



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Dottorato di Ricerca  
in Scienze Ambientali  
ciclo XXXII

Tesi di Ricerca

**Valutazione di un sistema integrato  
per la produzione di biometano da  
sottoprodotti e scarti  
dell'agroindustria mediante MBR  
anaerobico con abbattimento  
dell'azoto nel digestato**

SSD: ING-IND/25

**Coordinatore del Dottorato**

ch. prof. Enrico Bertuzzo

**Supervisore**

ch. prof. Paolo Pavan

**Dottorando**

Cynara Juliana

Busato

Matricola 810009

*A Vittoria,  
il mio raggio di sole.*

“Não é sobre ter todas as pessoas do mundo pra si  
É sobre saber que em algum lugar alguém zela por ti  
É sobre cantar e poder escutar mais do que a própria voz  
É sobre dançar na chuva de vida que cai sobre nós

É saber se sentir infinito  
Num universo tão vasto e bonito, é saber sonhar  
Então fazer valer a pena  
Cada verso daquele poema sobre acreditar

Não é sobre chegar  
No topo do mundo e saber que venceu  
É sobre escalar e sentir que o caminho te fortaleceu  
É sobre ser abrigo  
E também ter morada em outros corações  
E assim ter amigos contigo em todas as situações

A gente não pode ter tudo  
Qual seria a graça do mundo se fosse assim?  
Por isso eu prefiro sorrisos  
E os presentes que a vida trouxe pra perto de mim

Não é sobre tudo que o seu dinheiro é capaz de comprar  
E sim sobre cada momento, sorriso a se compartilhar  
Também não é sobre  
Correr contra o tempo pra ter sempre mais  
Porque quando menos se espera a vida já ficou pra trás

Segura teu filho no colo  
Sorria e abraça os teus pais enquanto estão aqui  
Que a vida é trem-bala parceiro  
E a gente é só passageiro prestes a partir”

Ana Vilela

## ***Prefazione***

La presente tesi di dottorato ha come oggetto di studio la valutazione di un sistema integrato per la produzione di biometano da sottoprodotti e scarti dell'agroindustria mediante un reattore anaerobico a membrana, con abbattimento dell'azoto nel digestato. Il finanziamento della borsa di studio è stato messo a disposizione dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) e dall'azienda C.P. Srl Control of Pollution. Inoltre, questa ricerca è stata co-finanziata dalla Regione Veneto come parte del progetto *Agribiofuel*. Quest'ultimo ha avuto come obiettivo la realizzazione di un sistema integrato in scala pilota per la produzione di biometano (bioCH<sub>4</sub>) ad elevata efficienza a partire da scarti agroindustriali e zootecnici. Ossia è stato realizzato un impianto anaerobico a membrana (AnMBR) accoppiato ad un efficiente sistema di abbattimento dell'ammoniaca presente nel digestato e ad un sistema innovativo di raffinazione del biogas per la produzione di biometano. Durante lo svolgimento delle prove sono state utilizzate diverse tipologie di substrati quali pollina, feccia da cantina e siero di latte in base alle indicazioni impartite dalla direzione aziendale.

La sperimentazione è stata condotta presso la sede di C.P. Srl a Mira, mentre parte del monitoraggio dei parametri di stabilità è stato eseguito presso il depuratore comunale di Treviso, dove è presente la stazione sperimentale del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università Ca' Foscari di Venezia.

# INDICE

---

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>10</b>
<b>1.1</b>	<b>IL QUADRO NORMATIVO DEL BIOMETANO IN ITALIA</b>	<b>10</b>
<b>1.2</b>	<b>IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA</b>	<b>11</b>
<b>1.3</b>	<b>PARAMETRI DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA</b>	<b>17</b>
1.3.1	PARAMETRI OPERATIVI PER LA GESTIONE OTTIMALE DEL PROCESSO	17
1.3.2	PARAMETRI DI RESA	18
1.3.3	PARAMETRI DI STABILITA' DEL PROCESSO	19
<b>1.4</b>	<b>TIPOLOGIE DI PROCESSI E REATTORI APPLICATI A MATRICI DA AGROINDUSTRIA</b>	<b>21</b>
<b>1.5</b>	<b>LA REATTORISTICA SU BASE MBR</b>	<b>23</b>
<b>1.6</b>	<b>IL PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS A METANO</b>	<b>29</b>
<b>1.7</b>	<b>LA GESTIONE DELLE SOSTANZE AZOTATE</b>	<b>42</b>
1.7.1	Separazione Solido-Liquido	47
1.7.2	Precipitazione e cristallizzazione di Struvite (MAP)	48
1.7.3	Trattamento Biologico Aerobico (Nitrificazione/Denitrificazione)	49
1.7.4	Strippaggio ed Assorbimento Ammoniacale	51
<b>1.8</b>	<b>DIGESTIONE ANAEROBICA DI MATRICI AGROINDUSTRIALI</b>	<b>54</b>
1.8.1	LIVELLO DI DIFFUSIONE ATTUALE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DA MATRICI AGROINDUSTRIALI IN ITALIA	54
1.8.2	LIVELLO DI DIFFUSIONE ATTUALE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DA MATRICI AGROINDUSTRIALI IN EUROPA	62
<b>1.9</b>	<b>SUBSTRATI AGROINDUSTRIALI IMPIEGATI</b>	<b>68</b>
1.9.1	POLLINA	69
1.9.2	REFLUI CASEARI	74
1.9.3	REFLUI DI CANTINA	79
<b>1.10</b>	<b>SCOPO DELLA RICERCA</b>	<b>92</b>
<b>2</b>	<b>MATERIALI E METODI</b>	<b>94</b>
<b>2.1</b>	<b>DETERMINAZIONI ANALITICHE</b>	<b>94</b>
2.1.1	Solidi totali (TS) e solidi volatili (VS)	94
2.1.2	Richiesta chimica di ossigeno (COD) e richiesta chimica di ossigeno solubile (sCOD)	95
2.1.3	Richiesta biochimica di ossigeno (BOD <sub>5</sub> )	96
2.1.4	Azoto ammoniacale (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	96
2.1.5	Azoto totale (TKN)	97
2.1.6	pH	97
2.1.7	Fosforo totale (P <sub>tot</sub> )	97
2.1.8	Acidi grassi volatili (VFA)	97

2.1.9	Alcalinità.....	98
<b>2.2</b>	<b>PIANO SPERIMENTALE .....</b>	<b>98</b>
<b>2.3</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DELL'INOCULO E DEI SUBSTRATI E PARAMETRI DI STABILITA' .....</b>	<b>99</b>
<b>2.4</b>	<b>DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA.....</b>	<b>99</b>
<b>3</b>	<b>RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>102</b>
<b>3.1</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE DEI SUBSTRATI E DELL'INOCULO .....</b>	<b>102</b>
3.1.1	Caratterizzazione della pollina e dell'inoculo utilizzato per lo start up del processo. ....	102
3.1.2	Caratterizzazione della feccia e dell'inoculo utilizzato per lo start-up del processo.....	105
3.1.3	Caratterizzazione del siero di latte e dell'inoculo utilizzato per lo start-up del processo.....	107
<b>3.2</b>	<b>DIGESTIONE ANAEROBICA DEI SUBSTRATI .....</b>	<b>109</b>
3.2.1	Digestione anaerobica della pollina. ....	109
3.2.2	Digestione anaerobica della feccia.....	125
3.2.3	Digestione anaerobica del siero di latte.....	137
<b>3.3</b>	<b>BILANCIO DI MASSA E BILANCIO ENERGETICO .....</b>	<b>148</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONI E PROSPETTIVE .....</b>	<b>156</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>158</b>

## INDICE FIGURE

---

Figura 1. Schema descrittivo del processo di digestione anaerobica. ....	12
Figura 2. Tipologie di processi per i trattamenti anaerobici.....	21
Figura 3. AnMBR con unità di filtrazione esterna (side – stream) (Liao et al., 2006).....	25
Figura 4. AnMBR con unità di filtrazione sommersa interna al comparto biologico (Liao et al., 2006).....	26
Figura 5. Evoluzione del numero di impianti di biometano in Europa (fonte EBA, Statistical report 2017).....	32
Figura 6. Principio di funzionamento di una membrana .....	34
Figura 7. Modulo a spirale avvolta (a) e modulo a piatto – cornice (b) .....	35
Figura 8. Modulo a fibre cave. ....	35
Figura 9. Impianto a membrane a singolo stadio. ....	37
Figura 10. Schema del processo di adsorbimento chimico della CO <sub>2</sub> . ....	38
Figura 11. Colonna di scrubbing e comuni elementi di riempimento.....	40
Figura 12. Andamento della percentuale di ammoniaca libera in funzione della temperatura e del pH della soluzione (Rajagopal et al., 2013).....	44
Figura 13. Tecnologie impiegate per la rimozione dell'azoto.....	47
Figura 14. Schema dell'impianto di stripping/assorbimento dell'ammoniaca. ....	52
Figura 15. Feedstock utilizzati negli impianti a biogas in Italia in percentuale.....	61
<i>Figura 16. Ripartizione della tipologia di alimentazione per la biometanazione in Europa</i> .....	62
Figura 17. Ripartizione della tipologia di alimentazione per la biometanazione in Europa escludendo i contributi di Italia e Germania.....	63
Figura 18. Fasi del processo di lavorazione del vino e relativi sottoprodotti. ....	80
Figura 19. Schema di funzionamento di pigia-diraspatrice a rulli. ....	81
Figura 20. Analisi dei flussi di processo per la bioraffinazione della feccia.....	90
Figura 21. Schema del sistema integrato tra AnMBR e stripping.....	93
Figura 22. Impianto AnMBR.....	100
Figura 23. Schema di flusso del processo.....	101
Figura 24. TS e VS nei vari campioni di pollina. ....	103
Figura 25. COD nei vari campioni di pollina. ....	103
Figura 26. TS e VS nei vari campioni di feccia. ....	106
Figura 27. COD nei vari campioni di feccia. ....	107
Figura 28. TS e VS nei vari campioni di siero.....	108
Figura 29. COD <sub>tot</sub> nei vari campioni di siero. ....	109
Figura 30. Concentrazione di N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/L) durante il processo di stripping.....	110
Figura 31. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante le prove preliminari con la pollina CM4.....	112
Figura 32. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con la pollina.....	113
Figura 33. Andamento dell'alcalinità parziale (PA), alcalinità totale (TA) e pH durante le prove preliminari con la pollina. ....	114
Figura 34. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO <sub>2</sub> e %CH <sub>4</sub> ) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con la pollina. ....	115
Figura 35. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulico (HRT) durante l'esercizio con la pollina. ....	116
Figura 36. Rapporto VS/TS del digestato e della miscela di alimentazione durante l'esercizio.....	120

