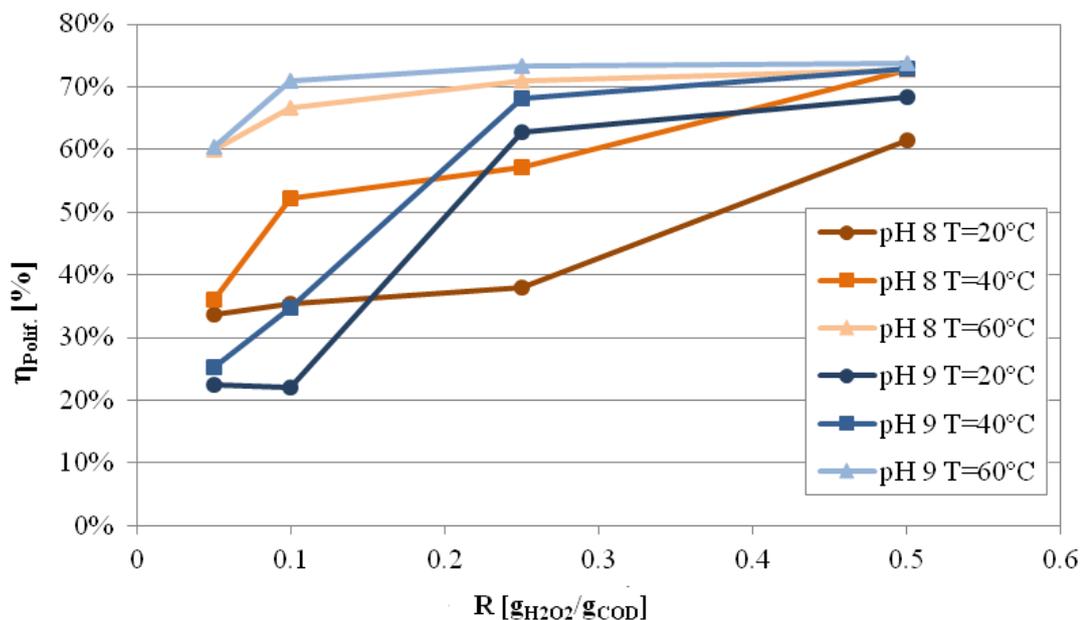


Figura 6.45: Percentuale di abbattimento dei polifenoli nella miscela 4

Come si può osservare, la percentuale di abbattimento dei polifenoli aumenta, per entrambi i valori di pH, sia all'aumentare del dosaggio di H₂O₂ che della temperatura. In particolare, l'incremento dei rendimenti in funzione del dosaggio risulta meno accentuato operando a pH 8. Per tale pH, a partire da valori di R pari a 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}, tra la temperatura 20 °C e 40 °C si riscontra un incremento dell'abbattimento del 20%, che si mantiene pressoché costante anche per i rapporti successivi. L'incremento, ad esclusione del rapporto R=0.05 g_{H2O2}/g_{COD}, è minore, invece, tra la temperatura di 40 °C e 60 °C e tende a diminuire all'aumentare di R, fino ad uguagliarsi, a poco più del 70%, per valori di 0.5 g_{H2O2}/g_{COD}. Al pH 9, invece, l'effetto della temperatura è significativo per i soli rapporti 0.05 e 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}, per temperature superiori ai 40 °C, con rese di rimozione che raddoppiano rispetto a quelle ottenute alle temperature inferiori, toccando punte del 60-70%. Per i rapporti alti, all'aumentare della temperatura, l'incremento di rimozione dei polifenoli oscilla tra il 5 e 10%, e tende al valore massimo di poco superiore al 70%, limite che, alla temperatura di 60 °C e per entrambi i pH, si raggiunge già a dosaggi pari a 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}.

In ogni caso, tali risultati evidenziano come l'applicazione del processo di ossidazione basica su miscele di sansa e digestato, sia maggiormente influenzato della temperatura rispetto a

quanto riscontrato nel trattamento della sansa tal quale. Ciò può essere imputato alle caratteristiche sostanzialmente diverse della matrice sottoposta a trattamento, ed in particolare alla minore densità che presumibilmente favorisce le reazioni ossidative all'aumentare della temperatura. Comunque, il raggiungimento di temperature dell'ordine di 40-60°C risulterebbe abbastanza agevole in un impianto di trattamento allocato nei pressi del reattore di digestione cui verrà avviata la matrice pretrattata. Infatti, oltre al calore dello stesso digestato in uscita dall'impianto, si potrebbe sfruttare l'energia termica prodotta dal digestore per portare a temperatura le miscele di matrici da sottoporre a pre-trattamento. Ciò consentirebbe, come dimostrato dai risultati sperimentali, di ridurre significativamente il dosaggio di perossido e quindi i costi del trattamento. In definitiva, l'applicazione del processo ossidativo su miscele di residui oleari e digestato, oltre ad essere efficace, risulta particolarmente vantaggioso, consentendo la riduzione sia dei quantitativi di composti basici per la correzione del pH sia dell'agente ossidante.

6.4 Considerazioni conclusive sul pre-trattamento

Le prove condotte in ambiente acido hanno fatto rilevare percentuali di abbattimento dei polifenoli, sia per le sansa sia per le acque di vegetazione, comprese tra il 20% ed il 40%. Ciò è dovuto verosimilmente al fatto che la dissociazione del perossido in ambiente acido, senza alcun catalizzatore, è estremamente lenta, per cui non si ha una sufficiente produzione dei radicali idrossilici, responsabili della rimozione delle sostanze refrattarie presenti in tali reflui. In considerazione di ciò, le successive sperimentazioni sono state condotte operando in condizioni basiche; i risultati sono stati più che soddisfacenti in tutte le condizioni testate. In particolare, si può affermare che il processo risente positivamente dell'influenza del pH a cui sono condotte le prove, soprattutto nel range 9-11, sia per le sansa che per le acque di vegetazione; dosaggi superiori a 0.75 g_{H₂O₂}/g_{COD}, non forniscono, a scapito dei costi maggiori che occorrerebbe sostenere, delle rese sostanzialmente migliori di quanto si riscontra con i dosaggi più bassi, inoltre già con valori dell'ordine di 0.1-0.25 g_{H₂O₂}/g_{COD}, le rese di abbattimento dei polifenoli ottenute sono state prossime al 70%; l'effetto dell'incremento della temperatura di processo, rispetto a quella ambiente, non è incisivo quanto quello dovuto alla variazione del pH, per cui non sembra esserci vantaggio nell'innalzarla oltre i 30°C. L'efficacia del processo messo a punto si è inoltre confermata anche nel trattamento di miscele di sansa e altre matrici, quali siero, digestato e refluo bovino.

In ultimo, lo studio delle cinetiche di reazione che sono alla base del processo di ossidazione mediante H₂O₂, in condizioni basiche, al variare del dosaggio, del pH e della temperatura, ha

messo in luce che i meccanismi che intervengono nelle reazioni stesse sono alquanto complessi e dipendono, sostanzialmente, da due fenomeni: decomposizione del perossido d'idrogeno in condizioni basiche con formazione di radicali idrossilici $\cdot\text{OH}$, che giustificano gli abbattimenti delle sostanze fenoliche presenti nei reflui, e autorigenerazione dell'ossidante stesso, quando presente in concentrazioni superiori a $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, che giustificano gliandamenti decrescenti delle costanti di velocità all'aumentare del dosaggio.

L'indagine sul siero di latte, dall'altro lato, condotta sia applicando al refluo caseario il pre-trattamento di cui sopra, sia un pre-trattamento ossidativo con ipoclorito di sodio, ha messo in luce due diversi aspetti. In particolare, a seguito del trattamento del siero mediante H_2O_2 si è registrato un aumento della concentrazione degli acidi grassi volatili, che sono composti organici facilmente biodegradabili, il che suggerisce un aumento della biodegradabilità anaerobica del refluo caseario, dato interessante ai fini di un successivo impiego del refluo caseario pre-trattato in processi di digestione anaerobica, mentre le percentuali di abbattimento dell'azoto proteico registrate non sono mai state superiori al 20% per qualsiasi dosaggio impiegato. In maniera diametralmente opposta, invece, l'impiego dell'ipoclorito di sodio ha permesso di ottenere rese di abbattimento dell'azoto proteico superiori al 20%, già a partire da rapporti NaClO/COD pari a $0.2 \text{ g}_{\text{NaClO}}/\text{g}_{\text{COD}}$, raggiungendo un valore del 70%, in corrispondenza del massimo dosaggio applicato, mentre, pur avendo comunque dato luogo alla formazione dei VFA, sebbene in maniera nettamente inferiore a quanto ottenuto con l' H_2O_2 , non si sono registrati incrementi significativi per qualsiasi dosaggio testato.

In tutti i casi esaminati, inoltre, sia per i reflui oleari che per il siero, l'applicazione di un pre-trattamento ossidativo mediante impiego di perossido d'idrogeno, in condizioni alcaline, senza catalizzatore ha avuto ripercussioni poco significative sulla rimozione del carico organico, con valori compresi tra il 20% e 30% di abbattimento, dato alquanto importante nell'ottica di impiegare come substrati nei processi di digestione anaerobica le matrici così pre-trattate. Il vantaggio di lavorare in condizioni alcaline, si riflette, in aggiunta, anche sulla ridotta permanenza del perossido d'idrogeno nel campione pre-trattato alla fine del processo.

Poiché la messa a punto del trattamento di ossidazione dei reflui oleari e del siero ha avuto come finalità il miglioramento delle caratteristiche di biodegradabilità anaerobica delle matrici, nella seconda parte della sperimentazione sono state avviate diverse prove, volte a stimare le rese di biogas e metano relative alle biomasse oggetto dell'indagine, sia sul tal quale che sul pre-trattato. I risultati sono riportati e discussi nel seguito.

6.5 Fase II: La produzione di biogas

6.5.1 Caratterizzazione delle matrici in ingresso al reattore anaerobico

Le prove di digestione anaerobica sono state condotte, come descritto nel Capitolo 5, su acqua di vegetazione (AV) e sansa cui è stato aggiunto un inoculo, rappresentato dal digestato, in percentuali pari al 10% e 30% del volume totale del campione (200 g), e sul siero, in cui le percentuali di inoculo testate sono state pari al 30% e 50% del volume totale (100 g).

Per valutare la composizione chimica ed organica delle miscele da avviare a digestione anaerobica è stato necessario effettuare la loro caratterizzazione attraverso alcune analisi relative al COD, ai polifenoli, all'azoto ed al fosforo totale ed agli acidi volatili, secondo le procedure analitiche citate in precedenza, oltre che misurare il pH e la conducibilità.

Le caratteristiche chimico-fisiche della biomassa in ingresso al reattore, dopo le opportune correzioni in termini di pH, N e P, sono riportate nella tabella 6.4, dove le voci AV/S/Sie_x indicano la tipologia di matrice: acqua di vegetazione, sansa, siero; e la 'x' percentuale di inoculo aggiunta.

<i>Parametro</i>	<i>Matrice</i>	<i>U.M.</i>	<i>AV_10</i>	<i>AV_30</i>	<i>S_10</i>	<i>S_30</i>	<i>Sie_30</i>	<i>Sie_50</i>
pH		-	7.33	7.4	7.27	7.44	7.31	7.63
Conducibilità		[mS/cm]	15.45	15.4	7.26	9	10.5	12.75
COD totale		[g/l]	101.7	85.6	125.4	116.2	95.27	75.68
Azoto totale		[g/l]	4.5	3.2	3.6	3.7	1.25	1.37
Fosforo totale		[mg/l]	470	481	488	485	470	420
Polifenoli		[g/l]	2.63	2.29	1.65	1.67	-	-

Tabella 6. 4: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici in ingresso al reattore al variare dell'inoculo

I trattamenti di co-digestione anaerobica, che consentono di sfruttare la specificità di alcune biomasse, quali i reflui zootecnici, per compensare le carenze, in termini di nutrienti, di biomasse caratterizzate da elevati rapporti C/N, o basso pH e limitato effetto tampone, quali possono essere i reflui oleari, sono stati condotti su tre diverse tipologie di refluo oleario: sansa umida proveniente da un frantoio a due fasi (S2F), sansa (S3F) e acqua di vegetazione (AV) proveniente da un frantoio a tre fasi.

Le caratteristiche chimico-fisiche delle matrici in ingresso al reattore sono riportate nelle tabelle 6.5 e 6.6, in cui le voci S2F/S3F/AV_x_y indicano le miscele di sansa due fasi, sansa tre fasi ed acqua di vegetazione, in funzione delle quantità di refluo oleario (x) e di refluo bovino (y) impiegati, e RB il campione con solo refluo bovino ed inoculo.

<i>Parametro</i>	<i>pH</i>	<i>Conducibilità</i>	<i>COD totale</i>	<i>Polifenoli</i>	<i>Azoto totale</i>	<i>Acidi volatili</i>
<i>Matrice</i>		<i>[mS/cm]</i>	<i>[g/kg]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>
INOCULO	8.31	22.46	26.27	1.34	1.77	3.81
RB	8.43	15.17	35.51	1.24	2.39	2.71
S2F_10_60	8.1	14.46	50.32	1.7	2.38	3.11
S2F_20_50	7.76	12.66	73.93	2.05	2.36	4.41
S2F_30_40	7.78	12.25	94.41	2.36	2.17	6.62
S2F_40_30	7.67	13.10	105.4	2.50	1.87	7.53
S2F_50_20	7.31	10.73	123.72	2.55	1.67	8.78
S2F_60_10	6.87	11.36	135.02	2.88	1.64	1.07

Tabella 6. 5: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici in ingresso al reattore

<i>Parametro</i>	<i>pH</i>	<i>Conducibilità</i>	<i>COD totale</i>	<i>Polifenoli</i>	<i>Azoto totale</i>	<i>Acidi volatili</i>
<i>Matrice</i>		<i>[mS/cm]</i>	<i>[g/kg]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>
S3F_60_10	5.96	8.92	100.83	1.57	1.65	1.96
S3F_50_20	6.28	8.94	78.53	1.47	1.77	2.28
S3F_40_30	6.49	9.30	59.76	1.26	1.96	2.38
AV_60_10	5.85	10.71	40.10	1.96	0.84	3.37
AV_50_20	6.30	12.70	36.37	1.94	0.95	3.22
AV_40_30	6.63	11.32	31.51	1.67	1.13	3.08

Tabella 6. 6: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici in ingresso al reattore

Le caratteristiche chimico-fisiche delle matrici pre-trattate, acqua di vegetazione, sansa e siero, avviate a digestione anaerobica sono riportate nelle tabelle 6.7 e 6.8, in cui la simbologia AVT_n_m, ST_n_m e Sie_n_m indica le miscele di acqua di vegetazione e sansa in funzione del rapporto ‘n’ H₂O₂/COD scelto per il pre-trattamento e della percentuale ‘m’ di inoculo aggiunta, mentre Sie_NaClO_m indica i campioni di siero pre-trattati mediante ipoclorito di sodio cui è stata aggiunta una percentuale ‘m’ di inoculo..

A tutti i campioni sono stati aggiunti reattivi al fine di bilanciare il rapporto C/N/P e l'alcalinità, mentre non si è resa necessaria la correzione del pH, dal momento che le matrici trattate, presentano valori già prossimi alla neutralità.