Figura 37. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA), azoto ammoniacale (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) e azoto totale (TKN) durante l'esercizio con la pollina.....	121
Figura 38. Produzione di gas giornaliera (GP) e carico organico volumetrico (OLR) durante le messe in marcia con la pollina. ....	121
Figura 39. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con la pollina. ....	122
Figura 40. Composizione del biogas monitorata durante l'esercizio con la pollina.....	122
Figura 41. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con la pollina. ....	124
Figura 42. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante le prove preliminari con la feccia WL1.....	127
Figura 43. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con la feccia di cantina.....	128
Figura 44. Andamento dell'alcalinità parziale (PA) e totale (TA) e pH durante le prove preliminari con la feccia di cantina.....	130
Figura 45. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO <sub>2</sub> e %CH <sub>4</sub> ) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con la feccia di cantina. ....	130
Figura 46. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulico (HRT) durante l'esercizio con la feccia di cantina. ....	131
Figura 47. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nella feccia di cantina durante l'esercizio. ....	133
Figura 48. Andamento del rapporto percentuale tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) nella feccia e nel digestato durante l'esercizio.....	133
Figura 49. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) e azoto ammoniacale (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) durante l'esercizio con la feccia di cantina. ....	134
Figura 50. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con la feccia di cantina. ....	135
Figura 51. Composizione del biogas durante l'esercizio con la feccia da cantina. ....	135
Figura 52. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con la feccia.....	137
Figura 53. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato utilizzato durante le prove preliminari con il siero di latte. ....	139
Figura 54. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con il siero di latte. ....	139
Figura 55. Andamento dell'alcalinità parziale (PA) e totale (TA) e pH durante le prove preliminari con il siero di latte.....	141
Figura 56. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO <sub>2</sub> e %CH <sub>4</sub> ) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con il siero di latte.....	141
Figura 57. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulico (HRT) durante l'esercizio con il siero di latte.....	142
Figura 58. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante l'esercizio con il siero di latte. ....	143
Figura 59. Andamento del rapporto percentuale tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) nella feccia e nel digestato durante le messe in marcia.....	144
Figura 60. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) e azoto ammoniacale (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) durante l'esercizio con il siero di latte.....	145
Figura 61. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con il siero di latte. ....	146
Figura 62. Composizione del biogas durante l'esercizio con il siero di latte.....	147
Figura 63. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con il siero di latte.....	147
Figura 64. Schema dei flussi impiegati nel calcolo del bilancio di massa. ....	148



## INDICE TABELLE

---

Tabella 1. Panoramica sui parametri utilizzati negli AnMBR; TS: solidi totali, TSS: solidi sospesi totali, VS: solidi volatili, VSS: solidi sospesi volatili, MLSS: solidi sospesi nel fango.....	28
Tabella 2. Composizione biogas in funzione della provenienza (de Hullu et al., 2008) .....	30
Tabella 3. Effetti prodotti dall'ammoniaca sul processo di digestione anaerobica. ....	43
Tabella 4. Distribuzione degli impianti di biogas in Italia. ....	59
Tabella 5. Potenziale di biometanazione al 2030 previste dal CIB.....	67
Tabella 6. Caratteristiche chimico fisiche della pollina e lettiere confrontate con altri substrati (Riducareflui, 2014). ....	70
Tabella 7. Rese a biogas a confronto tra i vari tipi di matrici (Riducareflui, 2014). ....	71
Tabella 8. Caratteristiche chimico-fisiche degli effluenti derivati da diverse lavorazioni. ....	75
<i>Tabella 9. Caratteristiche chimico fisiche di alcuni reflui caseari (AINT nord Barese/Ofantino). ....</i>	<i>77</i>
Tabella 10. Caratteristiche chimico fisiche di alcuni reflui caseari (ENEA, 2013). ....	77
Tabella 11. Caratteristiche del siero (Ferchichi et al., 2005). ....	77
Tabella 12. Caratteristiche della scotta (ENEA, 2013). ....	78
Tabella 13. Caratteristiche chimico-fisiche dei sottoprodotti della vinificazione. ....	87
Tabella 14. Stato dell'arte della valorizzazione di co-prodotti e rifiuti provenienti da industrie vinicole.....	88
Tabella 15. Caratteristiche chimico-fisiche della pollina e dell'inoculo. ....	102
Tabella 16. Caratteristiche chimico-fisiche dei campioni di feccia e dell'inoculo.....	105
Tabella 17. Caratteristiche chimico-fisiche dei campioni di siero e dell'inoculo.....	108
Tabella 18. Condizioni operative durante la sperimentazione con la pollina. ....	110
Tabella 19. Caratteristiche chimico-fisiche di CM4 dopo pretrattamento utilizzata durante le prove preliminari.....	111
Tabella 20. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con la pollina. ....	113
Tabella 21. Caratteristiche chimico-fisiche della pollina utilizzata durante l'esercizio. ....	116
Tabella 22. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese di produzione durante la prima fase di esercizio con la pollina. ....	117
Tabella 23. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la seconda fase di esercizio con la pollina.....	118
Tabella 24. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la terza fase di esercizio con la pollina. ....	119
Tabella 25. Condizioni operative durante la sperimentazione con la feccia di cantina. ....	126
Tabella 26. Caratteristiche chimico-fisiche della feccia WL1 utilizzata durante le prove preliminari. ....	127
Tabella 27. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con la feccia di cantina.....	129
Tabella 28. Caratteristiche chimico-fisiche della feccia utilizzata durante l'esercizio. ....	132
Tabella 29. Condizioni operative durante la sperimentazione con il siero di latte.....	137
Tabella 30. Caratteristiche chimico-fisiche del siero di latte CW1 utilizzato durante le prove preliminari.....	138
Tabella 31. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con il siero di latte. ....	140

Tabella 32. Caratteristiche chimico-fisiche del siero di latte CW2 utilizzato durante l'esercizio... 143	143
Tabella 33. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese di produzione durante l'utilizzo di CW2. .... 145	145
Tabella 34. Bilancio di massa del carbonio durante l'esercizio con la pollina..... 149	149
Tabella 35. Bilancio di massa del carbonio in COD durante l'esercizio con la feccia..... 149	149
Tabella 36. Bilancio di massa del carbonio in COD durante l'esercizio con il siero di latte..... 150	150
Tabella 37. Parametri di riferimento e condizioni operative utilizzate nel calcolo del bilancio energetico. .... 152	152
Tabella 38. Bilancio energetico durante l'esercizio con la pollina..... 153	153
Tabella 39. Bilancio energetico durante l'esercizio con la feccia..... 154	154
Tabella 40. Bilancio energetico durante l'esercizio con il siero. .... 154	154

# 1 INTRODUZIONE

---

Nel corso degli ultimi anni si è osservato un notevole sviluppo delle tecniche impiegate per la produzione di biogas, mediante digestione di reflui zootecnici, scarti organici industriali, frazione organica dei rifiuti solidi urbani e colture energetiche dedicate. Questa rapida crescita è dovuta anche agli incentivi pubblici per le energie rinnovabili. Uno degli aspetti criticati dell'intero sistema è l'utilizzo di prodotti agricoli di valore alimentare nei digestori anaerobici, in quanto cereali quali mais e insilati sono un'importante sorgente di cibo nel mondo, sia per l'alimentazione del bestiame, sia per la sussistenza umana. Una possibile soluzione per evitare l'uso delle coltivazioni vegetali per la produzione energetica consiste nello sfruttamento di biomasse non alimentari senza mercato e destinate alla discarica.

Il 100% dell'energia prodotta dagli impianti di digestione anaerobica è energia rinnovabile e dunque contribuisce, sostituendo l'utilizzo di combustibili fossili, alla riduzione delle emissioni di gas serra e alla lotta ai cambiamenti climatici. Inoltre, l'energia prodotta in situ contribuisce a ridurre la dipendenza di risorse estere. Il "Rapporto sul recupero energetico da rifiuti in Italia" (Utilitalia/ISPRA, 2019) evidenzia che il paese ha impellente necessità di nuovi impianti non solo a causa dell'enorme domanda energetica ma per evitare lo smaltimento in discarica di diversi substrati utilizzati per la produzione di compost e biometano.

Il Consorzio Italiano Biogas (CIB) stima che la produzione di biometano possa raggiungere in Italia i 10 mld di m<sup>3</sup> al 2030, pari a oltre il 13% del consumo di gas naturale nel 2017 e ai 65% della potenzialità di stoccaggio della rete nazionale.

## 1.1 IL QUADRO NORMATIVO DEL BIOMETANO IN ITALIA

In Italia il quadro normativo del biometano nasce con il recepimento della Direttiva 2009/28/CE sulla promozione delle fonti rinnovabili e principi per l'incentivazione, tramite il D.Lgs 28/2011. Dopo ulteriori due anni di attesa è stato pubblicato il Decreto Ministeriale del 05/12/2013, che ha introdotto i principi generali all'incentivazione della produzione del biometano. Successivamente sono stati necessari ancora cinque anni per il completamento

del quadro normativo con la pubblicazione del Decreto Ministeriale 02/03/2018. Quest'ultimo ha introdotto un incentivo esplicito all'utilizzo del biometano per l'autotrazione.

Detto provvedimento è stato determinante per il raggiungimento dell'obiettivo europeo, fissato al 10% di energie rinnovabili nei trasporti al 2020. Inoltre, ha favorito la sostituzione di altre tipologie di biocarburanti importate e molto più costose a favore del biometano prodotto in Italia.

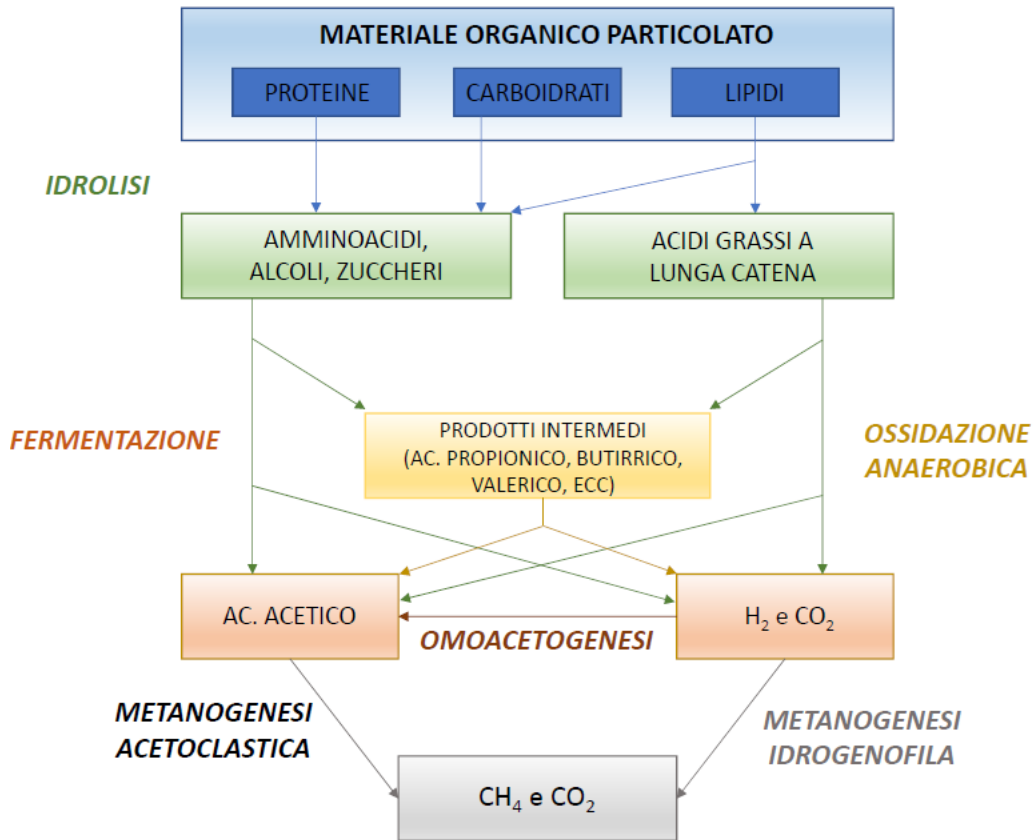
Ad oggi i principali ostacoli da superare prima della diffusione del biometano risultano essere di carattere sociale. Ossia la messa in scena di partiti politici, ambientalisti e amministrazione pubblica non sempre sono in grado di dare risposte ai territori direttamente interessati da un nuovo progetto di produzione. In questo senso non viene messa in dubbio l'utilità dell'opera ma viene spesso contestata la scelta della localizzazione dell'impianto e la sua pericolosità. La mancanza di informazioni sul progetto e sulla tecnologia impiegata generano quindi proteste e rallentamenti. Per questo motivo è importante che i soggetti responsabili della realizzazione degli impianti coinvolgano la popolazione in un dialogo chiaro e basato sulla trasparenza.

## 1.2 IL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica (DA) è un processo biologico per mezzo del quale, in assenza di ossigeno, la sostanza organica contenuta nei materiali di origine vegetale e animale viene trasformata in biogas, costituito principalmente da metano ( $\text{CH}_4$ ) e anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ). La percentuale di metano varia, a seconda del tipo di sostanza organica digerita e delle condizioni di processo. I microrganismi anaerobi che operano questa trasformazione presentano basse velocità di crescita e basse velocità di reazione; da ciò la necessità di mantenere, per quanto possibile, condizioni ottimali dell'ambiente di reazione per favorirne il metabolismo.

La conversione di substrati organici complessi in metano avviene attraverso una catena trofica anaerobica alla base di un delicato equilibrio tra diversi gruppi microbici che interagiscono tra loro. Il processo complessivo si compone delle seguenti fasi: idrolisi, fermentazione (acidogenesi e acetogenesi) e metanogenesi (Figura 1).

Figura 1. Schema descrittivo del processo di digestione anaerobica.



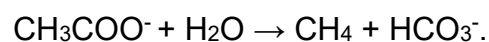
Durante il processo idrolitico i substrati di partenza sono le macromolecole organiche particolate che si trovano all'interno della matrice. Queste macromolecole non sono direttamente disponibili per le cellule dei microrganismi, quindi vengono metabolizzate dalle comunità di batteri idrolitici che le attaccano e le degradano, sfruttando enzimi extracellulari o colonizzando la superficie delle macromolecole (Cecchi et al., 2005). Substrati organici complessi quali proteine, carboidrati e lipidi vengono degradati a substrati organici più semplici quali amminoacidi, alcoli, monosaccaridi e acidi grassi a catena lunga (*Long Chain Fatty Acids*, LCFA). La fase di idrolisi è caratterizzata da basse costanti cinetiche e perciò risulta essere la fase limitante dell'intero processo. Pertanto, il dimensionamento in impianto è solitamente eseguito tenendo conto della cinetica di questa fase della DA.

Durante la fase fermentativa acidogenica i batteri fermentativi acidogeni degradano i substrati organici disponibili formando acidi grassi a catena corta (*Short Chain Fatty Acids*, SCFA, chiamati anche *Volatile Fatty Acids*, VFA), alcoli e ammoniaca. Durante la fase acetogenica, le comunità di batteri fermentativi acetogeni producono, a partire dai prodotti

della fase fermentativa acidogenica, acido acetico sotto forma di acetato, acido formico, anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e idrogeno (H<sub>2</sub>).

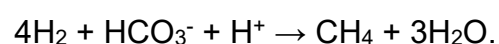
La fase di metanogenesi è la fase finale del processo, ed è la più importante in quanto è lo step che porta alla formazione di biogas. Il biogas che si ottiene è una miscela di gas costituita mediamente dal 60-70% di CH<sub>4</sub> e conseguentemente da circa 30-40% di CO<sub>2</sub>, con altri composti in tracce come ad esempio l'acido solfidrico (H<sub>2</sub>S).

In particolare, durante la metanogenesi, vari tipi di *Archea* metanogeni metabolizzano i substrati prodotti nella fase fermentativa acidogenica e acetogenica. I *pathway* metabolici si distinguono a seconda dei differenti *Archea*, i metanogeni acetoclastici ed i metanogeni idrogenotrofi. Gli acetoclastici, alcuni appartenenti al genere *Methanosaeta* spp. (Sundberg et al., 2013), utilizzano come substrati di crescita l'acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) secondo la seguente reazione globale:



Altri microrganismi acetoclastici sono ad esempio *Methanosarcina* spp., *Methanosarcina* ceppo TM-1, *Methanococcus mazei* e *Methanotrix soehngenii*, che utilizzano come substrati metabolici acetato, metanolo e ammine metilate (Vallini et al., 1987).

I metanogeni idrogenotrofi utilizzano come substrato di crescita l'H<sub>2</sub> prodotto durante la fermentazione acidogenica per formare CH<sub>4</sub>, secondo la seguente reazione:



La degradazione dei substrati organici consente ai microrganismi di ricavare energia dalle reazioni di ossidazione chimica, necessaria alle attività metaboliche per formare nuove cellule (Cecchi et al., 2005). Alcune delle comunità principali di *Archea* metanogeni idrogenotrofi comprendono gli ordini *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales* e *Methanococcales*. *Methanosarcina* spp. è invece presente sia nelle comunità di metanogeni acetoclastici che nelle comunità di metanogeni idrogenotrofi, in quanto può utilizzare come substrato di crescita sia CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> che H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (Mata-Alvarez, et al., 2014). In entrambi i *pathway* metabolici i prodotti finali della degradazione della materia organica sono CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Essendo il processo di digestione anaerobica di substrati organici ben noto da moltissimo tempo, ciò che rimane oggetto di studio ed evoluzione tuttora sono le

metodologie e gli accorgimenti impiantistici che, di volta in volta vengono messi in campo per affinarne le rese ed ottimizzarne la sostenibilità ambientale ed economica.

Emerge quindi l'importanza fondamentale di un processo di monitoraggio, che tenga conto delle condizioni operative e di alcuni parametri chimico-fisici, come verrà spiegato in seguito.

A seconda dei diversi intervalli di temperatura utilizzabili, la digestione anaerobica può essere condotta in condizioni termofile (50-55 °C), mesofile (35-41 °C) o psicrofile (a freddo). La temperatura di reazione determina in genere anche il tempo di ritenzione e quindi la durata del processo. I tempi sono mediamente compresi tra 14 e 16 giorni se la digestione avviene in termofilia, tra 15 e 50 giorni se il processo avviene in mesofilia e tra 60 e 120 giorni in psicrofilia.

La digestione anaerobica principalmente adottata negli impianti di trattamento è la digestione mesofila (35-37 °C), poiché consente di ottenere maggiori prestazioni di processo rispetto ad una digestione anaerobica in condizioni di psicrofilia, senza i costi aggiuntivi che la digestione termofila richiede. Questi costi aggiuntivi, derivanti dal mantenimento di elevate condizioni di temperatura ed elevati carichi organici, sono però compensati da maggiori rese in termini di biogas, alto grado di stabilizzazione della materia organica, distruzione completa dei patogeni e miglioramento nelle rese dei post trattamenti del digestato (Liao & Lo, 1985).

La resa in biogas dipende anche dalla tipologia di biomassa utilizzata. Attualmente i processi di DA hanno avuto un notevole sviluppo impiegando differenti biomasse come reflui zootecnici, colture dedicate, sottoprodotti o rifiuti sia come singola matrice che in miscela.

La scelta dei substrati da utilizzare come alimento in un processo di DA viene condotta seguendo differenti logiche gestionali. Gli aspetti più importanti da valutare sono: possibilità di utilizzo di reflui o rifiuti aziendali, reperibilità di biomasse dedicate coltivate su terreni della stessa impresa agroenergetica o proveniente da altre aziende, rintracciabilità di sottoprodotti idonei a costi contenuti o nulli con la possibilità di abbattere il costo di produzione del biogas, la produttività in termini di biogas delle matrici disponibili (m<sup>3</sup>/unità di peso). Si valutano anche aspetti negativi, come ad esempio la possibilità che un refluo, pur presentando costi nulli, abbia rese in biogas molto basse e/o induca a complicazioni di processo o di filiera tali da sconsigliarne l'utilizzo.

Esiste quindi la possibilità di trattare più substrati contemporaneamente. La codigestione anaerobica viene definita come un processo di digestione anaerobica applicato a due o più matrici con origini e caratteristiche diverse (Esposito, et al., 2012). Con il progressivo sviluppo delle tecnologie disponibili per la depurazione ed il trattamento delle acque, le innovazioni tecnologiche si sono sempre più orientate verso un approccio combinato di smaltimento di reflui, sottoprodotti e rifiuti. L'aggiunta di un'ulteriore matrice alla digestione di un singolo substrato apporta innumerevoli benefici. A seconda del tipo di co-substrato selezionato per la codigestione, le caratteristiche e le rese di processo cambiano, globalmente le rese del digestore migliorano con conseguente aumento della produzione di CH<sub>4</sub> (Mata-Alvarez et al., 2000). La scelta dei tipi di co-substrati da inviare a codigestione deve essere fatta tenendo conto delle caratteristiche chimico-fisiche di entrambe le matrici, cercando di favorire le interazioni positive e bilanciando gli apporti di macro e micronutrienti (Mata-Alvarez et al., 2011). La miscelazione delle matrici comporta anche una diluizione nelle eventuali sostanze tossiche presenti, consentendo quindi di diminuire l'effetto inibente che determinati parametri o composti hanno sulle comunità di *Archea* metanigeni, le più sensibili del consorzio (Chen et al., 2008). Gli effetti inibitori si possono riconoscere da eventuali decrescite rispetto allo stato stazionario del tasso di produzione di CH<sub>4</sub> e dall'accumulo progressivo di acidi grassi volatili (Kroeker et al., 1979). Ulteriori criteri di scelta delle matrici da inviare a codigestione sono la qualità finale del digestato che si ottiene e la disponibilità di una delle due matrici nelle prossimità dell'impianto di trattamento. La qualità finale del digestato infatti non dovrebbe essere compromessa, per non pesare ulteriormente in termini di costi di smaltimento. Congiuntamente, la disponibilità delle matrici non dovrebbe comportare troppi costi in termini di trasporto, che in ambito rifiuti sono molto elevati. La soluzione ottimale potrebbe variare per ciascun impianto di trattamento, a seconda delle disponibilità di rifiuti o altri tipi di reflui che possono trovarsi nelle vicinanze. In letteratura sono stati riportati un numero elevato di lavori sperimentali riguardanti la codigestione anaerobica. I substrati principali maggiormente studiati sono stati il concime di animali, i fanghi di depurazione e la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). I co-substrati più usati sono rifiuti industriali, per il 23% rifiuti agricoli e per il 20% rifiuti urbani (Mata-Alvarez, et al., 2014). In tutta Europa, al 2014, vi erano più di 14000 impianti che applicavano processi di digestione e codigestione anaerobica, il 28% dei quali trattava fanghi di depurazione con rifiuti urbani ed industriali ed il restante 72% trattava rifiuti agricoli (European Biogas Association, 2014).