<i>PARAMETRO</i>	<i>pH</i>	<i>CONDUCIBILITA'</i>	<i>COD totale</i>	<i>TKN</i>	<i>POLIFENOLI</i>
<i>MATRICE</i>	-	<i>[mS/cm]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>	<i>[g/l]</i>
AVT_0.1_30	7.55	39.1	82.83	2.80	1.33
AVT_0.25_30	7.57	41.3	81.65	2.52	1.06
AVT_0.75_30	7.47	52.16	65.78	1.32	0.73
AVT_0.75_10	7.4	44.2	81.62	1.55	0.77
AVT_0.75_20	7.59	44.7	77.44	2.43	0.85
ST_0.1_30	7.64	18.76	104.01	3.22	1.21
ST_0.25_30	7.6	19.42	81.36	2.22	1.07
ST_0.75_30	7.5	25.2	90.87	1.54	0.86
ST_0.75_10	7.44	21.1	99.25	1.64	0.96
ST_0.75_20	7.58	24.79	63.99	1.76	0.90

Tabella 6. 7: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici con AV in ingresso al reattore al variare dell'inoculo

<i>Campione</i>	<i>COD</i> [g/l]	<i>TKN</i> [g/l]	<i>TP</i> [mg/l]	<i>VFA</i> [g/l]
Sie_0.1_30	81.71	1.28	460	5.48
Sie_0.75_30	58.63	1.32	370	12.23
Sie_NaOCl_30	51.40	0.92	320	2.65
Sie_0.1_50	67.37	0.03	480	8.21
Sie_0.75_50	52.27	0.05	380	8.31
Sie_NaOCl_50	52.57	0.07	320	2.05

Tabella 6. 8: Caratteristiche chimico-fisiche delle matrici con siero in ingresso al reattore al variare del trattamento e dell'inoculo

6.5.2 Digestione delle matrici tal quali

- Produzioni di biogas da reflui oleari

Le prove sono state condotte in un lasso di tempo pari a 45 giorni, con produzioni di biogas i cui andamenti sono riportati nel grafico di Fig. 6.46.

Come si può osservare, i reflui oleari tal quali hanno avuto rese di produzione non elevate, dell'ordine di 500-600 N-mL di biogas totale. Le acque di vegetazione hanno mostrato una minore produzione rispetto alle sanse, probabilmente dovuta alla loro maggiore salinità che rende più difficoltoso il processo digestivo (Tab.6.4). In entrambi i casi, le rese sono aumentate in funzione della quantità di inoculo aggiunto, rivelandosi maggiori nel caso del 30%, che sembra, quindi, rappresentare la minima quantità da aggiungere per avere delle migliori risposte. Infatti, la percentuale di digestato del 10% sembra non essere sufficiente per consentire una buona conduzione della digestione anaerobica.

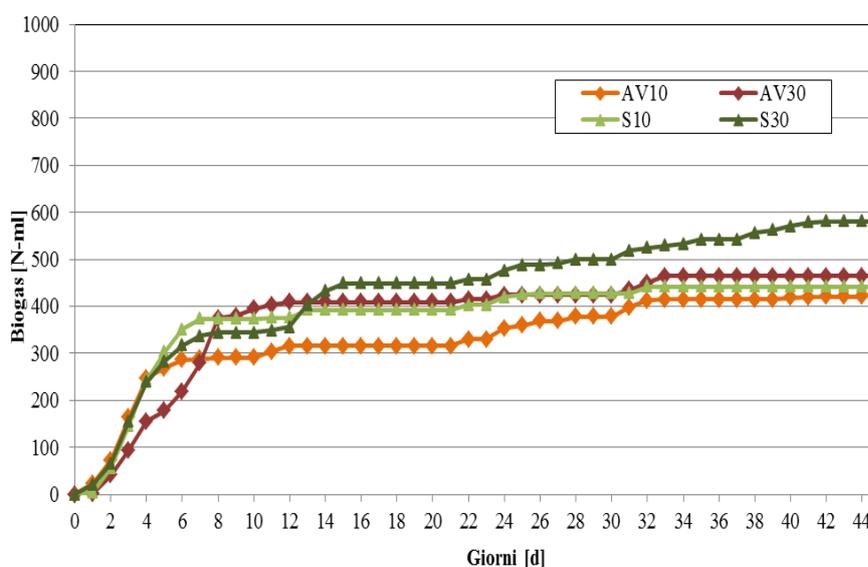


Figura 6. 46: Andamento del biogas prodotto dalle acque di vegetazione e delle sanse tal quali con il 10% e 30% di inoculo

Come si può osservare dalla Fig.6.47, la frazione di COD rimosso, rappresenta, per tutti i campioni, una minima parte del COD totale, il che implica, verosimilmente, che non è stata esplicitata tutta la potenzialità delle biomasse considerate, come dimostra, in aggiunta, la tabella 6.9, in cui sono riportate le rese specifiche di biogas in funzione del carico organico rimosso.

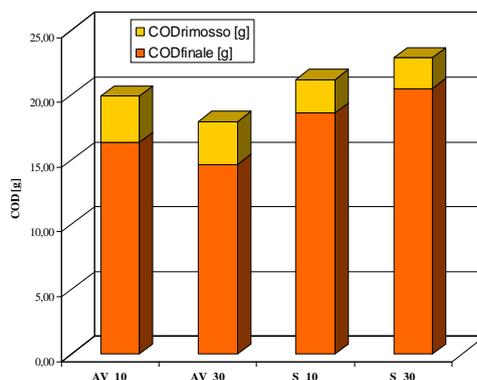


Figura 6. 47: COD rimosso in seguito a DA dei reflui oleari

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/gCODrimosso</i>
AV_10	0,13
AV_30	0,13
S_10	0,17
S_30	0,26

Tabella 6. 9: Rese di produzione di biogas dei reflui oleari in funzione del COD rimosso

- Produzioni di biogas da siero di latte

Sulla scorta dei risultati ottenuti sui residui oleari, nel caso del siero di latte, si è deciso di testare, come valore di partenza, direttamente una percentuale del 30% di inoculo, confrontandola con una quantità maggiore, pari al 50%. I risultati sperimentali sono sintetizzati nella Figura 6.48, in cui si può osservare un miglior beneficio in termini di produzione di biogas, legato ad una biomassa batterica maggiore, che, in ogni caso, raggiungono valori totali della miscela gassosa inferiori a 0.500 N-L.

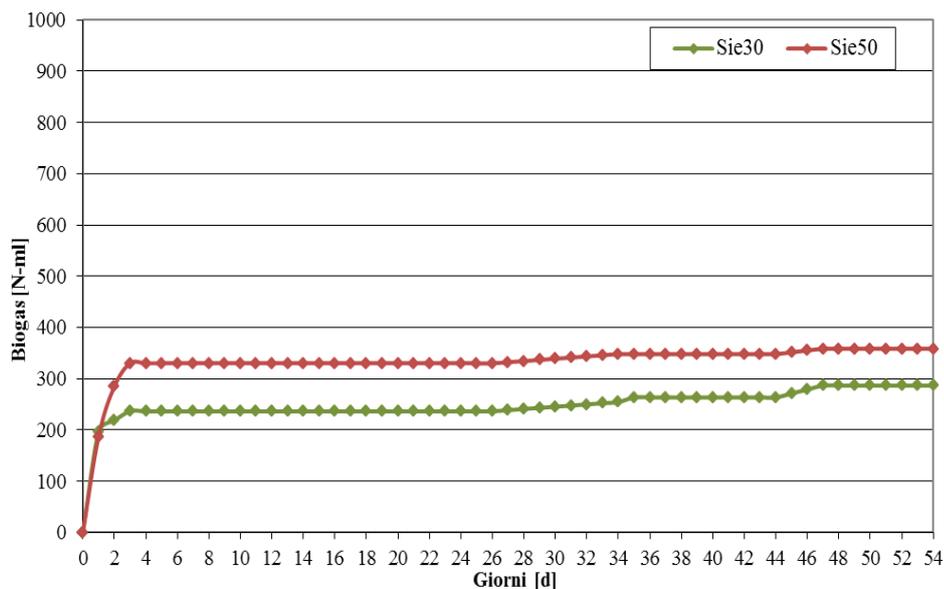


Figura 6. 48: Andamento del biogas prodotto dal siero tal quale con il 30% e 50% di inoculo

Confrontando la quantità di COD rimosso (Fig.6.49) con le rese specifiche di produzione del biogas (Tab.6.10), si può osservare come il campione con il 30% di inoculo abbia avuto rese specifiche maggiori.

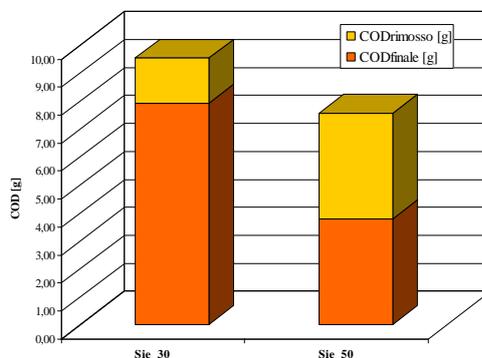


Figura 6. 49: COD rimosso in seguito a DA del siero

MATRICE	$L_{Biogas}/gCODrimosso$
Sie_30	0,18
Sie_50	0,09

Tabella 6. 10: Rese di produzione di biogas del siero in funzione del COD rimosso

Tuttavia, ciò è imputabile a problemi tecnici verificatesi nel corso della prova che hanno determinato un richiamo del liquido di misura all'interno del reattore con il 50% di inoculo e, di conseguenza, una diluizione del volume finale del campione. In entrambi i casi, comunque, le rese sono ben lontane dai valori teorici che indicano come 0.35 N-L di metano per gCOD

rimosso la resa teorica ideale se tutta la sostanza organica fosse correttamente degradata e, quindi, di 0.5 N-L di biogas per gCOD rimosso la resa teorica ideale, considerando che il metano sia il 70% del biogas prodotto [11].

Confrontando gli andamenti riscontrati sul siero con quelli rilevati sui reflui oleari, ciò che emerge è la differenza nella fase iniziale, caratterizzata da un periodo di acclimatazione di circa 1 settimana nel caso dei reflui oleari, funzione dell'elevata concentrazione dei polifenoli, che inducono un effetto di inibizione sulla biomassa batterica, assente nel caso del refluo caseario, in cui si osserva, al contrario, una rapida produzione, probabilmente legata alla metanizzazione del lattosio che è velocemente degradato dai batteri. In entrambi i casi, in ogni modo, le rese non sono state all'altezza della potenzialità di queste matrici. Proprio per tali ragioni, la conduzione dei processi di digestione anaerobica, nelle fasi successive della sperimentazione, è stata variata, considerando in un caso la possibilità di co-digerire le stesse matrici con refluo bovino, nell'altro di sottoporle a pre-trattamento per modificarne la biodegradabilità anaerobica, in maniera tale da avere delle rese specifiche maggiori. Per questo ultimo caso si è valutato anche l'effetto combinato di un pre-trattamento seguito da co-digestione. I risultati ottenuti saranno descritti nei paragrafi seguenti.

6.5.3 Produzioni di biogas dalla co-digestione dei reflui oleari

Gli andamenti relativi alla produzione cumulata di biogas sono riportati nella Figura 6.50. Il solo inoculo, come ci si attendeva, essendo già stato sottoposto a digestione anaerobica con sfruttamento quasi totale della sostanza organica convertibile in biogas, ha prodotto quantità di questo ultimo irrilevanti, così come i campioni con il più alto contenuto di sansa da impianto a due fasi, 60% e 50%, che costituiscono anche quelli a più alta concentrazione di polifenoli, la cui produzione cumulata si è attestata intorno a 0.200 N-L. Lo stesso refluo bovino, a causa del basso tenore di sostanza organica, ha raggiunto una produzione di soli 0.300 N-L di miscela gassosa.

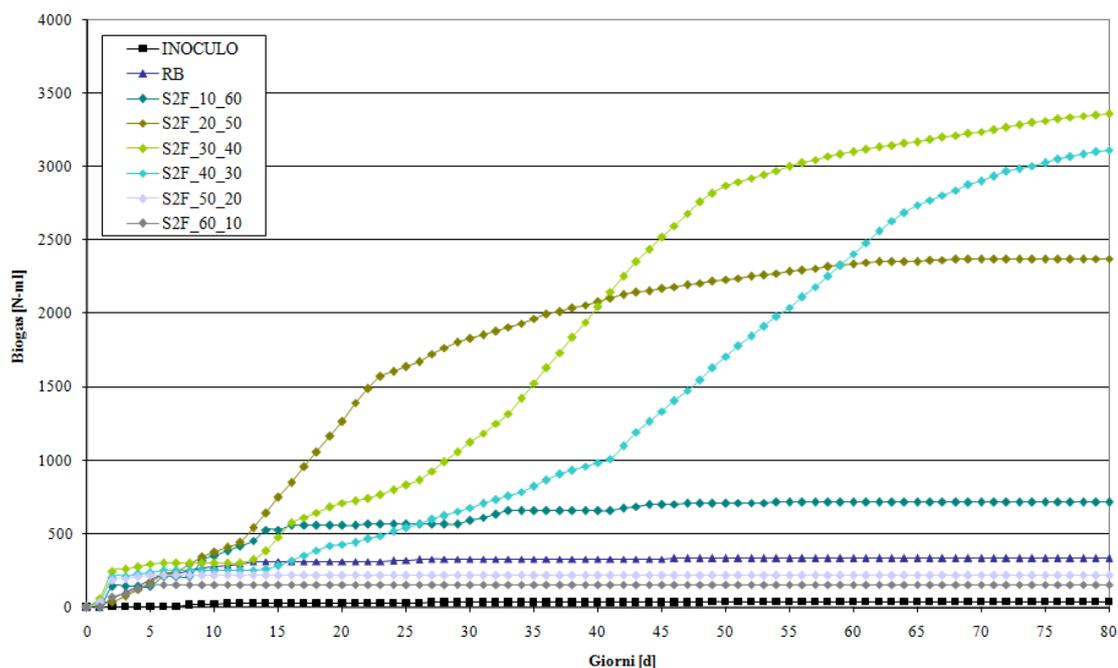


Figura 6. 50: Andamento del biogas prodotto da diverse quantità di sansa tal quale in codigestione con percentuali variabili di refluo bovino

Osservando, invece, gli andamenti dei campioni con percentuali di sansa inferiore al 40%, si riscontra, in generale, un effetto migliorativo sul processo di co-digestione, infatti, all'aumentare del contenuto di sansa due fasi, aumenta la produzione di biogas. In particolare, un incremento netto della produzione di biogas si ottiene aumentando il contenuto di sansa dal 10% al 20% del volume totale, con un incremento di circa tre volte e mezzo il volume di biogas prodotto. Il campione con il 20% di sansa due fasi, inoltre, presenta un incremento molto rapido della produzione di biogas; ciò significa che l'acclimatazione delle colture batteriche avviene in tempi brevi.

Per quanto riguarda, invece, i campioni caratterizzati da un contenuto di sansa pari rispettivamente al 30% e al 40% del volume complessivo, la fase di acclimatazione è più lenta a causa della maggiore concentrazione di polifenoli; ciò è evidenziato, nella Figura 6.50, da un andamento delle curve, per i primi 15 giorni, di tipo orizzontale. Per questi campioni, tuttavia, si misurano i volumi cumulati di biogas più alti, pari, rispettivamente, a circa 3 N-L e 2.7 N-L. Anche il confronto tra il COD rimosso (Fig.6.51) e le rese specifiche di produzione (Tab.6.11) hanno confermato quanto espresso in precedenza, con le efficienze di produzione maggiori per le miscele con le percentuali di sansa dal 30 al 40%.