Con il progresso della società nel corso degli anni, di pari passo cresce anche la necessità di smaltire un numero sempre maggiore di rifiuti, soprattutto rifiuti solidi urbani (RSU) o *municipal solid waste* (MSW), ossia rifiuti derivanti dalla raccolta urbana. Il problema di gestione e smaltimento dei rifiuti ha da sempre caratterizzato la società, più marcatamente a partire dallo sviluppo industriale. L'interesse della comunità scientifica in ambito di trattamento rifiuti cresce nel tempo, nel tentativo di cercare soluzioni sempre più innovative e realizzabili. Nel 1992 si tenne a Venezia il "*First International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes*" (ISAD-SW), che riunì la comunità scientifica con più di 40 paesi rappresentati e più di 200 delegati in tema di digestione anaerobica (Cecchi et al., 1992). Lo smaltimento di due tipi di rifiuti e il ricavo energetico di questo processo biologico hanno dato vita ad anni di sperimentazioni scientifiche e di applicazioni industriali. In particolare, una delle matrici disponibili per la codigestione prodotta nella stessa zona degli impianti, è proprio la frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) derivante dalla raccolta differenziata dei RSU. Basti pensare che solamente nella Provincia di Treviso vengono prodotti più di 100000 t/y di rifiuti organici da smaltire (Cecchi & Cavinato, 2015).

Questo tipo di codigestione consente quindi di ottimizzare le performance dei digestori anaerobici, massimizzando così l'investimento dei capitali e le performance dei processi, senza contare che producendo biogas le emissioni di *Greenhouse Gases* (GHG) degli impianti si riducono notevolmente (Cecchi & Cavinato, 2015).

La codigestione si integra in più settori come un servizio per il settore urbano, agricolo e industriale (Cecchi & Cavinato, 2015). Il recupero energetico si associa al recupero di nutrienti: il biogas prodotto viene sfruttato come combustibile, il volume dei rifiuti da smaltire si riduce notevolmente ed il digestato prodotto dopo apposito trattamento può essere sfruttato come ammendante e fertilizzante in molti settori (Björnsson et al., 2000). Il processo stesso di digestione anaerobica funge da controllo per la qualità finale del digestato, grazie alla sensibilità delle comunità di microrganismi per i microinquinanti. Spesso le concentrazioni tossiche sono valori al di sotto dei limiti di concentrazione imposti dai criteri end-of-waste (EoW) (JRC scientific and policy reports, 2014). Stabilizzare la materia organica riduce inoltre gli impatti ambientali ed il peso ambientale del digestato (Ponsá, Gea, & Sánchez, 2010).

### 1.3 PARAMETRI DEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA

Il processo di digestione anaerobica richiede l'individuazione ed il monitoraggio di alcuni parametri operazionali, di resa e di stabilità del processo. Detti parametri permettono sia il dimensionamento degli impianti sia la valutazione e gestione ottimale del processo.

Emerge quindi l'importanza fondamentale di un processo di monitoraggio, che tenga conto non solo delle condizioni operative di temperatura ma anche dei parametri chimico-fisici. I parametri chimico-fisici, se poco controllati, determinano effetti inibenti sull'attività biologica della biomassa attiva (Chen, Cheng, & Creamer, 2008).

#### 1.3.1 PARAMETRI OPERATIVI PER LA GESTIONE OTTIMALE DEL PROCESSO

##### 1.3.1.1 *Tempo di residenza idraulico (Hydraulic retention time – HRT)*

E' definito come il rapporto tra il volume di reazione in esame e la portata volumetrica di alimentazione al reattore (Eq. 1):

$$HRT = \frac{V}{Q} \quad (\text{Eq. 1})$$

dove: HRT è il tempo di ritenzione idraulica [giorni, d]; V è il volume del reattore [m<sup>3</sup>]; Q è la portata volumetrica influente, [m<sup>3</sup>/d].

L'HRT è il tempo di permanenza di ogni elemento di fluido all'interno del reattore. Esso è uguale per tutti quando si considera un reattore ideale e diverso quando si considera un reattore reale perché intervengono fattori quali la geometria e il grado di mescolamento.

##### 1.3.1.2 *Carico organico volumetrico (Organic loading rate – OLR)*

E' definito come il rapporto tra la portata ponderale di substrato in ingresso e il volume di reazione considerato (Eq. 2 e 3).

$$OLR = W \cdot V \quad (\text{Eq. 2})$$

$$W = Q \cdot S \quad (\text{Eq. 3})$$

dove: OLR è il carico organico volumetrico [ $\text{kg}_{\text{substrato}}/\text{m}^3\text{d}$ ]; W è la portata ponderale influente [ $\text{kg}_{\text{substrato}}/\text{d}$ ]; S è la concentrazione di substrato nella portata influente [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

### 1.3.1.3 Temperatura

Nei processi biochimici la scelta della temperatura di esercizio riveste un ruolo cruciale in quanto parametro determinante la velocità dei processi metabolici e selettivo per quanto riguarda le popolazioni batteriche operanti.

Solitamente il processo di digestione anaerobica viene condotto impiegando uno dei tre seguenti regimi termici: regime psicrofilo, mesofilo e termofilo.

Il regime mesofilo risulta essere il più utilizzato poiché consente di ottenere maggiori prestazioni di processo rispetto ad una digestione anaerobica in condizioni di psicrofilia, senza i costi aggiuntivi che la digestione termofila richiede. Questi costi aggiuntivi, derivanti dal mantenimento di elevate condizioni di temperatura ed elevati carichi organici, sono però compensati da maggiori rese in termini di biogas, alto grado di stabilizzazione della materia organica, distruzione completa dei patogeni e miglioramento nelle rese dei post trattamenti del digestato (Liao & Lo, 1985).

## 1.3.2 PARAMETRI DI RESA

### 1.3.2.1 Velocità di produzione di gas (Gas production rate – GPR)

La velocità di produzione di gas definisce la produzione di biogas prodotto per unità di volume di reattore al giorno (Eq. 4).

$$GPR \left( \text{m}^3_{\text{biogas}}/\text{m}^3_r \text{d} \right) = \frac{Q_B}{V} \quad (\text{Eq. 4})$$

dove: GPR è la velocità di produzione di gas [ $m^3_{\text{biogas}}/m^3_{\text{r}}d$ ];  $Q_B$  indica la portata di biogas prodotto [ $m^3_{\text{biogas}}/d$ ] e  $V$  indica il volume del reattore [ $m^3$ ].

#### 1.3.2.2 *Produzione specifica di gas (Specific gas production – SGP)*

E' la quantità di biogas prodotta per quantità di sostanza volatile alimentata al reattore (Eq. 5). Questo parametro è strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato trattato piuttosto che alle proprietà del processo adottato (Eq. 5).

$$SGP = \frac{Q_B}{Q \cdot S} \quad (\text{Eq. 5})$$

dove: SGP è la produzione specifica di biogas, [ $m^3_{\text{biogas}}/kg_{\text{substrato alimentato}}$ ];  $Q_B$  è la portata di biogas prodotto, [ $m^3_{\text{biogas}}/d$ ];  $Q$  è la portata volumetrica in ingresso [ $m^3/d$ ]  $S$  è la concentrazione di sostanza volatile alimentata nell'alimentazione [ $kg_{\text{substrato}}/m^3$ ].

### 1.3.3 PARAMETRI DI STABILITA' DEL PROCESSO

#### 1.3.3.1 *pH*

Il pH del mezzo di reazione assume un importante ruolo nel processo in quanto influenza gli equilibri chimici degli ioni presenti, ossia valori di pH estremi possono ridurre o accrescere la quantità di substrato disponibile per una determinata fase del processo oppure amplificare il rischio di inibizione da parte di sostanze tossiche.

Tale parametro è influenzato dalla concentrazione di acidi presenti, in particolare modo gli acidi grassi volatili (VFA), e dalla capacità tampone derivante soprattutto dalla concentrazione dello ione bicarbonato.

In particolare, il pH deve essere mantenuto preferibilmente costante all'interno dell'intervallo compreso fra 6 e 8.

#### 1.3.3.2 Alcalinità

L'alcalinità rappresenta la capacità di neutralizzare gli acidi ed è data dalla somma di tutte le basi titolabili da un acido. Nel caso di campioni aventi pH inferiore a 8,5 essa dipende principalmente dal contenuto di bicarbonati, mentre a pH superiori rappresenta il contenuto di bicarbonati, carbonati, idrossidi, fosfati, silicati, ammoniaca e borati.

L'alcalinità presente in un digestore è dovuta essenzialmente allo ione bicarbonato, derivante dalla dissoluzione della CO<sub>2</sub> prodotta dai processi di fermentazione acidogenica e acetogenica, e secondariamente dalla ammoniaca, nella sua forma indissociata (NH<sub>3</sub>), prodotta anch'essa, nelle medesime fasi metaboliche, dalla degradazione degli aminoacidi.

In presenza di un reattore con bassa alcalinità, anche la presenza di piccole quantità di acido, comporterebbe un abbassamento del pH, portandolo ad una condizione non idonea al processo metanogenico.

#### 1.3.3.3 Acidi Grassi Volatili ( *Volatile Fatty Acids* – VFA)

Gli acidi grassi volatili o *volatile fatty acids* (VFA) sono i principali intermedi della digestione anaerobica e costituiscono parte del COD rapidamente biodegradabile (rbCOD) nei fermentati e nelle acque reflue.

I VFA sono tossici alle cellule in quanto il loro accumulo causa un abbassamento del pH e di conseguenza un accumulo anche di forme indissociate di questi. Sono proprio le forme indissociate dei VFA a fungere da separatori di membrana, e a permettere ai protoni del mezzo di entrare all'interno della cellula, provocando un collasso del gradiente di membrana.

#### 1.3.3.4 Produzione e composizione del biogas

Un digestore che opera in condizioni stabili è caratterizzato da una produzione e composizione di biogas stabile nel tempo ed attesa in un range che dipende dalla tipologia di substrato alimentato. Il rendimento in biogas del processo, espresso generalmente in termini di SGP, dipende dalla frazione e dalla natura del materiale organico presente nel substrato. Ad esempio, un alto contenuto di lipidi nel substrato alimentato assicura una

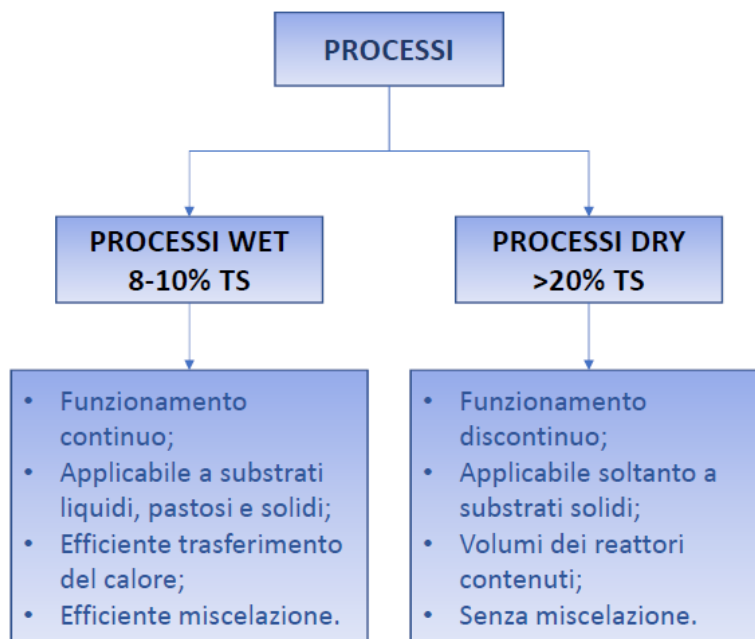
maggior produzione di biogas rispetto a substrati ricchi di carboidrati o proteine, ma richiede anche tempi di ritenzione più lunghi (Weiland, 2009). Inoltre, tra la frazione organica presente nel substrato vi possono essere anche molecole recalcitranti in ambiente anaerobico come ad esempio la lignina.

#### 1.4 TIPOLOGIE DI PROCESSI E REATTORI APPLICATI A MATRICI DA AGROINDUSTRIA

Il biogas può essere prodotto da un processo di fermentazione di tipo wet o di tipo dry (Figura 2). In un processo di tipo wet si possono utilizzare matrici liquide, pastose o solide mantenendo la quantità di solidi all'interno del reattore intorno agli 8-10%. Invece per quanto riguarda il processo dry, vengono utilizzati soltanto substrati solidi, operando con contenuti di solidi totali nel digestore di almeno il 20% di TS.

Oggi in agricoltura la maggior parte degli impianti di biogas lavorano con fermentazione di tipo wet in quanto consentono un trattamento continuo di una più ampia gamma di substrati e l'utilizzo di pompe e sistemi di miscelazione convenzionali.

*Figura 2. Tipologie di processi per i trattamenti anaerobici*



Gli impianti a biogas di uso e applicazione più frequenti sono assimilabili a 3 distinte tipologie, aventi ciascuna peculiarità particolari e per questo adatte ciascuna a specifiche e differenti realtà aziendali:

***a) Impianto a canale di tipo plug-flow o flusso a pistone.***

Questo processo di digestione anaerobica può essere validamente utilizzato sia nel trattamento dei liquami zootecnici, sia nella stabilizzazione dei fanghi, ottenuti dalla flottazione di reflui zootecnici. Il digestore è assolutamente privo di organi di miscelazione e si deve prediligere la forma a canale. Al fine di ottenere la maggior produzione possibile di biogas, è fondamentale che i liquami prodotti arrivino freschi al digestore: per questo si dovranno adottare tutti gli accorgimenti più opportuni per evacuare dai ricoveri zootecnici il più velocemente i liquami prodotti in allevamento.

***b) Impianto cilindrico tipo up-flow miscelato.***

Questo processo di digestione anaerobica utilizza le deiezioni tal quali (frazione liquida e frazione solida), pertanto il digestore, che in questa tipologia d'impianto è di forma cilindrica. Sarà dotato di impianto di miscelazione ad elica, di pompa di ricircolo esterna temporizzata e sistema di bocchette di fondo per ottenere la movimentazione del liquame e l'effetto up-flow e rompi-crosta. Il digestore sarà alimentato giornalmente con liquame fresco e/o con altra biomassa agricola, mentre il liquame digerito uscirà dopo un tempo medio di permanenza nella vasca di circa 20/25 giorni. Nel caso di digestori up-flow, alimentati con miscele di liquami e biomasse, è opportuno garantire tempi di permanenza di almeno 30/40 giorni o più e temperature nel campo mesofilo o termofilo. Il liquame viene sovente convogliato a una vasca di raccolta, equalizzazione, miscelazione e sollevamento, provvista di mixer o pompa tritratrice. Qui può essere aggiunta, in dosi prestabilite, la quantità di altra biomassa a basso tenore in secco per ottenere una miscela pompabile, con un contenuto di solidi non superiore al 10%, come arricchimento della sostanza organica del liquame destinato ad alimentare il digestore.

***c) Impianto a due fasi.***

Il processo di digestione anaerobica utilizza i reflui zootecnici (frazione liquida con frazione solida), con immissione di opportuna biomassa anche in grandi quantità. Di norma

l'impianto prevede due digestori, uno primario e uno secondario. Il digestore primario di tipo cilindrico è dotato di un particolare miscelatore ad asse orizzontale che garantisce la completa miscelazione dei liquami e della biomassa. Il digestore primario è alimentato costantemente con liquame fresco e biomassa secondo un piano di carico prestabilito in funzione delle composizioni e caratteristiche dei vari componenti di apporto, mentre il liquame digerito uscirà dopo un tempo medio di permanenza nella vasca di circa 20/30 giorni per essere trasferito nel digestore secondario, a sua volta miscelato ed in grado di recuperare la residua quantità di biogas. Il tempo di permanenza nel secondo digestore risulta pari a 30/40 giorni per una permanenza media complessiva di circa 60 giorni.

Sul tipo di reattore, in letteratura si apre un dibattito che vede schierate due preferenze: reattori nei quali HRT coincide con SRT e reattori nei quali i due parametri risultano indipendenti. Tra i primi i più comuni sono di sicuro i *continued stirred tank reactor* (CSTR), che hanno il grande vantaggio di essere facilmente gestibili e controllabili proprio perché le condizioni all'interno del reattore sono, in linea teorica, omogenee in ogni suo punto. Nei secondi rientrano ad esempio gli *upflow anaerobic sludge blanket reactor* (UASB) e gli *anaerobic sequencing batch reactor* (ASBR), tra i più usati in letteratura. La preferenza di alcuni autori per questo tipo di reattori più complessi da studiare è la convinzione che si possano ottenere rese maggiori con un fango di età superiore (Hallenbeck & Ghosh, 2009).

## 1.5 LA REATTORISTICA SU BASE MBR

Il concetto di bioreattore a membrana (MBR) combina il processo biologico (aerobico o anaerobico) con i benefici della tecnica di separazione fisica tramite membrane. La presenza di membrane di micro- o ultrafiltrazione porta a significativi miglioramenti e vantaggi (Le-Clech, 2010). Il recente sviluppo della tecnologia MBR si deve soprattutto alla scarsa disponibilità di aree edificabili disponibili per la costruzione di nuovi impianti di trattamento di acque reflue. Ulteriori cause del potenziamento di questa tecnologia sono le rigorose normative ambientali imposte in tutto il mondo, la riduzione del costo delle membrane, l'ottimizzazione dei processi e la richiesta di elevata qualità dell'acqua per il riutilizzo (Judd & Judd, 2013). La tecnica di digestione anaerobica in bioreattori a membrana (AnMBR) è ormai consolidata per la gestione ed il trattamento di acque reflue (Dvořák et al., 2015); (Seco, et al., 2018). Diversi studi sono stati condotti per il trattamento di reflui urbani



ed industriali, dimostrandosi molto più efficienti rispetto ai tradizionali trattamenti a fanghi attivi (Judd, 2016).

La filtrazione a membrana è considerata attualmente come il processo più interessante tra quelli potenzialmente impiegabili in una filiera di depurazione di acque reflue, in particolare nel caso queste abbiano origine da attività industriali.

Il suo utilizzo classico è in supporto al bioreattore in sostituzione del sedimentatore secondario classico; in questa configurazione, a seconda che il processo biologico avvenga in regime aerobico o anaerobico, l'intero sistema (reattore biologico + membrana) viene spesso indicato rispettivamente come MBR (reattore biologico a membrana) o AnMBR (reattore biologico anaerobico a membrana).

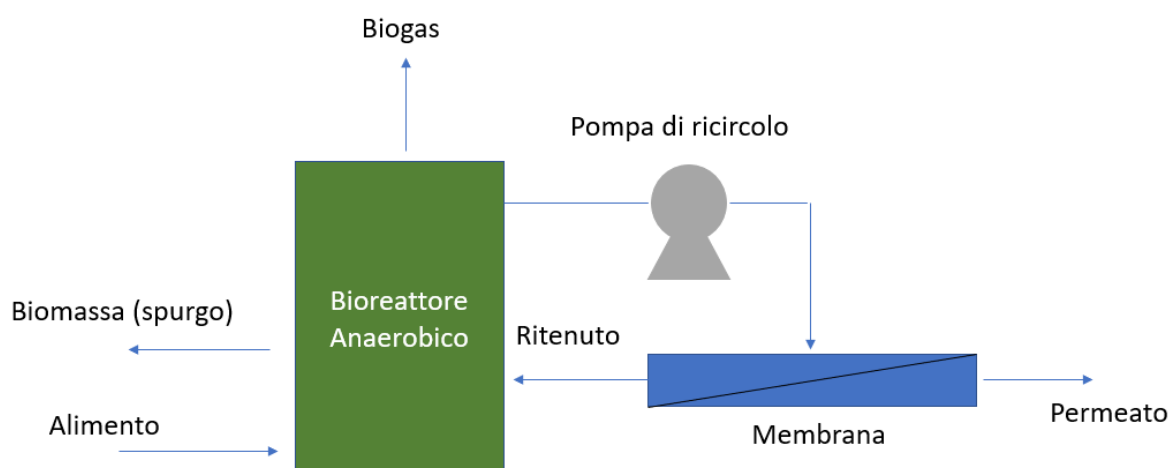
Sebbene i trattamenti biologici aerobici siano quelli più utilizzati, specie nel trattamento di acque reflue civili, diversi studi hanno evidenziato come anche i trattamenti anaerobici siano altamente efficienti nel ridurre il COD alimentato, con il vantaggio ulteriore di trasformare la materia organica rimossa in una fonte di energia utile: il biogas.