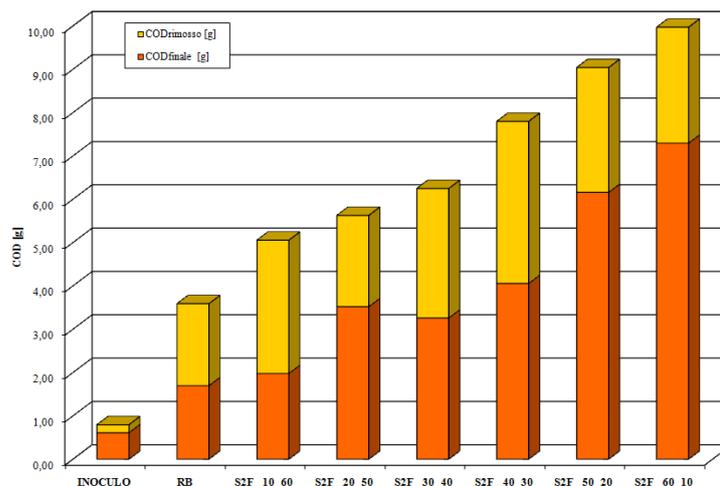


Figura 6. 51: COD rimosso in seguito a co-digestione anaerobica delle miscele di sansa e refluo bovino

MATRICE	$L_{Biogas/gCODrimosso}$
INOCULO	0,22
RB	0,18
S2F_10_60	0,23
S2F_20_50	1,13
S2F_30_40	1,12
S2F_40_30	0,83
S2F_50_20	0,08
S2F_60_10	0,06

Tabella 6. 11: Rese di produzione del biogas delle miscele di sansa e refluo bovino in funzione del COD rimosso

Le prove condotte sulla sansa prelevata da un frantoio a tre fasi, quindi con un minore contenuto di umidità, e sulle acque di vegetazione hanno fornito i risultati sintetizzati nei grafici 6.52 e 6.55. La miscela con la percentuali di sansa maggiore, pari al 60% del volume totale, ha subito fenomeni di inibizione che non hanno permesso al processo di esplicitarsi nella sua totalità, anche a causa di un pH iniziale inferiore rispetto agli altri campioni. Il trattamento comincia ad avere effetti riducendo la percentuale di sansa dal 60% al 50% e 40%, e, quindi, aumentando la quantità di refluo bovino impiegato per la co-digestione. Le produzioni di queste due ultime miscele presentano andamenti pressoché simili, con una fase iniziale di acclimatazione che si protrae per entrambe per circa 20 giorni, a cui segue, per la miscela con la percentuale di refluo bovino maggiore, un rapido incremento delle produzioni, fino ad un valore di 3.5N-L, per i successivi 40 giorni, per poi crescere più gradualmente, fino a raggiungere il plateau, nei successivi 50 giorni, con un incremento delle produzioni di biogas di soli 1 N-L; la miscela S3F_50_20, dopo la fase di acclimatazione ha produzioni più graduali, che, comunque, raddoppiano i volumi fino ad allora prodotti, nell'arco di due settimane, per poi aumentare repentinamente fino a circa il 62-esimo giorno.

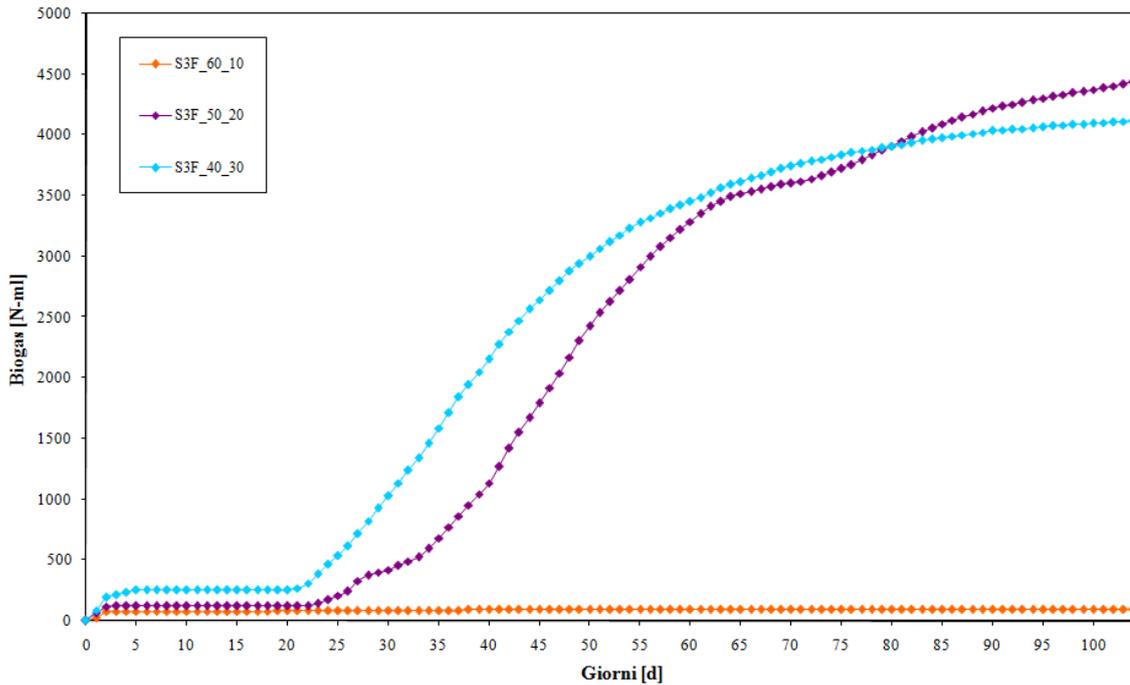


Figura 6. 52: Andamenti del biogas cumulato prodotto in co-digestione dalle sanse prelevate da un frantoio a tre fasi

A questo segue una nuova fase di acclimatazione di circa 10 giorni, necessaria per una successiva metanizzazione della sostanza organica, evidenziata dalla repentina crescita dei volumi di biogas, che, dopo oltre tre mesi, non si era ancora del tutto stabilizzata, raggiungendo un volume complessivo di 4.5N-L.

In Fig.6.53 sono riportate le quantità di COD presenti nel campione alla fine del trattamento anaerobico, ed il carico organico rimosso. Come si può osservare, la percentuale maggiore di rimozione si è verificata per la miscela S3F_40_30, sebbene le rese specifiche (Tab.6.12) siano state registrate, come ci si attendeva, per la miscela S3F_50_20.

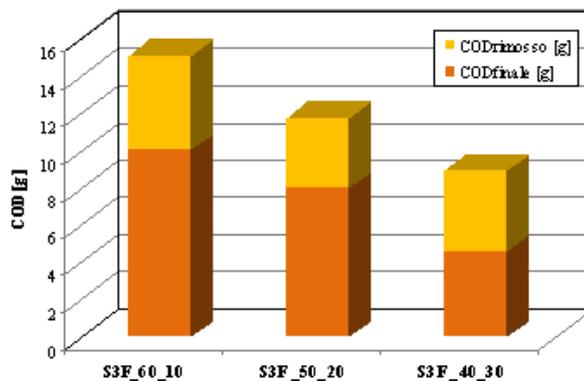


Figura 6. 53: COD rimosso in seguito a co-digestione anaerobica delle miscele di sansa tre fasi e refluo bovino

MATRICE	$L_{Biogas}/g_{CODrimosso}$
S3F_60_10	0.02
S3F_50_20	1.18
S3F_40_30	0.95

Tabella 6. 12: Rese di produzione del biogas delle miscele di sansa tre fasi e refluo bovino in funzione del COD rimosso

Dal confronto tra le produzioni di biogas ottenute dalla digestione anaerobica della sansa a due fasi, rispetto a quelle avute dal trattamento della sansa a tre fasi (Fig.6.54), si può osservare che le produzioni sono maggiori per quest’ultima tipologia di sanse, mentre il solo campione contenente sansa a due fasi che ha avuto delle produzioni significative è quello con il 40% di tale refluo. In realtà, a parità di percentuali di sansa, refluo bovino ed inoculo aggiunti alle diverse miscele, ciò che in questo caso, ha fatto la differenza è l’aggiunta di acqua potabile presente nei campioni S3F, che ha determinato una diluizione delle concentrazioni dei polifenoli (Tabb.6.5, 6.6) e, quindi, un minore effetto di inibizione sulla biomassa anaerobica.

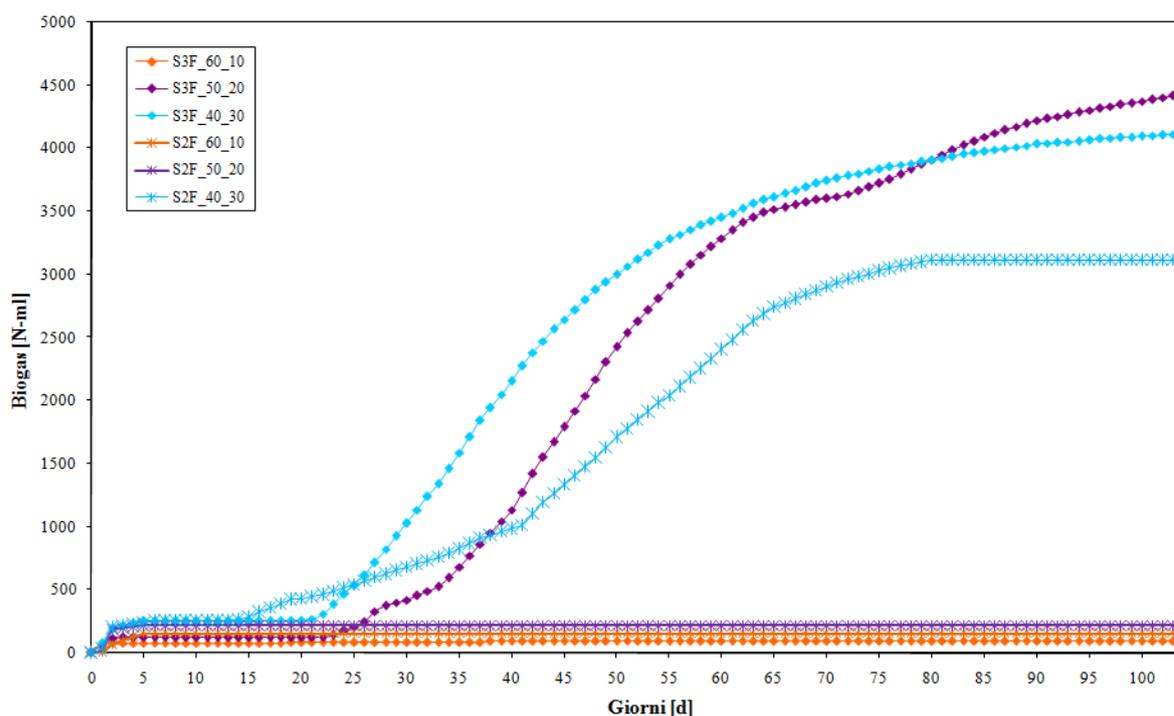


Figura 6. 54: Confronto tra le produzioni di biogas cumulate ottenute dalla digestione della sansa proveniente da frantoi con diversi sistemi di estrazione: due (S2F) e tre fasi (S3F)

Gli andamenti ricavati dalla digestione anaerobica delle miscele contenenti acqua di vegetazione e refluo bovino (Fig.6.55), mostrano risultati completamente diversi da quanto visto per le sanse a tre fasi. In particolare, la miscela a più alta percentuale di AV ha fornito le rese di biogas più alte, pari a 1.1 N-L, mentre le altre due miscele si sono arrestate,

rispettivamente a 200 N-mL e 300 N-mL, pur non presentando una fase iniziale di acclimatazione, presente invece nella miscela AV_60_10, che si è protratta per circa due settimane, dopo una breve fase iniziale di produzione immediata, avuta nei primi 4 giorni. Alla fase di acclimatazione, segue una repentina crescita delle produzioni della durata di 14 giorni, cui segue il raggiungimento del plateau.

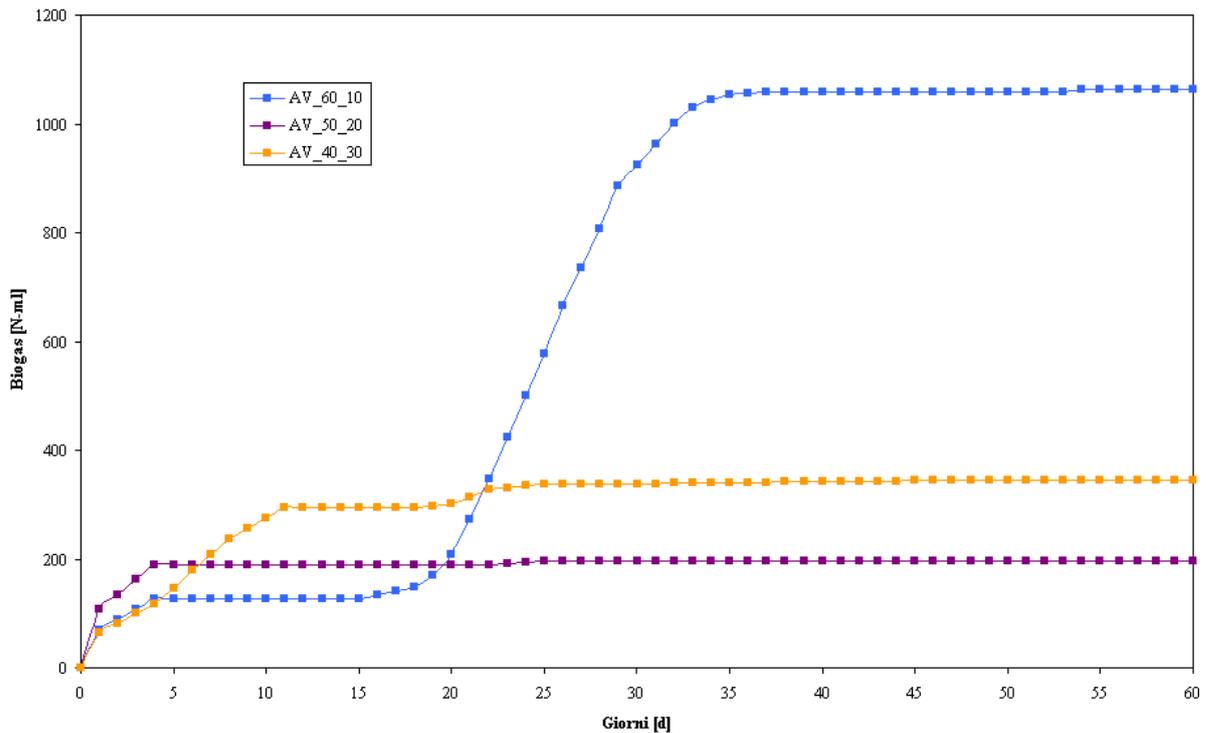


Figura 6. 55: Andamenti del biogas cumulato prodotto dalla co-digestione delle acqua di vegetazione con refluo bovino

La giustificazione di quanto accaduto, dal momento che le miscele hanno delle caratteristiche chimico-fisiche iniziali simili, può essere attribuita al fatto che durante la prova, il campione AV_60_10 ha subito una diluizione a causa di un richiamo di acqua dal sistema di lettura, che ne ha ridotto l'effetto inibente dovuto ai polifenoli.