In generale, i processi anaerobici rispetto a quelli aerobici presentano costi operativi significativamente più ridotti in quanto non prevedono l'utilizzo di ossigeno e la gran parte del consumo di elettricità e di riscaldamento necessari per operare può essere coperto dal biogas prodotto. Inoltre, questi si contraddistinguono anche per una produzione minore di fanghi di supero; ad esempio Lew et al., 2009 evidenziarono per gli AnMBR una produzione di questi fanghi di circa 20 volte inferiore rispetto agli MBR.

Attualmente vi sono due possibili configurazioni di AnMBR: la configurazione side-stream e la configurazione a membrana sommersa. Nella configurazione side-stream (Figura 3), il modulo a membrane è esterno al bioreattore e pertanto la miscela viene fatta circolare nel modulo esterno con un ricircolo del ritenuto verso il bioreattore.

Una pompa assicura la necessaria pressione transmembrana e di conseguenza, la velocità del flusso impedisce la formazione di incrostazioni sulla superficie della membrana. Questo processo richiede energia ma può essere utilizzato anche per miscelare la sospensione presente nel reattore anaerobico. La velocità del flusso trasversale lungo la superficie della membrana viene generalmente mantenuta entro un intervallo tra 2 - 4 m.s<sup>-1</sup> per ottimizzare l'efficienza di rimozione dello strato solido depositato sulla superficie ("cake") e la richiesta energetica (Bornare, Kalyanraman, & Sonde, 2014).

Figura 3. AnMBR con unità di filtrazione esterna (side – stream) (Liao et al., 2006)

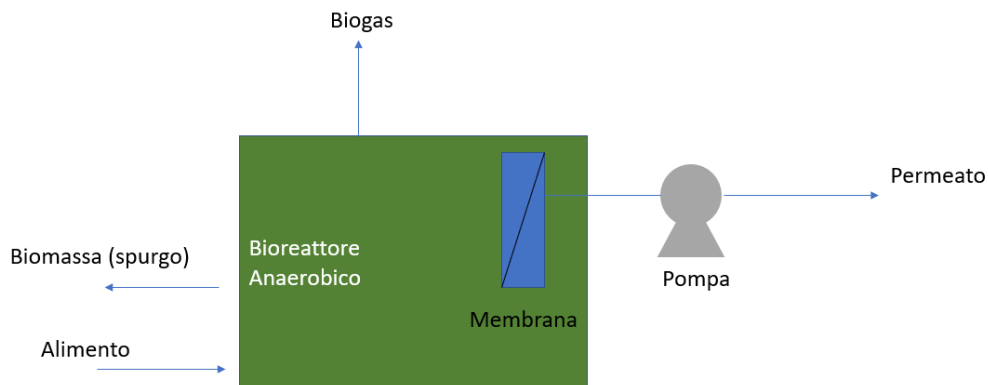


Un'importante conseguenza è però la disgregazione dei fiocchi di fango a causa dell'elevata forza di taglio, che porta ad una diminuzione della dimensione delle particelle di biomassa. Il successivo rilascio di sostanze microbiologiche solubili può provocare uno sporcamiento delle membrane più rapido causandone l'intasamento (Dvořák et al., 2011). Per la pulizia delle membrane è richiesto generalmente un trattamento chimico e tale pratica è più facile da realizzare quando si utilizza la configurazione side-stream, in quanto la membrana è più accessibile e può essere pulita senza interrompere il funzionamento del sistema, a differenza delle membrane sommerse direttamente nel comparto biologico (Andrade et al., 2013). Per lo stesso motivo, l'ispezione o la sostituzione della membrana sono anch'esse molto più facili nella configurazione che prevede la collocazione dell'unità di filtrazione all'esterno dal comparto biologico.

La configurazione a membrana sommersa (Figura 4). Inoltre, l'assenza di una pompa di ricircolo comporta una minor forza di taglio con conseguente minor stress ai microrganismi (Andrade et al., 2013).

La rottura del "cake" sulla superficie della membrana e la miscelazione del reattore anaerobico vengono solitamente assicurati utilizzando il biogas prodotto oppure un agitatore esterno. Tuttavia, il mescolamento tramite biogas può portare a problemi di funzionamento, specialmente durante l'avvio di AnMBR o quando si verifica la presenza di sostanze inibenti. In tali situazioni, l'attività dei batteri anaerobici può essere inibita riducendo la produzione di biogas a livelli troppo bassi per assicurare un'adeguata miscelazione nel reattore.

Figura 4. AnMBR con unità di filtrazione sommersa interna al comparto biologico (Liao et al., 2006).



Per evitare questo tipo di problematica in genere viene installato un agitatore meccanico (Aslan et al., 2013). Comunque, in entrambi i casi la rimozione del “cake” di filtrazione risulta essere meno efficiente rispetto alla configurazione side-stream, il che significa che le membrane si sporcano più velocemente (Zhang, Yue, Liu, Li, & Hua, 2015). Come accennato in precedenza, la pulizia chimica delle membrane sommerse è più difficoltosa in quanto necessità dell'interruzione del processo e la rimozione della membrana dal reattore (Côté & Thompson, 2000). Infine, in questa configurazione è richiesta una superficie di membrana più ampia per raggiungere le stesse prestazioni idrauliche di quella ottenuta con la configurazione side-stream (Pandey & Singh, 2014).

Dal punto di vista dei materiali impiegati per la fabbricazione delle membrane, questi possono essere suddivisi in tre categorie di base: polimerico, ceramico e metallico. Quest'ultimi due materiali presentano un'eccezionale stabilità chimica e termica ed elevata resistenza alla corrosione e all'abrasione (Lin, et al., 2013), possono pertanto essere puliti in modo più efficace rispetto al materiale polimerico (Ersu & Ong, 2008). Da questo punto di vista, tali materiali risultano pertanto più adatti per la realizzazione delle membrane, specie negli AnMBR, visto che l'incrostazione della membrana è più pronunciata in condizioni anaerobiche che aerobiche (Deowan, Bouhadjar, & Hoinkis, 2015). Per contro le membrane ceramiche e metalliche presentano costi molto superiori a quelle polimeriche; per tale motivo quest'ultime rimangono tuttora le più impiegate. I polimeri utilizzati nella produzione di membrane per gli AnMBR sono tipicamente a base di polivinilidene fluoruro (PVDF), polietere sulfone (PES) (Santos & Judd, 2010), polietilene (PE) (Vyrides & Stuckey, 2009), polipropilene (PP) (Jeong et al., 2010) o polisulfone (PSF) (Stuckey, 2012).

Volendo confrontare il processo AnMBR con altri processi anaerobici “convenzionali”, la letteratura evidenzia come l’impiego della membrana in supporto al processo anaerobico comporti numerosi vantaggi: in primis la qualità del refluo prodotto, che a differenza di quello ottenuto dalle tradizionali conformazioni degli impianti anaerobici, è contraddistinto dall’assenza di solidi sospesi, batteri ed altri agenti patogeni (Al-Hashimia, Abbas, & Jasema, 2013). Inoltre, la qualità degli effluenti AnMBR tende a non essere influenzata da cambiamenti nelle proprietà di sedimentazione o granulazione della biomassa, diversamente che con altre tecnologie di trattamento anaerobico.

Un ulteriore vantaggio dei processi AnMBR è legato alle caratteristiche della biomassa; nei processi anaerobici convenzionali le caratteristiche della biomassa possono essere facilmente influenzate causando addirittura il dilavamento della stessa nel caso di sovraccarico del sistema (Couras, et al., 2014). Grazie alla presenza della membrana, gli AnMBR presentano una maggiore tolleranza alle fluttuazioni del carico organico (Ozgun, et al., 2013). Inoltre, il sistema di filtrazione a membrana influenza in maniera significativa anche la composizione della biomassa; la membrana infatti permette di trattenere anche i microrganismi a crescita lenta che normalmente verrebbero dilavati, incrementando pertanto l’adattamento della biomassa alla tipologia di refluo da trattare (Tao et al., 2012).

Fino ad oggi, la tecnologia AnMBR è stata testata quasi esclusivamente in scala laboratorio ed in scala pilota (Tabella 1): gli impianti AnMBR in scala pilota sono stati utilizzati per il trattamento di acque reflue con elevati contenuti di materia organica, come ad esempio le acque provenienti dall’industria alimentare (Wijekoon et al., 2011; Spagni et al., 2010), della carta (Lin, et al., 2011); (Gao et al. 2010), produzione tessile (Santos, Cervantes, & Lier, 2007), sintesi di polimeri (Fenu, et al., 2010). Più di recente, gli impianti AnMBR su scala pilota e su scala di laboratorio sono stati utilizzati per trattare acque reflue provenienti da macelli (Jensen, et al., 2015), produzione di melassa (Vrieze, et al., 2014), dal letame di mucche da latte (Wallace & Safferman, 2014), dalla produzione farmaceutica (Ng et al., 2014) e dal percolato di discarica (Xie et al., 2014). Un solo studio riporta l’utilizzo di AnMBR in scala industriale per il trattamento delle acque reflue industriali (Christian, et al., 2010).

Tabella 1. Panoramica sui parametri utilizzati negli AnMBR; TS: solidi totali, TSS: solidi sospesi totali, VS: solidi volatili, VSS: solidi sospesi volatili, MLSS: solidi sospesi nel fango

Scala	Set-up	Tipo di refluo	Solidi (g.L <sup>-1</sup> )	HRT (d)	SRT (d)	COD rim (%)	Rif.
L	Side-stream	Industria del bamboo	8,0-14,0 (VSS)	2-10	-	85 – 90	(Wang et al., 2013)
P	Sommersa	Macello	26,1 (TS)	2-7	50-1000	95	(Jensen, et al., 2015)
P	Sommersa	Macello	17,0-40,2 (TS)	4-7	50	95	(Jensen, et al., 2015)
L <sup>a</sup>	Sommersa	Melassa	18,7 (TSS)	26	1535	94	(Vrieze, et al., 2014)
L <sup>b</sup>	Sommersa	Melassa	10,0 (TSS)	5,3	1535	94	(Vrieze, et al., 2014)
P <sup>c</sup>	Side-stream	Lettame mucche da latte	54,0 (VS)	19 (10-35)	19 (10-35)	41	(Wallace & Safferman, 2014)
P <sup>d</sup>	Side-stream	Lettame mucche da latte	28,0 (VS)	12	24	42	(Wallace & Safferman, 2014)
L	Sommersa	Percolato di discarica	16,9 (VSS)	2,5	125	62	(Xie et al., 2014)
L	Side-stream	Industria farmaceutica	6,0-8,4 (MLSS)	21,3-42-6	700	43	(Ng et al., 2014)
L <sup>e</sup>	Side-stream	Industria farmaceutica	1,2-2,1 + 11,0 (MLSS)	21,3-42,6	700	47	(Ng et al., 2014)
L	Side-stream	Grano per etanolo	15,2-24,9 (VSS)	10,1	20; 30; 50	> 99	(Dereli et al., 2015)
P	Sommersa	Industria alimentare (olio e contenuto grasso)	11,4 (VSS)	-	-	97	(Diez, Ramos, & Cabezas, 2012)
F	Sommersa	Industria alimentare (condimenti per insalata)	20,0-45,0 (MLSS)	-	-	99	(Christian et al., 2011)
L	Sommersa	Industria alimentare	200-114	20-70	20-100	96	(Qiao, et al., 2013)
L	Sommersa	Industria alimentare (vinassa di canna da zucchero)	50-10	-	-	96	(Mota, Santos, & Amaral, 2013)
P	Sommersa	Industria alimentare (snacks)	30-7	-	-	75	(Ramos, García, & Diez, 2014)
P	Sommersa	Acque reflue municipali	15,0-20,0 (TSS)	-	-	90	(Martinez-Sosa, et al., 2011)