Anche i valori delle rese di biogas in funzione del COD rimosso (Fig.6.56) rispecchiano gli andamenti del biogas cumulato riportati in Fig.6.55, con valori alti per il campione AV_60_10 e più ridotti per i campioni con percentuali di acque di vegetazione inferiori (Tab.6.13).

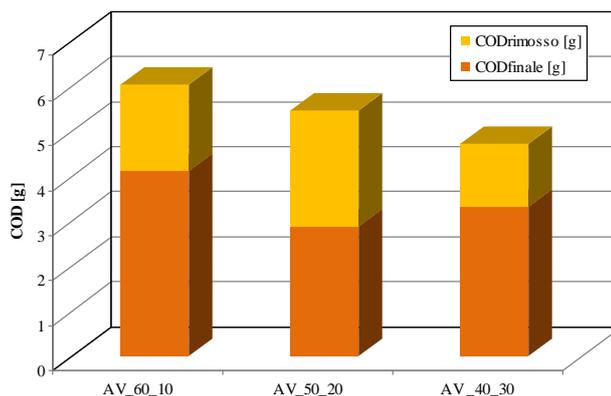


Figura 6. 56: COD rimosso in seguito a co-digestione anaerobica delle miscele di AV e refluo bovino

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/gCODrimosso</i>
AV_60_10	0,55
AV_50_20	0,08
AV_40_30	0,25

Tabella 6. 13: Rese di produzione del biogas delle miscele di AV e refluo bovino in funzione del COD rimosso

6.5.4 Digestione anaerobica dei reflui pre-trattati

Come si è potuto osservare dai risultati sopra riportati e relativi alle produzioni di biogas di acque di vegetazione, sansa e siero tal quali, i valori raggiunti, in tempi di ritenzione idraulica superiori al mese, sono stati poco soddisfacenti soprattutto sui reflui oleari non sottoposti a co-digestione. Anche il siero, nonostante non vi siano stati effetti di acclimatazione della biomassa visibili, non è riuscito a fornire quantitativi superiori a 0.5 N-L di biogas. Le cause sono, verosimilmente, da attribuire alla presenza di sostanze inibenti, quali i polifenoli nel caso dei reflui oleari, e di composti difficilmente biodegradabili, quali le proteine ed i grassi, per il siero. A tal proposito, sono state eseguite ulteriori trattamenti anaerobici, sottoponendo, però, a tale processo, le stesse matrici sottoposte a pre-trattamento secondo quanto riportato nel Capitolo 5.

Alcune indagini preventive sono state condotte al fine di valutare la possibile interazione del perossido d'idrogeno con la biomassa batterica, nel caso l'ossidante permanesse nelle matrici dopo il pre-trattamento. I risultati ottenuti sono riportati nel seguito.

- Prove di inibizione da H₂O₂

Poiché il perossido d'idrogeno è un forte agente ossidante, si è inteso valutare il possibile effetto di inibizione che questo può esercitare sulla biomassa batterica presente nel reattore anaerobico. I risultati ottenuti al variare del dosaggio di H₂O₂ aggiunto sono sintetizzati nella Fig.6.57.

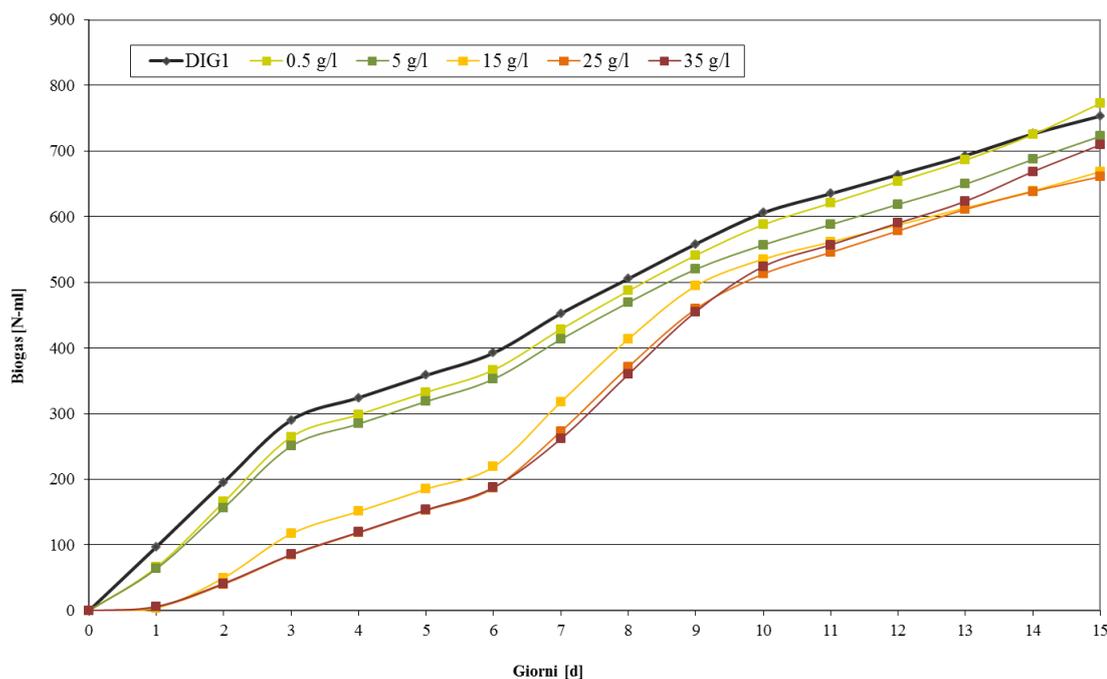


Figura 6. 57: Prove di inibizione da H_2O_2

Come si può osservare, l'effetto di inibizione si manifesta principalmente quando la concentrazione iniziale di perossido d'idrogeno è superiore a 5 g/l, e si traduce in una crescita meno repentina delle produzioni di biogas nella fase iniziale, mentre tende più o meno ad allinearsi in quella finale, raggiungendo valori complessivi di poco inferiori a quanto prodotto dal digestato tal quale. Per concentrazioni al di sotto di 5 g/l, gli andamenti seguono esattamente il trend osservato sul digestato tal quale, con valori solo leggermente inferiori per dosaggi pari al dosaggio di 5 g/l. Tali dati sono alquanto confortanti per gli obiettivi che si intende perseguire, in quanto, come si è avuto modo di rilevare dalle analisi condotte sulle matrici pre-trattate, le concentrazioni residue di perossido d'idrogeno, alla fine del processo ossidativo, si mantengono ben al di sotto dei 5 g/L nelle condizioni di pH e dosaggi a cui si è scelto di operare per il trattamento delle biomasse da avviare a digestione anaerobica (Figg.6.9 e 6.10).

- Produzioni di biogas da reflui oleari pre-trattati

Gli andamenti delle produzioni di biogas ottenuti per le acque di vegetazione pre-trattate sono stati riportati accorpando i dati in maniera omogenea, per percentuale di inoculo (Figg.6.58 e 6.60) o per uguale rapporto H_2O_2/COD (Figg. 6.61 e 6.63).

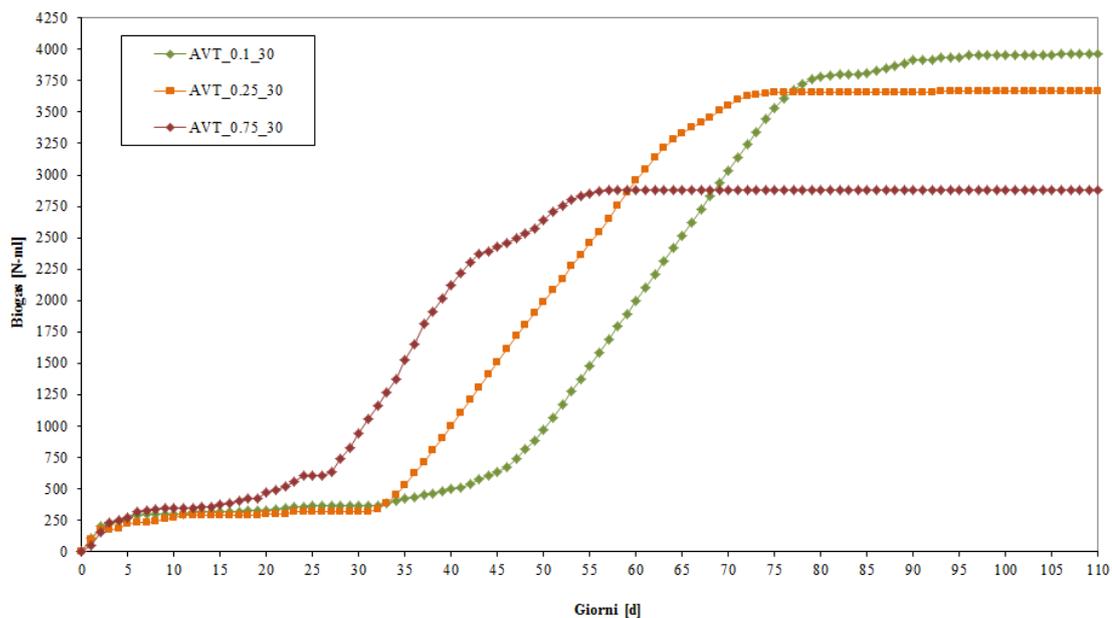


Figura 6. 58: Andamento del biogas prodotto dalle acque di vegetazione pre-trattate con diversi rapporti ed inoculo pari al 30% del volume totale

La Figura 6.58 evidenzia come, ad un trattamento più spinto, quindi, con rese di abbattimento dei polifenoli maggiore, corrisponda una fase di acclimatazione decrescente, che passa dai 45 giorni del campione AVT_0.1_30 ai 15 giorni della miscela AVT_0.75_30. A seguito di questa prima fase, tutte le miscele presentano crescite repentine della produzione di biogas, che raggiungono picchi di 2.75 N-L, 3.75 N-L e 4 N-L, prima di assestarsi e raggiungere il plateau, ovvero l'esaurimento della fase di metanizzazione, dopo circa 97 giorni per il campione AVT_0.1_30, 76 giorni per il campione AVT_0.25_30 e circa 90 giorni per il campione AVT_0.75_30. Gli istogrammi (Fig. 6.59) relativi alle quantità di carico organico alla fine del processo e, quindi, alle quantità rimosse, evidenziano effetti di rimozione alquanto elevate per tutte le miscele, anche se è il campione AVT_0.75_30 ad aver avuto le rese specifiche di produzione di biogas più elevate (Tab.6.14).

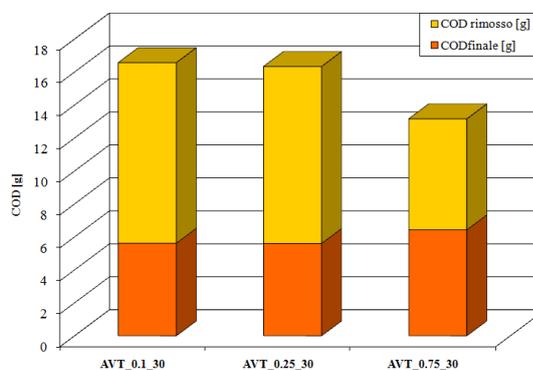


Figura 6. 59: COD rimosso in seguito al processo di digestione anaerobica delle acque di vegetazione pre-trattate

Le maggiori produzioni di biogas rilevate per le matrici sottoposte a pre-trattamento con rapporti pari a 0.1 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$ e 0.25 $g_{H_2O_2}/g_{COD}$, sono, probabilmente, da imputarsi al maggiore contenuto iniziale di carico organico rispetto al campione AVT_0.75_30.

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/g_{CODrimosso}</i>
AVT_0.1_30	0,36
AVT_0.25_30	0,34
AVT_0.75_30	0,43

Tabella 6. 14: Rese di produzione del biogas in funzione del COD rimosso

Andamenti del tutto analoghi al biogas prodotto, sono stati riscontrati nella produzione del metano (Fig.6.60), con valori compresi tra un minimo di 2.5N-l, per la miscela AVT_0.75_30 ed un massimo di 3.75 N-l per la miscela AVT_0.1_30, in funzione del contenuto iniziale di COD, dalla cui degradazione dipende la produzione di CH₄. La percentuale di metano prodotta in media rispetto al biogas è stata, rispettivamente, per i tre campioni, di circa l'89%, il 79% e l'82%.

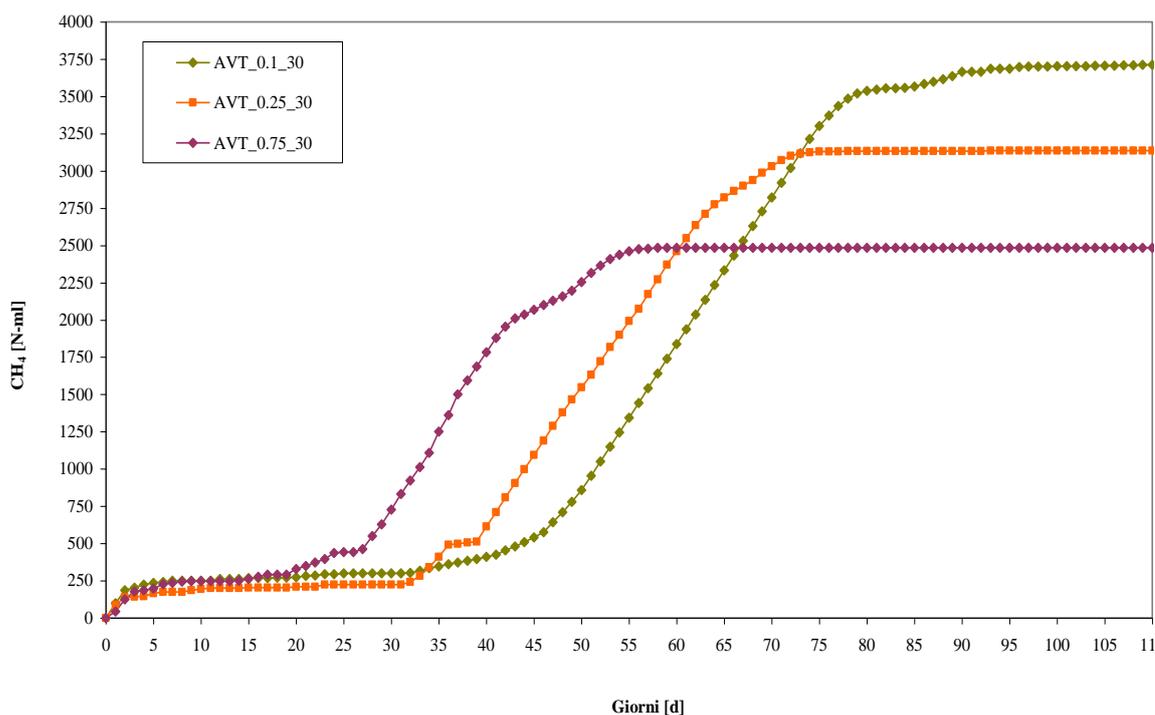


Figura 6. 60: Andamento del metano prodotto dalle acque di vegetazione pre-trattate con diversi rapporti ed inoculo pari al 30% del volume totale

A partire dai risultati ottenuti in precedenza, sul campione che ha fornito le rese specifiche maggiori, al fine di aumentare il carico organico disponibile, si è voluta valutare, la possibilità di aumentare la quantità di acqua di vegetazione pre-trattata impiegata, a fronte di una riduzione dell'inoculo immesso. In particolare si è deciso di valutare le rese considerando percentuali di digestato dal 10 al 30% del volume totale impiegato (Fig. 6.61).

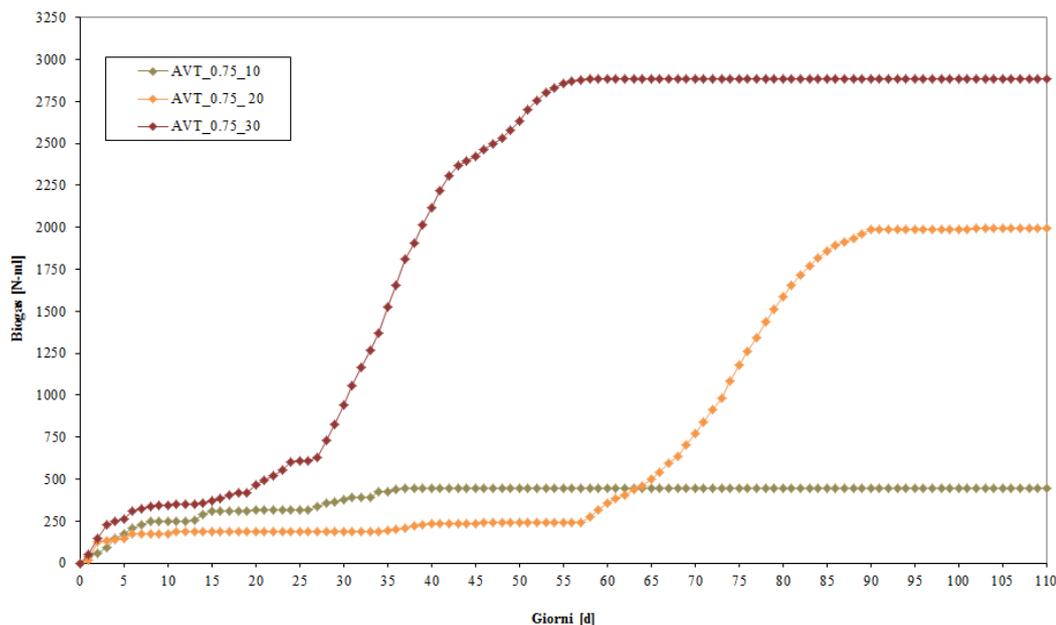


Figura 6. 61: Andamento del biogas prodotto dalle acque di vegetazione pre-trattate con rapporto 0.75 gH₂O₂/gCOD ed inoculo variabile

L'influenza della quantità di biomassa impiegata, a parità di pre-trattamento, si esplica in maniera più immediata sui tempi di acclimatazione. In particolare, le percentuali pari al 10% si sono rivelate inefficaci, come già riscontrato anche nel caso delle AV tal quali, mentre un raddoppio della quantità mostra i suoi effetti solo dopo circa due mesi dall'avvio, con produzioni che raggiungono valori massimi pari a 2 N-L, rispetto ai 3 N-L ottenuti con la miscela AVT_0.75_30, nonostante il contenuto iniziale di COD sia maggiore. La scelta del 30%, sembra, pertanto, quella ottimale, in quanto riduce notevolmente la fase di acclimatazione e fornisce rese specifiche di produzione di biogas maggiori (Tab.6.15), a scapito di una quantità di COD rimosso inferiore rispetto al suo analogo al 20% di inoculo (Fig.6.62).

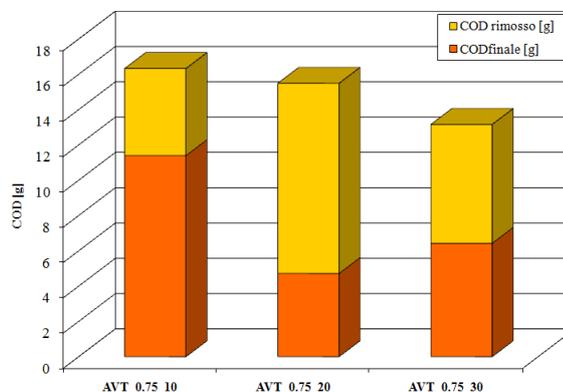


Figura 6. 62: COD rimosso in seguito al processo di digestione anaerobica

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/gCODrimosso</i>
AVT_0.75_10	0,09
AVT_0.75_20	0,19
AVT_0.75_30	0,43

Tabella 6. 15: Rese di produzione del biogas in funzione del COD rimosso al variare dell'inoculo

I trend rilevati non variano se, anziché considerare la produzione di biogas, si valuta la resa metanigena delle matrici (Fig.6.63). In particolare, le indagini hanno permesso di stimare che all'aumentare della quantità di biomassa immessa, anche le percentuali medie di metano presenti nel biogas aumentano passando dal 74% all'82%.

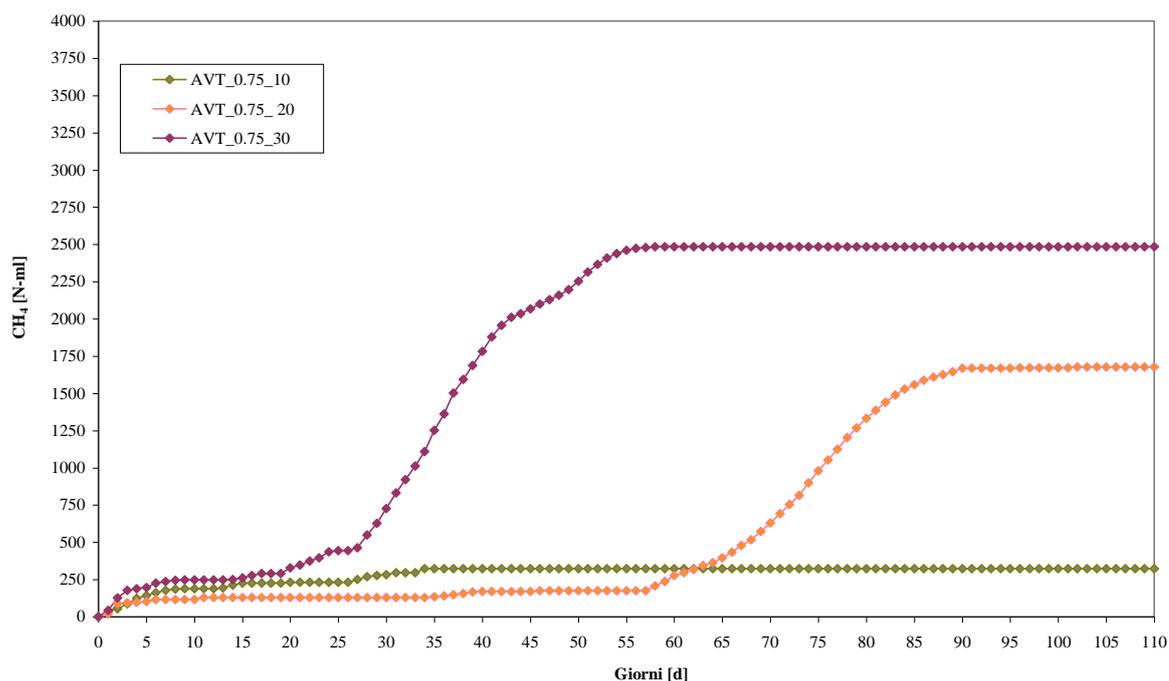


Figura 6. 63: Andamento del metano prodotto dalle acque di vegetazione pre-trattate con rapporto 0.75 gH2O2/gCOD ed inoculo variabile

Anche per le sanse pre-trattate, il principio con cui sono stati raggruppati gli andamenti è lo stesso visto in precedenza.

Come si può osservare dagli andamenti riportati in Fig.6.64, l'impiego di un pre-trattamento più o meno spinto, ha influito, anche in questo caso, sui tempi di acclimatazione della biomassa, oltre che sulle rese complessive di biogas prodotto.

In particolare, dopo una prima minima produzione di biogas registrata nei primi 5 giorni per tutti i campioni, dovuta al rapido consumo della parte velocemente biodegradabile della sostanza organica, si è registrata una fase di acclimatazione che si è protratta per un periodo piuttosto lungo, dell'ordine di 25 e 45 giorni, rispettivamente, per le miscele con sanse pretrattata con dosaggi 0.1 e 0.25 gH₂O₂/gCOD, mentre si è mantenuta nell'ordine dei 10 giorni per il campione ST_0.75_30, in cui la concentrazione dei polifenoli è minore (Tab.6.7). Il

massimo della produzione si raggiunge, per le diverse miscele, in tempi diversi, sebbene siano state monitorate tutte per più di 3 mesi. La produzione di biogas ad opera del campione ST_0.75_30, dopo la fase iniziale di acclimatazione della biomassa, subisce un incremento repentino che lo porta ad esaurire il suo potenziale nell'arco di 45-50 giorni, raggiungendo volumi di biogas pari a circa 4 N-L; gli andamenti dei restanti campioni sono più gradualmente nella fase iniziale, ma presentano lo stesso andamento nella fase produttiva, sebbene con una traslazione dei tempi di circa 30 giorni.

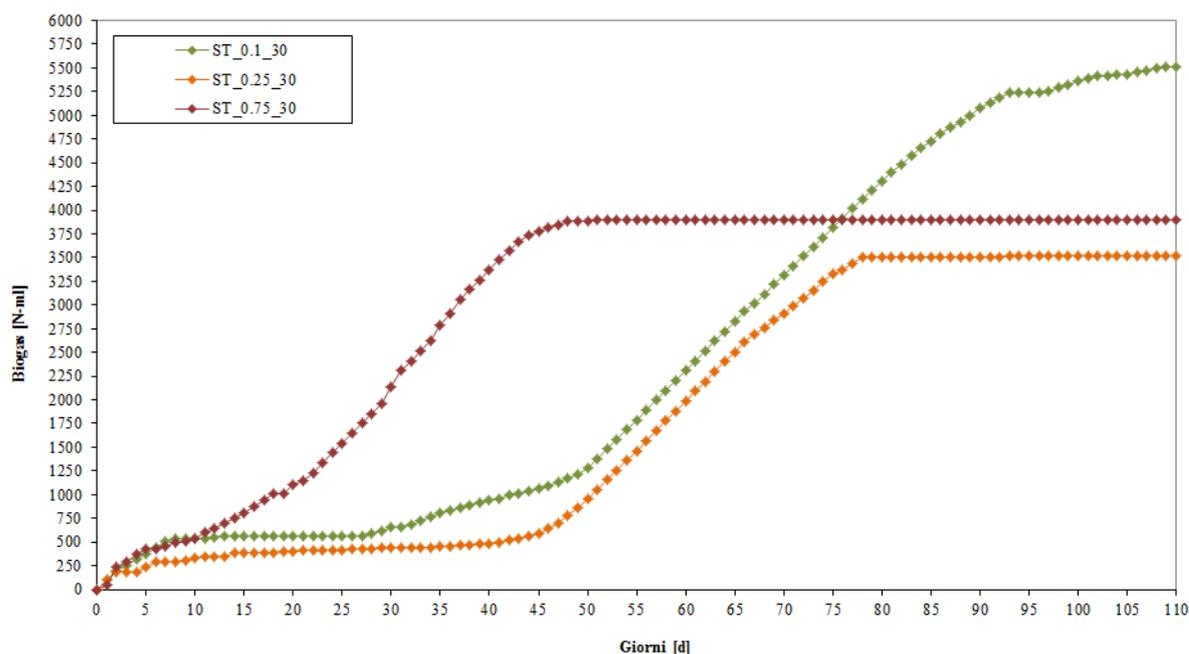


Figura 6. 64: Andamento del biogas prodotto dalle sanse pre-trattate con diversi rapporti ed inoculo pari al 30% del volume totale

Le produzioni complessive maggiori, pari a 5.7 N-L si registrano, comunque, per la miscela ST_0.1_30 che ha un contenuto di carico organico maggiore, legato ad un pre-trattamento meno spinto, mentre si arrestano a poco più di 3N-L per il campione ST_0.25_30, cui corrisponde anche la minima concentrazione di COD (Tab.6.7).

Gli andamenti relativi alla produzione di metano, rispecchiano quanto già osservato per il biogas, con la differenza che, nella fase di plateau i valori raggiunti dalle miscele ST_0.25_30 e ST_0.75_30 si uguagliano, così come le produzioni dei campioni ST_0.25_30 e ST_0.1_30 si allineano nella fase di crescita repentina (Fig. 6.65), fornendo valori pari rispettivamente a 4.7 N-L per il campione ST_0.1_30 e circa 3.3 N-L per i restanti due campioni.

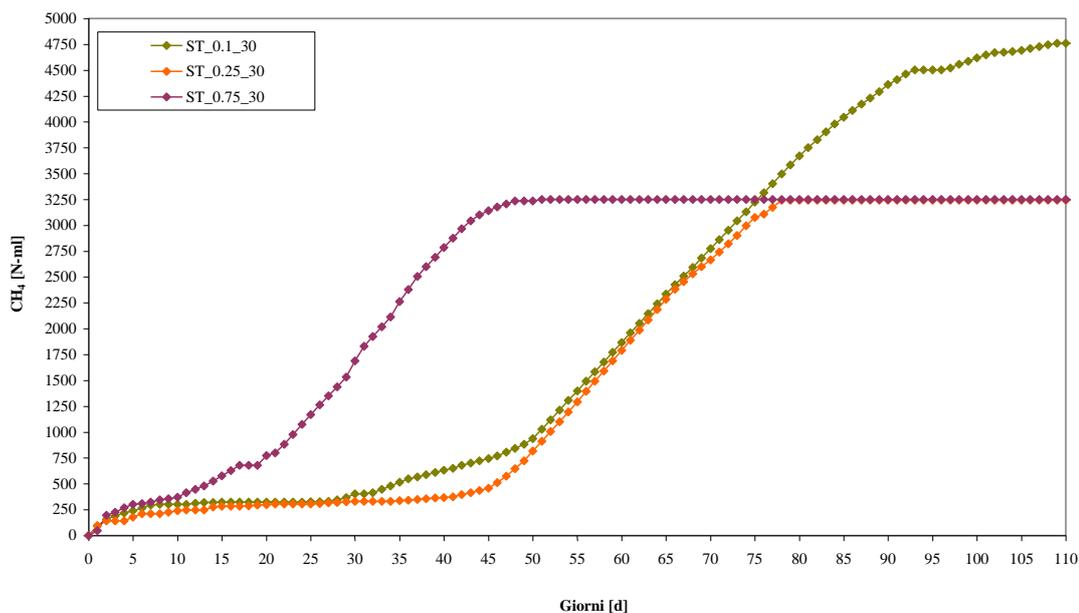


Figura 6. 65: Andamento del metano prodotto dalle sansse pre-trattate con diversi rapporti ed inoculo pari al 30% del volume totale

Le percentuali medie di metano prodotto sono state pari, rispettivamente, al 75% per il campione ST_0.1_30, l'84% per il campione ST_0.25_30 e l'80% per il campione ST_0.75_30.

Gli istogrammi con i quantitativi di COD rimosso in seguito a digestione anaerobica per ciascun campione (Fig.6.66) ed i valori relativi alle rese specifiche di biogas ottenute in funzione del carico organico (Tab.6.16) rispecchiano quanto già discusso per gli andamenti cumulati di biogas e metano (Figg.6.63-6.64).