Come negli MBR aerobici, lo svantaggio più importante negli AnMBR è lo sporramento delle membrane (Lin, et al., 2013); (Meng, et al., 2009). L'incrostazione causa la riduzione delle prestazioni idrauliche, limitando la diffusione della tecnologia dei reattori a membrana (Judd & Judd, 2013); (Yu, et al., 2013). Il fouling delle membrane è un problema complesso che è influenzato da una serie di fattori, tra cui le condizioni operative, le caratteristiche del

refluo, le proprietà della membrana e della biomassa e la loro combinazione reciproca (Dvořák et al., 2011).

Lo sporcamento della membrana è causato principalmente dalla deposizione e dell'accumulo di microrganismi, colloidali, soluti e detriti cellulari all'interno dei pori della membrana (Meng, et al., 2009); (Judd & Judd, 2013). La precipitazione di composti inorganici, principalmente struvite e carbonato di calcio, è stata identificata come una delle cause della formazione di incrostazioni irreversibili sulle membrane negli AnMBR (Meabe et al., 2013). Sia le proprietà della membrana che i parametri operativi possono giocare un ruolo significativo per quanto riguarda la velocità di precipitazione di suddetti composti inorganici. Meabe et al. (2013) hanno dimostrato che la formazione di incrostazioni da struvite sono favorite a regimi termici termofili piuttosto che mesofili a causa delle maggiori concentrazioni di azoto ammoniacale.

Il "cake" che si forma sulla membrana degli AnMBR durante la filtrazione è generalmente più difficile da rimuovere rispetto a quella che si forma in un MBR aerobico, ciò significa che è necessario applicare un procedimento di pulizia più estremo, ossia utilizzando sostanze chimiche più concentrate, temperature più elevate e/o tempi di esposizione più lunghi. Dai dati presenti in letteratura, ad esempio, emerge come utilizzando come agente pulitore l'ipoclorito di sodio, per il ripristino della membrana da un reattore AnMBR sia richiesta a parità di tempo di esposizione una concentrazione di NaOCl di almeno 10 volte superiori di quelle richieste per il trattamento dei MBR aerobici (Judd & Judd, 2013); (Ramos, García, & Diez, 2014).

## 1.6 IL PROCESSO DI UPGRADING DEL BIOGAS A METANO

Il biogas rappresenta il principale prodotto della degradazione batterica di materiale organico putrescibile (MOP) condotta in ambiente anaerobico; esso pertanto può essere prodotto da discariche controllate stoccanti MOP oppure dalla stabilizzazione del suddetto materiale attraverso il processo di digestione anaerobica (DA). In base alla provenienza, il biogas è caratterizzato da una diversa composizione (Tabella 2).

Tabella 2. Composizione biogas in funzione della provenienza (de Hullu et al., 2008)

		Biogas da Discarica	Biogas da DA
CH <sub>4</sub>	%	45 – 55	60 – 70
CO <sub>2</sub>	%	30 - 40	40 – 30
N <sub>2</sub>	%	5 – 15	< 1
H <sub>2</sub> S	ppm	50 - 300	10 - 2000

Questa miscela gassosa, in particolar modo quella ottenuta da DA, rappresenta un combustibile di origine rinnovabile caratterizzato da un alto potere calorifico, il cui utilizzo energetico può avvenire con tre modalità:

- Combustione diretta in caldaia, per la sola produzione di energia termica;
- Combustione mediante gruppi di cogenerazione (CHP), per la produzione combinata di energia elettrica e termica;
- Produzione di biometano per autotrazione o immissione nella rete gas.

Oltre ai composti citati in Tabella 2, il biogas può contenere anche altri composti gassosi in percentuali minori, quali mercaptani, ammoniaca, silossani e vapore acqueo. Inoltre, può contenere anche particelle solide e liquide trascinate dal movimento del biogas stesso.

Gran parte di questi elementi presenti in tracce devono necessariamente essere rimossi prima che il biogas venga utilizzato in quanto possono produrre sensibili malfunzionamenti e danni agli impianti.

I processi di rimozione di questi componenti, fase generalmente indicata come purificazione o clean up del biogas, hanno pertanto lo scopo di produrre un biogas idoneo per essere alimentato ai gruppi di produzione energetica; essi pertanto costituiscono uno stadio obbligatorio nella filiera complessiva di utilizzo del biogas nel settore energetico.

Per la rimozione delle polveri e delle particelle liquide, l'approccio standard prevede l'utilizzo di semplici filtri a ghiaia mentre la deumidificazione avviene in genere per mezzo di sistemi di raffreddamento, compressione, assorbimento in soluzioni a base di glicoli o ricorrendo a sali igroscopici, adsorbimento su ossido di silicio (SiO<sub>2</sub>) o carbone attivo.

Per quanto riguarda la rimozione dell'idrogeno solforato, mercaptani e silossani, il processo di purificazione avviene generalmente per assorbimento, mediante un mezzo adsorbente solido oppure attraverso lavaggi in scrubber alimentati con soluzione specifiche.

Di recente il biogas ha acquisito notevole interesse come potenziale alternativa al gas naturale (NG); il NG è una miscela di idrocarburi, la cui composizione varia a seconda della zona geografica di prelievo.

Affinché, il biogas possa sostituirsi al NG è necessario che venga sottoposto ad un secondo pretrattamento, mirato all'incremento del contenuto di metano nella miscela e conseguente riduzione della frazione di CO<sub>2</sub>. In questo modo si ottiene nella miscela gassosa il contemporaneo incremento del potere calorifico e la decrescita della densità relativa.

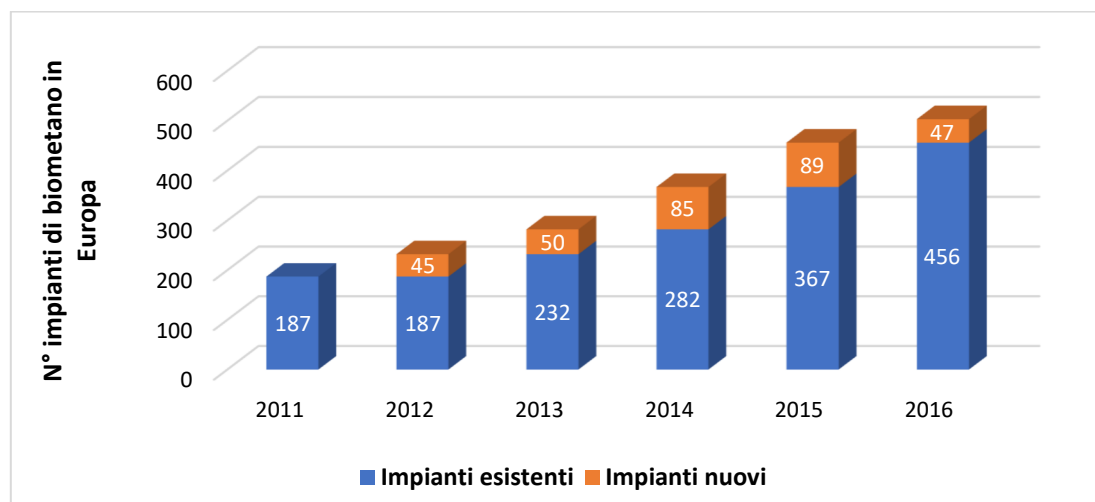
L'insieme dei processi che hanno lo scopo di incrementare la frazione di metano nel biogas fino al raggiungimento degli standard previsti per il suo utilizzo al posto del NG, viene denominato stadio di upgrading. A seguito di tali trattamenti, la miscela gassosa prodotta, caratterizzata da un contenuto di metano compreso tra 95-98%, viene denominata biometano. Questa, una volta compressa (Bio – CNG), rappresenta una valida ed appetibile alternativa al classico CNG: non solo, infatti, permette di ridurre l'impiego di combustibili di origine fossile, alleggerendo pertanto la dipendenza del settore energetico da questa tipologia di combustibili di natura non rinnovabile ma permette anche evidenti miglioramenti anche dal punto di vista dell'impatto ambientale.

Sebbene alcuni dei trattamenti di upgrading siano ancora materia di studio e sperimentazione, allo stato attuale, le tecnologie di upgrading del biogas sono già una realtà a livello industriale; ciò è dimostrato anche dalla notevole presenza di impianti produttori di biometano in Europa che, secondo i dati riportati dalla European Biogas Association (EBA), nel 2017 ha raggiunto quota 503 impianti, con una crescita annuale, dal 2011, compresa tra il 10-30% (Figura 5).

Tale trend di crescita è significativamente superiore di quello relativo alla realizzazione di nuovi impianti di biogas, che nel 2016 è stato solo dell'1%.



Figura 5. Evoluzione del numero di impianti di biometano in Europa (fonte EBA, Statistical report 2017)



Sulla base di questi dati è possibile evidenziare come attualmente l'interesse per il biometano in Europa sia in crescita. Anche l'Italia, seppur in ritardo, ha evidenziato la volontà di interessarsi al settore della produzione di biometano, come dimostrato dalla pubblicazione del D. Lgs. n° 28 del 03/03/2011, del D.M. del 05/12/2013 ed in particolare dell'attuale D.M. del 02/03/2018 che definisce il quadro regolatore in cui inserire il nuovo regime di incentivazione per la produzione di biocarburanti avanzati tra cui il biometano avanzato. Per biocarburanti avanzati si intende quei biocarburanti prodotti esclusivamente a partire da materie prime elencate nella parte A dell'allegato 3 del decreto del Ministro dello sviluppo economico 10/10/2014, di cui fanno parte:

- Frazione di biomassa corrispondente ai rifiuti urbani non differenziati;
- Rifiuto organico proveniente dalla raccolta domestica e soggetto alla raccolta differenziata;
- Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti industriali non idonei all'uso nella catena alimentare umana o animale, incluso materiale proveniente dal commercio al dettaglio e all'ingrosso e dall'industria agroalimentare, della pesca e dell'acquacoltura;
- Concime animale e fanghi di depurazione;
- Pece di tallolio;
- Glicerina grezza;

- Bagasse;
- Vinacce e fecce di vino;
- Pule;
- Tutoli ripuliti dei grani di mais;
- Frazione della biomassa corrispondente ai rifiuti e ai residui dell'attività e dell'industria forestale quali corteccia, rami, prodotti di diradamenti precommerciali, foglie, aghi, chiome, segatura, schegge, liscivio nero, liquame marrone, fanghi di fibre, lignina e tallolio.