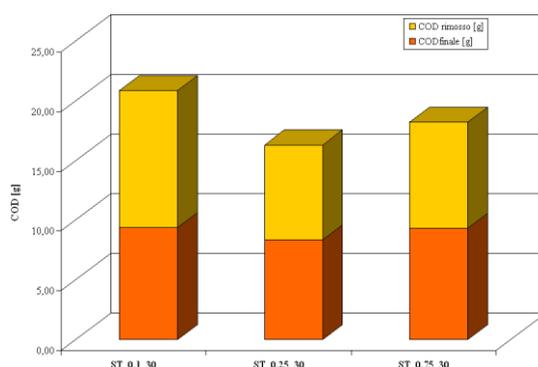


Figura 6. 66: COD rimosso in seguito al processo di digestione anaerobica

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/gCODrimosso</i>
ST_0.1_30	0,48
ST_0.25_30	0,44
ST_0.75_30	0,44

Tabella 6. 16: Rese specifiche di produzione del biogas prodotte dalla sanssa pre-trattata in funzione del dosaggio di perossido applicato

Così come fatto per le acque di vegetazione, anche per i campioni di sansa pre-trattata sono state testate diverse percentuali di inoculo, dal 10% al 30% del volume totale (Fig.6.67). L'esigua quantità di digestato aggiunta con la percentuale del 10%, anche in questo caso si è tradotta in una produzione di biogas irrilevante, in quanto la biomassa batterica è tale da non riuscire ad acclimatarsi al refluo immesso, pertanto, dopo una minima produzione di biogas nei primi 5 giorni, legata verosimilmente alla degradazione della sostanza velocemente biodegradabile, si è registrato un arresto totale.

Gli andamenti delle matrici inoculate con il 20% e 30% di digestato, al contrario, hanno presentato degli andamenti di produzione di biogas analoghi, con una prima esigua produzione nella prima settimana, una breve fase di acclimatazione da 5 a 10 giorni, in funzione delle quantità di digestato aggiunte, ed una successiva più o meno rapida fase di crescita che ha portato a produzioni complessive di biogas rispettivamente di 3.7 N-L e 2.5 N-L per le miscele ST_0.75_30 e ST_0.75_20. Il gap tra le due produzioni è funzione delle diverse concentrazioni iniziali di COD (Tab. 6.7).

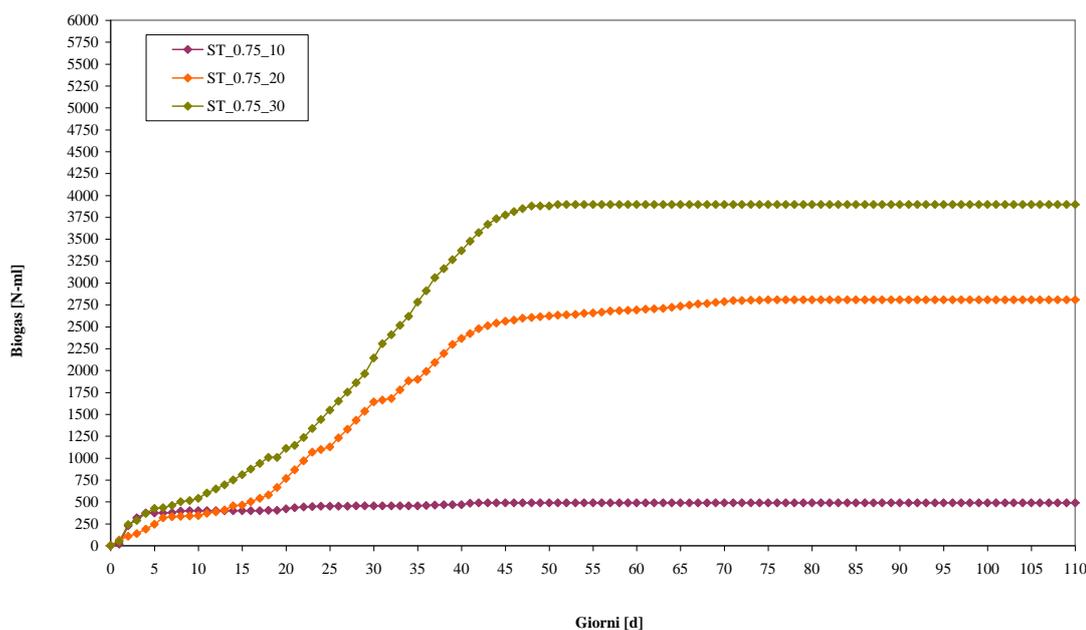


Figura 6. 67: Andamento del biogas prodotto dalle sansa pre-trattate con rapporto 0.75 gH₂O₂/gCOD ed inoculo variabile

Le considerazioni anzidette valgono anche per gli andamenti di metano prodotto (Fig.6.68). Le percentuali di metano, calcolate rispetto al biogas totale prodotto, variano dal 66% del campione con minor percentuale di biomassa immessa all'82% del campione con valore di inoculo intermedio, mentre è pari all'80% nel restante caso.

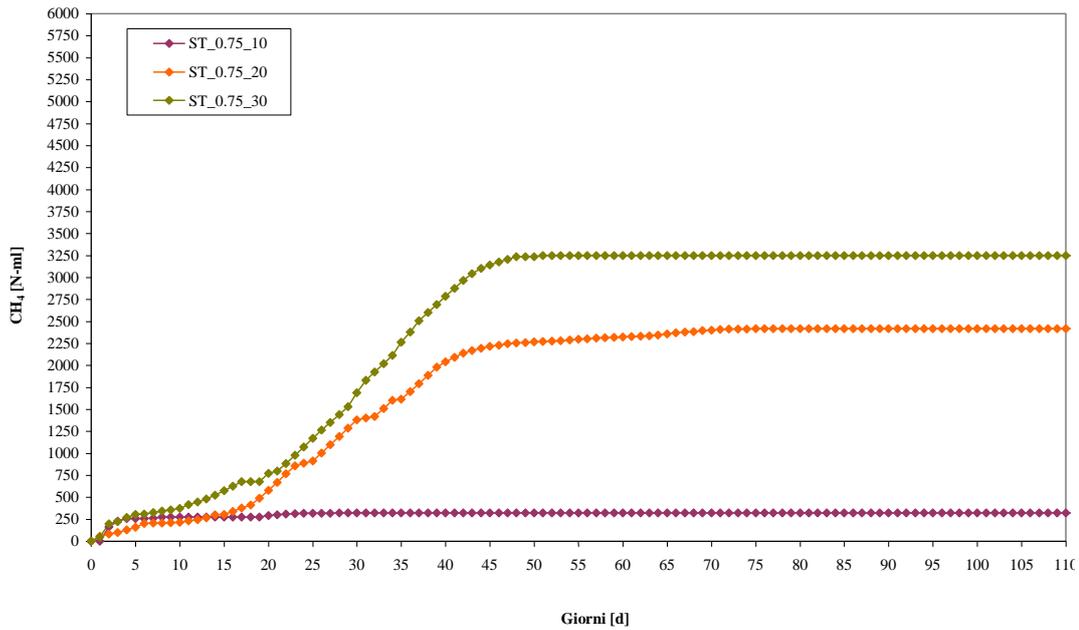


Figura 6. 68: Andamento del metano prodotto dalle sansa pre-trattate con rapporto 0.75 gH₂O₂/gCOD ed inoculo variabile

Osservando gli istogrammi con le quantità di COD rimosso (Fig.6.69), si può osservare come, per i campioni con le aggiunte maggiori di inoculo, il carico organico, alla fine del processo, risulti pressoché dimezzato, mentre nessun effetto di degradazione si è avuto per il campione con l'inoculo al 10%, come è dimostrato anche dalle esigue produzioni di biogas rilevate.

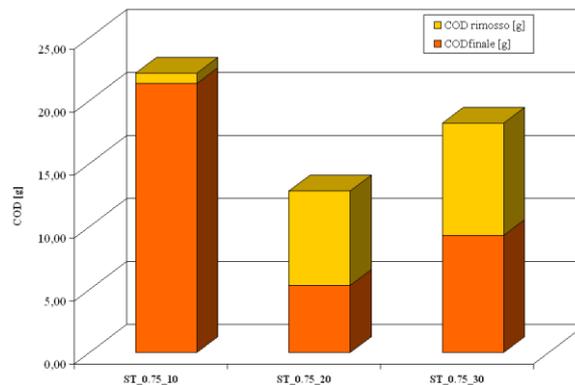


Figura 6. 69: COD rimosso in seguito al processo di digestione anaerobica

In eguale misura, le rese specifiche di biogas riportate in Tab.6.17, confermano la maggiore efficienza del processo impiegando percentuali di inoculo maggiori.

MATRICE	$L_{Biogas}/gCODrimosso$
ST_0.75_10	-
ST_0.75_20	0,38
ST_0.75_30	0,44

Tabella 6. 17: Rese specifiche di produzione del biogas prodotte dalla sansa pre-trattata in funzione della percentuale di inoculo aggiunta

In conclusione, dalle indagini svolte è emerso che l'efficienza del processo, a parità di pre-trattamento, è maggiore quando la percentuale di inoculo immessa è almeno pari al 30%; valutando, invece, le rese complessive di biogas in funzione del pre-trattamento impiegato, più o meno spinto in base al dosaggio applicato, si può affermare che le rese maggiori si siano registrate per rapporti di R pari a $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, sebbene, nella maggior parte dei casi le rese specifiche maggiori siano state registrate in corrispondenza del pre-trattamento più spinto. Ciò è imputabile al fatto che più spinto è il trattamento, maggiore è il carico iniziale rimosso e minore è il potenziale iniziale disponibile delle matrici trattate.

- Produzioni di biogas dal siero pre-trattato

Il grafico in Fig.6.70 riporta le curve cumulate della produzione di biogas relative alle miscele di siero pre-trattato con il 30% di inoculo. Come si può osservare, le produzioni complessive di biogas più basse sono state registrate per i campioni pre-trattati con l'ipoclorito di sodio e con dosaggi di perossido pari a $0.1 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{COD}}$, sebbene i due andamenti presentino trend diversi.

Il campione Sie_0.1_30 ha fatto registrare, nella prima settimana, una rapida produzione di biogas, dovuta alle elevate concentrazioni iniziali di acidi grassi volatili, indotte dal pre-trattamento con perossido d'idrogeno, che si è poi stabilizzata fino a raggiungere il plateau a partire dal decimo giorno, con valori dell'ordine di 0.600 N-L; la produzione del campione sottoposto a trattamento con NaClO presenta un andamento più altalenante, con breve fasi di acclimatazione, cui segue una repentina produzione di biogas, fino a raggiungere, in due settimane, il valore massimo, pari a circa 0.6 N-L. Tale comportamento è, verosimilmente, imputabile ad un effetto di tossicità esercitato dalla concentrazione residua di ipoclorito presente nel campione a seguito del trattamento.

La miscela contenente il campione di siero, sottoposto al pre-trattamento più spinto, ha mostrato nei primi dieci giorni un andamento pressoché simile a quanto evidenziato per il campione Sie_0.1_30, cui è seguito un picco di produzione, dovuto alla degradazione degli acidi volatili che in questi campioni, come visto, sono presenti in quantità elevate, fino a raggiungere il valore massimo, di poco più di 1.8 N-L, in 40 giorni.

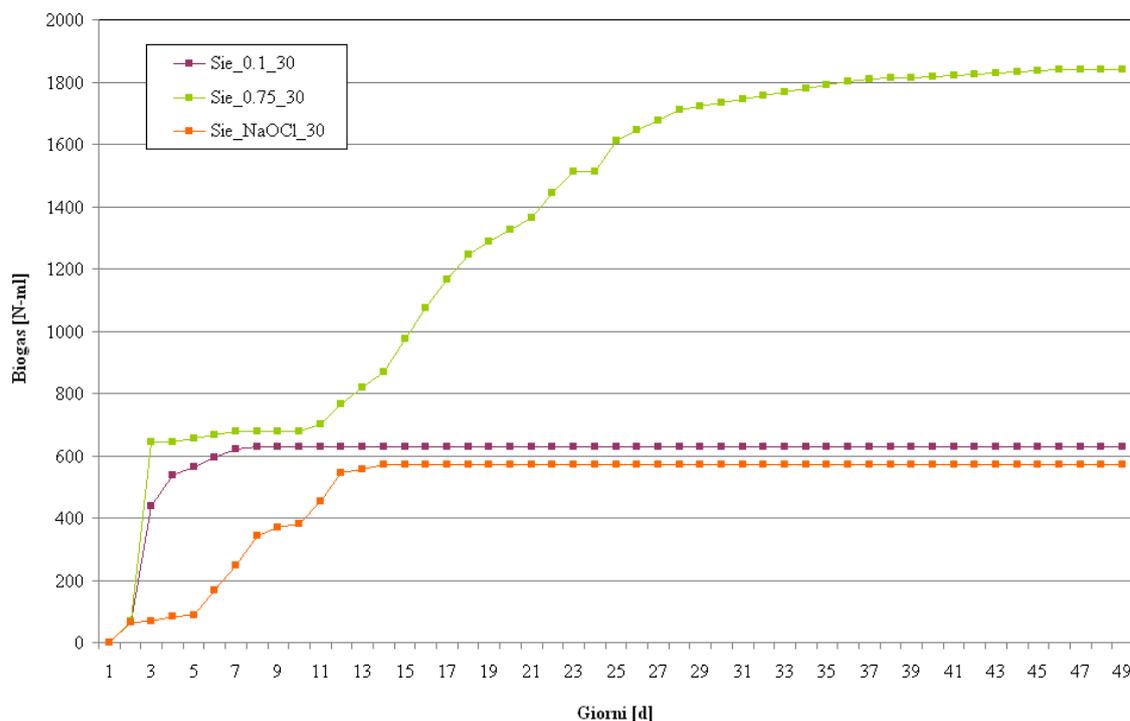


Figura 6. 70: Andamento del biogas prodotto dal siero pre-trattato ed inoculo al 30% del volume totale

Se si tengono in considerazione anche i volumi delle miscele misurati alla fine del trattamento anaerobico (Tab.6.18), si osserva che il campione Sie_0.1_30 ed il campione Sie_NaOCl_30 hanno subito un processo di diluizione cui potrebbero essere legate le rese esigue ottenute.

Campione	V [ml]
Sie_0.1_30	379
Sie_0.75_30	95
Sie_NaOCl_30	265

Tabella 6. 18: Volumi finali delle miscele

Come si può osservare dall'istogramma riportato in Fig.6.71, le quantità maggiori di COD sono state rimosse proprio nel trattamento di digestione anaerobica del campione che ha fornito le quantità maggiori di biogas, confermando l'efficacia del trattamento.

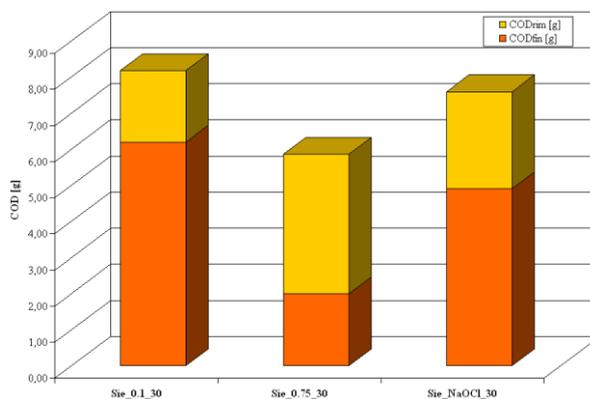


Figura 6. 71: COD rimosso in seguito a digestione anaerobica del siero trattato

Un ulteriore valore aggiunto è dato dalle rese specifiche di biogas in funzione del COD rimosso, che, come si può osservare, è risultata maggiore proprio nella miscela Sie_0.75_30 (Tab.6.19).

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/g_{CODrimosso}</i>
Sie_0.1_30	0,32
Sie_0.75_30	0,48
Sie_NaOCl_30	n.r

Tabella 6. 19: Rese di produzione del biogas in funzione del COD rimosso

L’aggiunta di una percentuale di inoculo maggiore, pari al 50%, non sembra aver favorito le rese di produzione di biogas (Fig.6.72) delle miscele, che sono risultate essere addirittura minori per i campioni Sie_NaOCl_50 e Sie_0.75_50. Situazione differente si è verificata nel caso della miscela Sie_0.1_50, in cui una maggiore biomassa ha probabilmente favorito una degradazione migliore del carico organico contenuto. I campioni trattati con H₂O₂ hanno, in ogni caso, iniziato a far registrare una produzione consistente di biogas solo dopo un periodo di acclimatazione dai 10 ai 13 giorni e le massime produzioni si sono attestate a circa 1.8 N-L per la miscela Sie_0.1_50 e 1 N-L per la miscela Sie_0.75_50; la differenza riscontrata è probabilmente legata al contenuto iniziale di COD, che, nel primo caso, è maggiore.

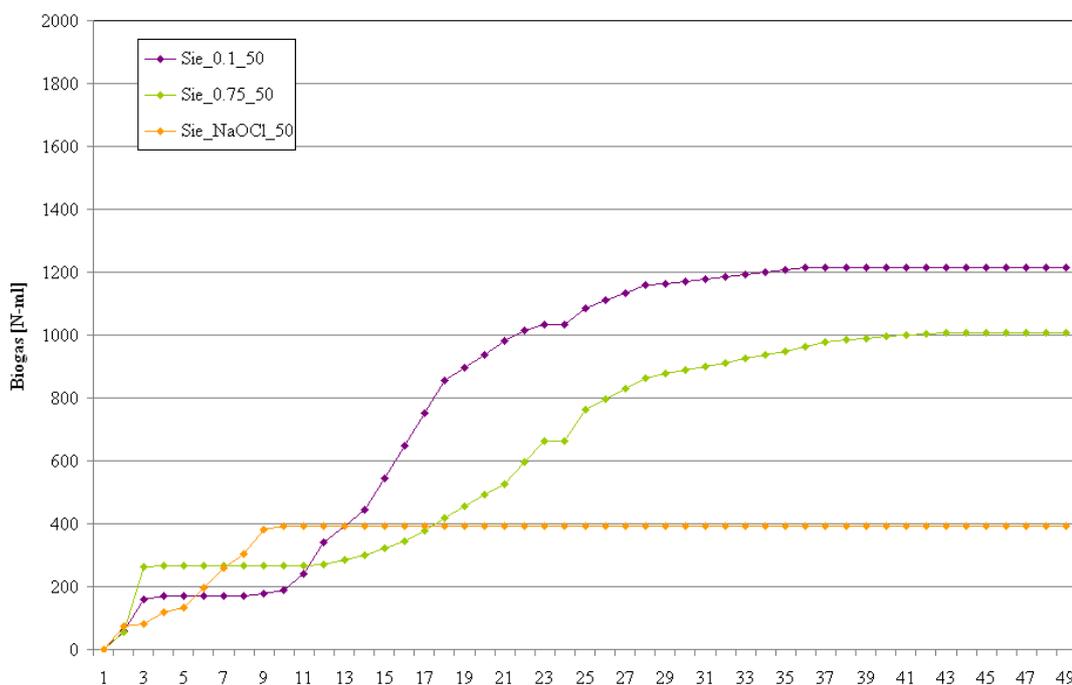


Figura 6. 72: Andamento del biogas prodotto dal siero pre-trattato ed inoculo al 50% del volume totale

Con un maggiore quantitativo di biomassa batterica, quindi, un trattamento molto spinto con il perossido d'idrogeno è risultato inutile in quanto la maggiore produzione si è ottenuta nel campione col rapporto di 0.1 g_{H2O2}/g_{COD}.

Anche in questo caso, il campione pre-trattato con ipoclorito di sodio ha avuto qualche problema, in quanto è stato riscontrato un aumento dei volumi di liquido finali (Tab.6.20).

<i>Campione</i>	<i>V[ml]</i>
Sie_0.1_50	110
Sie_0.75_50	89
Sie_NaClO_50	280

Tabella 6. 20: Volumi finali dei campioni digeriti

Come si può osservare dall'istogramma riportato in Fig.6.73, le quantità maggiori di COD sono state rimosse nel trattamento di digestione anaerobica dei campioni pre-trattati con perossido d'idrogeno, i quali hanno mostrato elevate concentrazioni iniziali di acidi grassi volatili (VFA) (Tab.6.8), mentre il trattamento con ipoclorito di sodio, sebbene abbia favorito un sostanziale abbattimento delle siero-proteine, ha ridotto la concentrazione iniziale di sostanza organica, causa delle scarse rese di biogas osservate, e ha comportato un effetto inibente nei confronti della biomassa batterica, anche quando questa è stata immessa in maggiori quantità (digestato=50%).

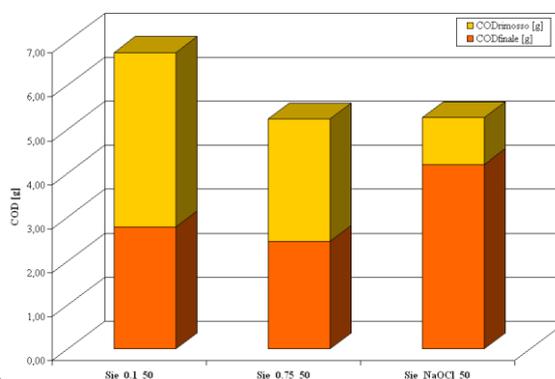


Figura 6. 73: COD rimosso in seguito a digestione anaerobica del siero trattato

Le rese specifiche di produzione del biogas calcolate (Tab.6.21) sul campione Sie_NaClO_50, risultano affette dalle diluizioni che si è avuto sul COD finale a seguito del richiamo di acqua del sistema di lettura, come dimostrano i dati riportati in Tab.6.20, piuttosto che ad un effetto di rimozione vero e proprio.

<i>MATRICE</i>	<i>L_{Biogas}/g_{CODrimosso}</i>
Sie_0.1_50	0,31
Sie_0.75_50	0,36
Sie_NaOCl_50	0,37

Tabella 6. 21: Rese di produzione del biogas in funzione del COD rimosso

6.6 Considerazioni conclusive sulle rese di produzione di biogas

Nel seguito, si sintetizza quanto fin qui esposto, valutando gli effetti del pre-trattamento sulle rese di biogas delle matrici trattate rispetto alle tal quali e l'efficacia di co-digerire i reflui oleari con refluo bovino al fine di bilanciarne le criticità ad esse connesse.

6.6.1 Effetti del pre-trattamento sulla digestione anaerobica di acque di vegetazione, sansa e siero

Il confronto degli andamenti delle produzioni di biogas (Fig.6.74) ottenuti per le diverse miscele contenenti acqua di vegetazione pre-trattata e tal quale, mostrano un miglioramento complessivo delle rese nel momento in cui il refluo oleario è sottoposto a pre-trattamento. In particolare, per trattamenti più spinti si ha una riduzione dei tempi di acclimatazione, in quanto le concentrazioni dei polifenoli sono notevolmente ridotte rispetto alla matrice tal quale, mentre le produzioni complessive aumentano con pre-trattamenti più blandi, per la maggiore presenza di sostanza organica iniziale nei campioni.

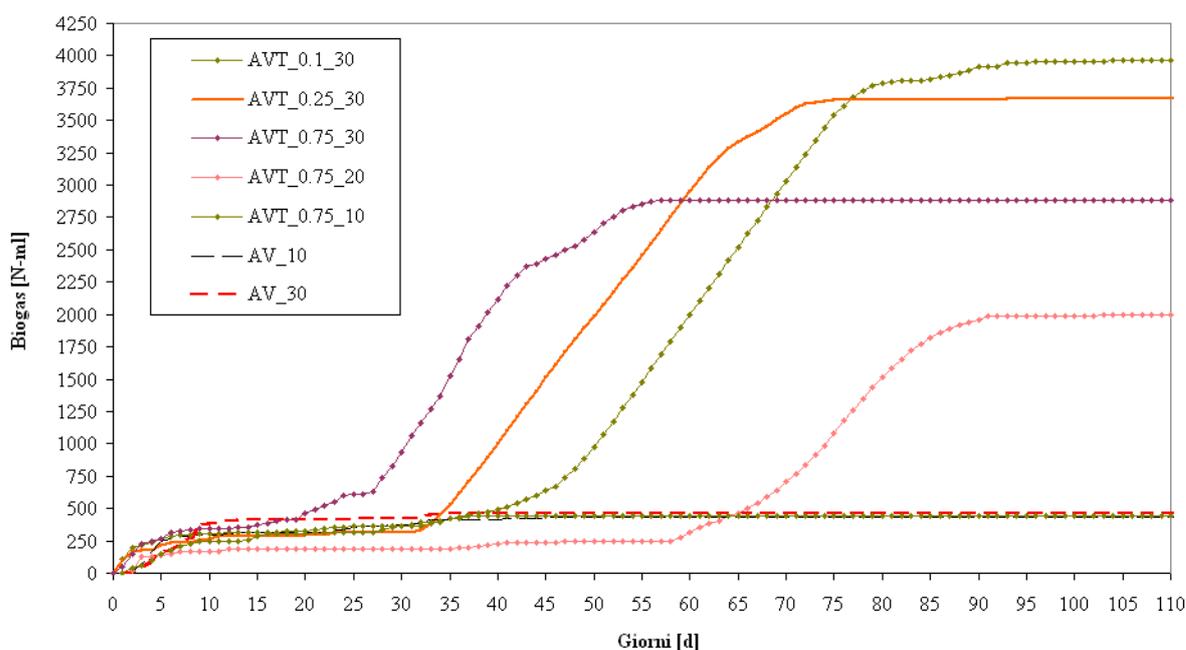


Figura 6. 74: Confronto tra le produzioni di biogas ottenute dall' acqua di vegetazione al variare delle condizioni operative testate

Anche la scelta della quantità di inoculo da aggiungere, come ci si aspettava, si è rivelata importante, in quanto, al variare della biomassa presente, si hanno comportamenti diversi. In particolare, quando la percentuale di inoculo si attesta al 30%, si ha un incremento delle rese pari a circa 10 volte quelle prodotte dalle matrici tal quali, mentre, per quel che concerne le matrici inoculate con quantitativi di digestato pari al 10%, si può affermare che il processo

non si svolge in maniera soddisfacente perché la ridotta quantità di biomassa viene inibita a causa dell'elevata presenza di composti fitotossici, quali i polifenoli.

Anche nel caso delle sanse (Fig.6.75), il pre-trattamento consente di migliorare la biodegradabilità anaerobica del refluo oleario, consentendo di ottenere, soprattutto con percentuali di inoculo pari al 30%, elevate rese di biogas, superiori anche a quelle ricavate dalla digestione anaerobica delle acque di vegetazione. In particolare, i campioni trattati con rapporto 0.75 g_{H2O2}/g_{COD} sia con inoculo pari al 30% che al 20%, hanno consentito di ridurre i tempi di acclimatazione, anche se un trattamento meno spinto ha indotto maggiori produzioni di biogas in quanto è minore l'effetto di rimozione del COD dovuto al pre-trattamento con perossido d'idrogeno.

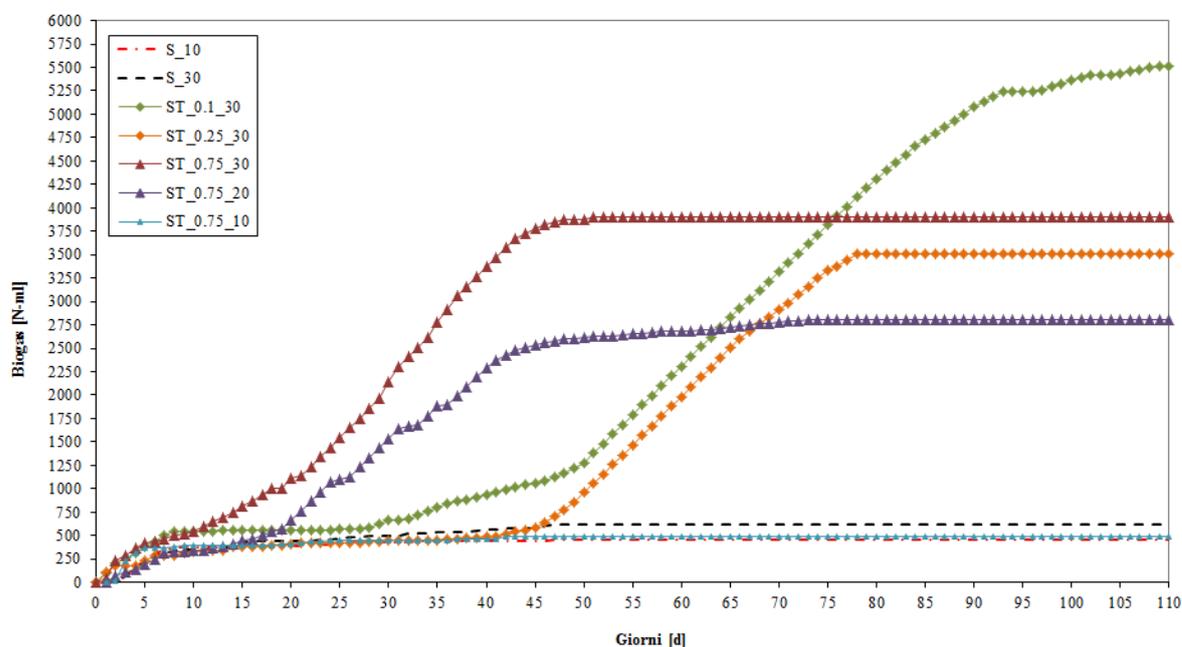


Figura 6. 75: Confronto tra le produzioni di biogas ottenute dalla sansa al variare delle condizioni operative testate

Le produzioni, anche in questo caso, sono state alquanto limitate per le matrici addizionate del solo 10% di inoculo, a dimostrazione del fatto che un simile quantitativo di biomassa non è in grado di svolgere correttamente un processo di degradazione di reflui aventi tali caratteristiche.

Per quel che concerne il siero (Fig.6.76), dall'analisi degli andamenti delle produzioni di biogas emerge che le rese maggiore di produzione di biogas sono state registrate in corrispondenza dei campioni trattati con H₂O₂, che sebbene non abbia provocato un efficace abbattimento delle siero proteine, ha migliorato in generale le caratteristiche di biodegradabilità del siero, come si è visto dai risultati delle concentrazioni di acidi volatili.

Il trattamento con ipoclorito di sodio, se da un lato ha favorito un sostanziale abbattimento delle siero-proteine, dall'altro ha, però, indotto una riduzione della concentrazione di sostanza organica iniziale, che si è ripercossa sulle rese finali di biogas. Un ulteriore effetto, da non sottovalutare, che ha inficiato le rese della miscela gassosa è da imputare all'effetto inibente che l'ipoclorito residuo nei campioni trattati ha avuto nei confronti della biomassa batterica, anche quando questa è stata immessa in maggiori quantità (digestato=50%). In entrambi i casi, in ogni modo, le rese ottenute trattando il campione sono state superiori a quelle del siero tal quale.

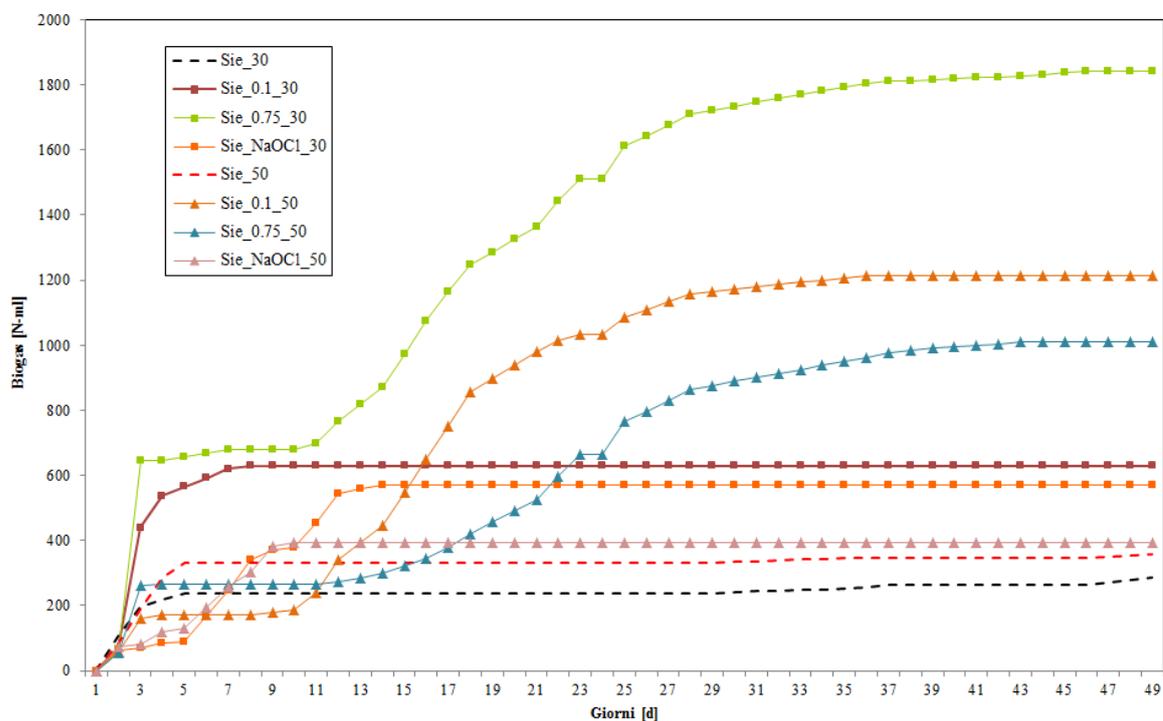


Figura 6. 76: Confronto tra le produzioni di biogas ottenute dal siero al variare delle condizioni operative testate

6.6.2 Effetto della co-digestione anaerobica sulla sansa

Il principio che sta alla base del processo di co-digestione anaerobica è quello di sfruttare le differenze di ciascuna biomassa per ottimizzare i parametri che maggiormente influiscono sul trattamento stesso, in questo caso specifico, la presenza del refluo bovino aumenta l'effetto tampone ed il pH della miscela, consente di riequilibrare il rapporto tra carbonio e azoto della sola sansa, influenzato negativamente dalla scarsa presenza di questo ultimo, e favorisce la diluizione delle sostanze batteriostatiche di cui la sansa è portatrice. Tuttavia, un eccesso di refluo oleario rischia di sbilanciare i delicati equilibri che si riescono a raggiungere nel reattore anaerobico, se la presenza di polifenoli è estremamente elevata. Lo sfruttamento della sansa come co-substrato dei reflui bovini in processi di co-digestione anaerobica risulta,

infatti, essere conveniente nel momento in cui le percentuali aggiunte di refluo oleario siano inferiori al 50% del volume totale (Fig.6.77). In tal modo, le rese possono essere notevolmente incrementate.

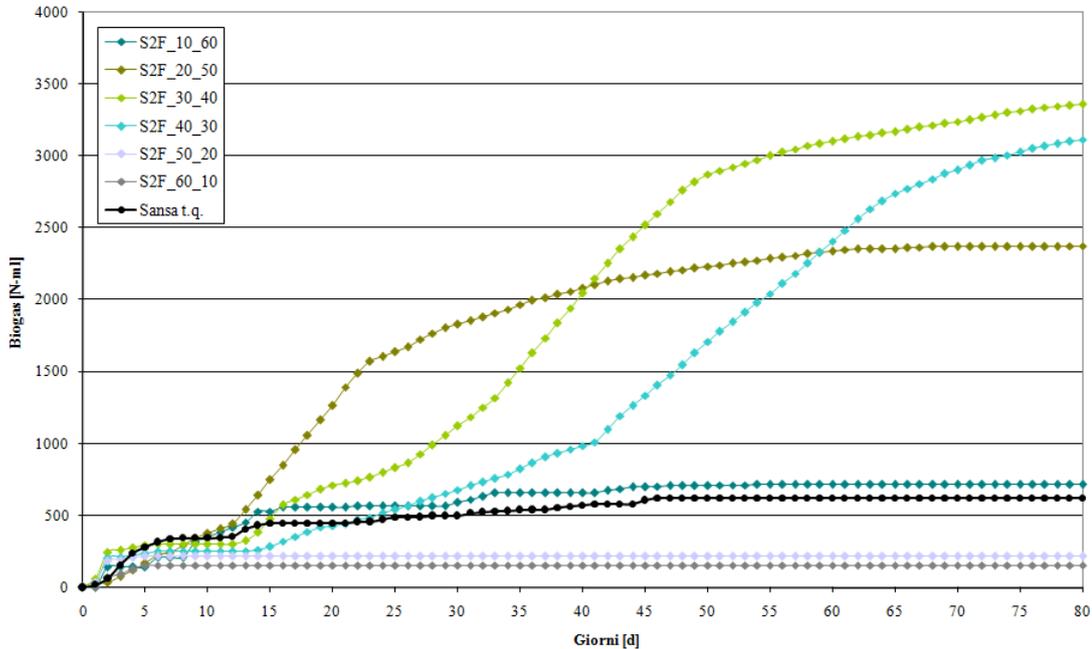


Figura 6. 77: Confronto tra le produzioni di biogas ottenute dalla sansa in co-digestione con refluo bovino

In conclusione, sintetizzando quanto fin qui esposto, si può affermare che tanto il pre-trattamento, quanto la co-digestione anaerobica hanno permesso di raggiungere risultati soddisfacenti in termini di produzione di biogas, sebbene ulteriori e più approfonditi studi potrebbero favorire una conoscenza maggiore dei fenomeni che sono alla base del verificarsi di tali condizioni, come, ad esempio, l'analisi dell'andamento del pH e dell'alcalinità durante il processo, così come del COD nel tempo, cose che in questo lavoro di tesi non è stato possibile affrontare a causa della struttura dell'impiantino pilota impiegato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mantzavinos D. (2003). Removal of benzoic acid derivatives from aqueous effluents by the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. *Trans IchemE*, 81, 99-106
- [2] Gould J. M. (1984) Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioengin.*, 26, 46–52
- [3] Gould J. M. (1985). Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotechnology Bioengin.*, 27, 225–231
- [4] Gellerstedt G.; Agnemo R. (1980). *Acta Chern. Scand.*, B34, 275 citato in Gould J. M. (1984). Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioengin.*, 26, 46–52
- [5] Chen C.C.; Chaudhary A.J.; Grimes S.M. (2007). The effect of sodium hydroxide in photolytic and photocatalytic degradation of Acid Blue 29 and Ethyl Violet. *Dyes and Pigments*, 73, 55-58
- [6] Crittenden J.C.; Hu S.; Hand D.W.; Green S.A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, 33 (10), 2315-2328
- [7] Gould J. M. (1984) Alkaline peroxide delignification of agricultural residues to enhance enzymatic saccharification. *Biotechnol. Bioengin.*, 26, 46–52
- [8] Gould J. M. (1985). Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotechnology Bioengin.*, 27, 225–231
- [9] Sun R.C.; Fang J.M.; Tomkinson J. (2000). Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*, 12, 71–83
- [10] Kerkaert B.; Mestdagh F.; Cucu T.; Aedo P.R.; Yan Ling S.; de Meulenaer B. (2011). Hypochlorous and Peracetic Acid Induced Oxidation of Dairy Proteins. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 59, 907–914
- [11] Picara E.; Scaglione D.; Caffaz S. (2011). Test di laboratorio per valutare la producibilità di biogas. In: “Biogas da agrozootecnica e agroindustria” (a cura di R.Vismara; R.Canziani; F.Malpei; S.Piccinini), Dario Flaccovio Editore (pp.123-143)

Conclusioni

L'indagine condotta sulla produzione di biomasse di scarto sul territorio calabrese ha messo in luce come, gran parte di quelle impiegabili per la produzione di biogas, siano riconducibili al settore agro-industriale che, dopo i servizi ed il settore delle costruzioni, rappresenta uno dei cardini dell'economia regionale. In particolare, è stato possibile valutare in poco più di 3 milioni di tonnellate gli scarti impiegabili come substrati per processi di digestione anaerobica. Di questi, le quote più rilevanti sono da attribuire ai liquami zootecnici, che rappresentano circa il 56% del totale ed ai reflui oleari che coprono una fetta pari a circa il 34%, seguono il letame con il 7%, il pastazzo d'agrumi con circa il 3 %, ed infine il siero e gli scarti di macellazione per la restante parte. Tutti questi residui sono annoverabili tra i reflui ad alto carico inquinante ed il loro smaltimento richiede oneri non indifferenti alle aziende che li producono, a causa della difficoltà e, a volte, dell'impossibilità, di avvirli in impianti di depurazione biologica classici.

Le caratteristiche biochimiche di queste biomasse hanno spinto la comunità scientifica a ricercare la possibilità di un loro impiego, dato il potenziale energetico in esse contenuto, recuperabile mediante la digestione anaerobica. Le rese potenziali di produzione di biogas raggiungibili dipendono dalla composizione chimico-fisica delle biomasse disponibili, pertanto è elemento di cui occorre tenere conto la scelta dei substrati e delle loro modalità di impiego.

I reflui oleari, per il loro alto contenuto di carico organico, risultano particolarmente appetibili per i processi di digestione anaerobica, anche se, data la presenza di elevate concentrazioni di polifenoli, sostanze in grado di inibire l'attività batterica, la loro digestione anaerobica risulta difficile.

Nell'ambito della presente Tesi di dottorato, si è inteso offrire un contributo alla promozione dell'utilizzazione, quale materia prima per la produzione di biogas, delle biomasse di scarto delle attività agro-alimentari presenti sul territorio calabrese. A tal fine, tenuto conto delle caratteristiche delle biomasse residue disponibili, si è proceduto alla messa a punto di un processo integrato di pre-trattamento dei residui dell'industria olearia e delle attività casearie. Il ricorso all'ossidazione mediante perossido d'idrogeno ha permesso di migliorare le

caratteristiche di biodegradabilità di tali residui e di ottenere maggiori rese di produzione di biogas, riducendo la presenza di polifenoli.

Il sottoporre le acque di vegetazione e le sansa a temperatura ambiente, a dosaggi dell'ordine di 0.1-0.25 g_{H2O2}/g_{COD}, in condizioni di pH prossime a 10 e di, ha consentito di ottenere rese di abbattimento dei polifenoli prossime al 70%, con una produzione media di biogas di circa 30 Nmc di biogas per metro cubo di acque di vegetazione trattate e di circa 60 Nmc di biogas per tonnellata di sansa trattata, valori decuplicati rispetto alle rese ottenibili con matrici tal quali. Con tali rese, date le produzioni annue di residui oleari del territorio regionale calabrese, è possibile stimare che la loro utilizzazione come matrice per la digestione anaerobica, possa consentire di raggiungere una produzione di biogas intorno a circa 47 milioni di Nmc/anno, quantità il cui valore energetico, in cogenerazione, è stimabile essere pari a circa 89 mila MWh di elettricità e 135 mila MWh di calore.

Le sperimentazioni condotte sul siero di latte, hanno evidenziato come il pre-trattamento con perossido d'idrogeno o ipoclorito di sodio, è in grado di indurre un significativo miglioramento delle caratteristiche di biodegradabilità del refluo, comportando un aumento della concentrazione degli acidi volatili, con un conseguente aumento delle rese di biogas ottenibili. Sulla base dei dati ottenuti dalla sperimentazione è possibile dedurre che, sottoponendo i reflui caseari al trattamento ossidativo con perossido con bassi dosaggi e ricorrendo a percentuali di inoculo intorno al 50%, sia possibile ottenere produzioni di biogas per tonnellata di siero impiegato pari a 25 Nmc/t. Tenendo conto dei quantitativi di siero prodotti nella regione Calabria, si può stimare una produzione potenziale annua di biogas pari a 60 mila Nmc, equivalente a 113 mila kWh di energia elettrica e 173 mila kWh di energia termica.

In conclusione, i risultati di tale lavoro di tesi evidenziano che, sottoponendo a digestione anaerobica i reflui oleari ed il siero di latte, preventivamente pre-trattate, è possibile ricavare in Calabria da tali residui, circa 89 mila MWh di energia elettrica e 136 mila MWh di energia termica, un contributo significativo alla domanda energetica delle attività regionali legate all'agricoltura, stimabili intorno a 121 GWh.

Programma di Matlab

```

clear all

Y=input('Y=');
k=[0:0.001:15];
t=[0 15 30 45 60 75 90 105 120 135 150 165 180]/60;

for j=1:3
YY=Y(j,1:length(Y));

for i=1:length(k)
    y=YY(1)./(t.*YY(1)*k(i)+1);
    CC(i)=sum((YY-y).^2);
end

[SQM,P]=min(CC);
K1(j)=k(P);
sqm(j)=SQM;
end

y1=Y(1,1)./(t.*Y(1,1)*K1(1)+1);
y2=Y(2,1)./(t.*Y(2,1)*K1(2)+1);
y3=Y(3,1)./(t.*Y(3,1)*K1(3)+1);

figure(1)

plot(t,Y(1,1:length(t)),'gd-',t,y1,'g:',t,Y(2,1:length(t)),'bd-',t,y2,'b:',t,Y(3,1:length(t)),'rd-',t,y3,'r:')

xlabel('Tempo (h)')

ylabel('H2O2 (g/L)')

legend('CS pH=7;T=20°C','CT pH=7;T=20°C','CS pH=7;T=40°C','CT pH=7;T=40°C','CS pH=7;T=60°C','CT pH=7;T=60°C')

legend('CS pH=8;T=20°C','CT pH=8;T=20°C','CS pH=8;T=40°C','CT pH=8;T=40°C','CS pH=8;T=60°C','CT pH=8;T=60°C')

legend('CS pH=9;T=20°C','CT pH=9;T=20°C','CS pH=9;T=40°C','CT pH=9;T=40°C','CS pH=9;T=60°C','CT pH=9;T=60°C')

```