Tale regime disporrà di un bilancio indicativo di 4,7 miliardi di euro e sarà operativo dal 2018 al 2022.

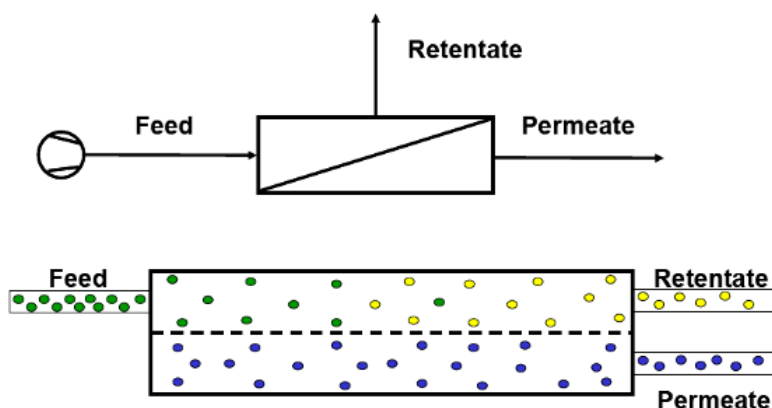
L'Italia, come noto, si è già affermata nel settore del biogas rappresentando il secondo mercato europeo dopo la Germania nell'ambito della produzione di questo biocombustibile. Attualmente, infatti, vi sono più di 1700 impianti di biogas alimentati con vari substrati, tra cui fanghi e rifiuti organici umidi, e una produzione annua superiore a 1300 MW elettrici, immessi nella rete elettrica nazionale, corrispondenti a circa 3 miliardi di m<sup>3</sup> di biometano equivalente producibile, valore che, secondo il Consorzio Italiano Biogas (CIB), potrebbe raggiungere i 10 miliardi già nel 2030. Tale quantitativo costituisce circa il 15% dell'attuale fabbisogno annuo di gas naturale (70 miliardi di m<sup>3</sup> di gas naturale importati annualmente) e i due terzi della potenzialità di stoccaggio della rete nazionale.

Tra le tecnologie di upgrading del biogas già impiegate in scala industriale si possono citare le tecniche a membrana, ad adsorbimento chimico o tecniche che sfruttano processi puramente fisici.

La tecnica di upgrading più "semplice" è quella che sfrutta l'uso di membrane per ottenere dal biogas grezzo il biometano; l'utilizzo di questa tecnologia presenta numerosi vantaggi tra cui l'elevata semplicità operativa, la facile manutenzione dell'impianto e, in particolare, la facilità nel trattare i flussi di scarto data dal fatto che questa tecnologia non richiede l'utilizzo di composti chimici. A dispetto degli evidenti vantaggi, in Europa, solo il 4% degli impianti di upgrading si basa sulla tecnologia a membrana che viene, invece, preferita in paesi come gli Stati Uniti (Monteleone et al., 2011).

Il principio di funzionamento delle membrane è molto semplice e viene illustrato in Figura 6:

Figura 6. Principio di funzionamento di una membrana



Il processo di separazione mediante membrana permette di produrre, a partire da una miscela gassosa alimentata, due flussi uscenti (il permeato e il ritenuto) distinti tra loro da una differente composizione dei componenti presenti nella miscela alimentata. Il principio di separazione è legato alle diverse capacità di permeazione di questi composti in relazione alla selettività della membrana.

Aspetto chiave della tecnologia è pertanto la membrana che rappresenta appunto l'agente separatore. Questa viene generalmente classificata in base alla tipologia di materiale con cui è realizzata: si possono distinguere membrane inorganiche, composte ad esempio da materiale ceramico, e membrane organiche, composte ad esempio da materiale celluloso, poliammidico o altre sostanze simili. Una terza classe è costituita dalle membrane composite, ovvero realizzate da un mix di materiale organico ed inorganico.

Le membrane attualmente più utilizzate nella maggior parte delle applicazioni industriali, come anche nei processi di upgrading, sono di tipo polimerico.

In questo tipo di membrane la permeazione avviene secondo il meccanismo "dissoluzione-diffusione". Il gas viene inizialmente adsorbito sul lato della membrana che si trova ad alta pressione; in seguito avviene la dissoluzione del gas nella membrana, seguita dalla sua diffusione nel lato della membrana a bassa pressione. Infine, avviene il rilascio del gas dalla soluzione sul lato opposto della membrana ed il desorbimento del gas dal lato della membrana a bassa pressione (Li et al., 2008).

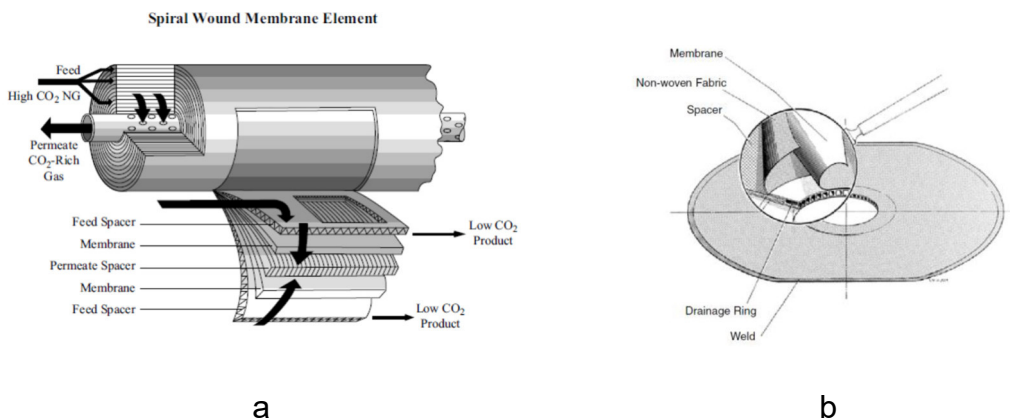
Due sono i parametri da considerare nello studio del funzionamento della membrana: il primo è la permeabilità, cioè la capacità di uno specifico gas di attraversare la membrana

stessa; tale parametro influenza notevolmente i costi di impianto, in quanto responsabile del dimensionamento del mezzo rispetto al flusso da trattare. Il secondo parametro è la selettività, ovvero la capacità della membrana di riuscire a separare una specie gassosa dall'altra. Questi parametri dipendono dal materiale con cui queste membrane vengono costruite, dalla loro struttura, dal loro spessore, dalla configurazione geometrica della membrana e da come l'impianto viene progettato.

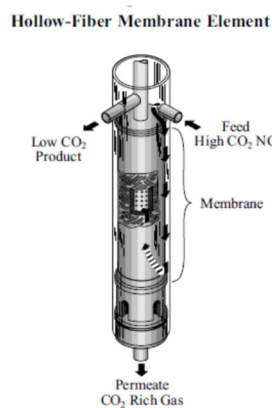
È possibile separare i componenti gassosi della miscela trattata grazie alla differente solubilità e mobilità che possiedono nei confronti della membrana.

Le membrane polimeriche industriali vengono prodotte in fogli sottili o in fibre vuote, con un diametro che va dai 50 a 500  $\mu\text{m}$ , e vengono poi assemblate in appositi moduli pressurizzati; si possono generalmente distinguere 3 configurazioni (moduli) possibili: a spirale avvolta (Figura 7 a), b) piatto – cornice) e a fibre cave (Figura 8).

*Figura 7. Modulo a spirale avvolta (a) e modulo a piatto – cornice (b)*



*Figura 8. Modulo a fibre cave.*



Per quanto riguarda le membrane inorganiche, queste hanno una capacità di separazione migliore rispetto a quelle organiche; in questo caso il trasporto di massa avviene in base alle dimensioni molecolari e al peso del gas.

Il grande limite delle membrane inorganiche deriva sostanzialmente dalla difficoltà di costruzione, il che le rende ancora difficilmente commercializzabili. Infatti, queste membrane sono costose, estremamente fragili e difficili da produrre su scala industriale.

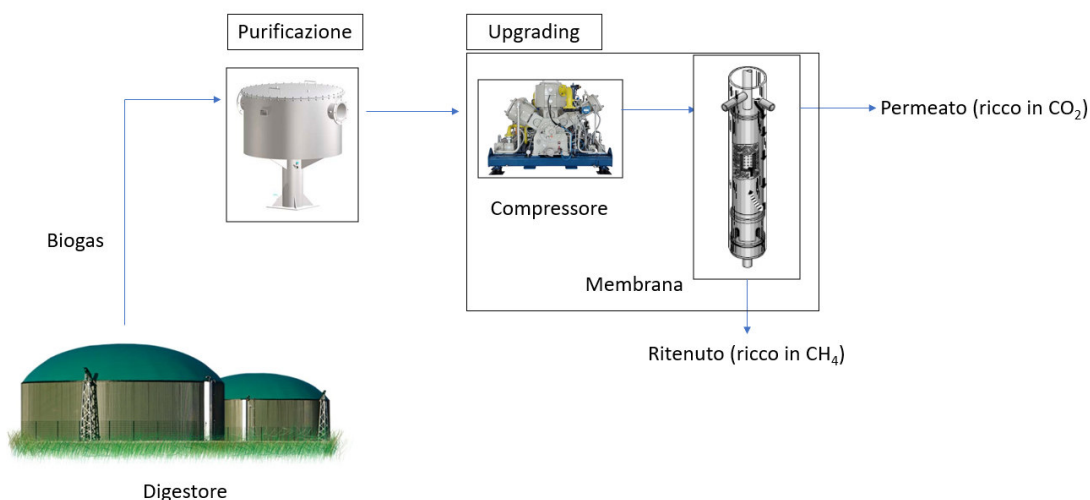
Le membrane inorganiche più vicine alla commercializzazione sono state quelle al carbonio che furono utilizzate per la separazione dell'idrogeno. Per quanto riguarda invece la rimozione della CO<sub>2</sub> dal metano quelle utilizzate sono prodotte in zeolite. Le zeoliti sono alluminosilicati microporosi spesso impiegati nei processi di separazione, le cui proprietà derivano dalle particolari caratteristiche delle loro strutture cristalline, dato che i pori di dimensioni molecolari (generalmente tra 0,3 e 1 nm) fanno parte della struttura. I pori delle zeoliti sono uniformi e le loro dimensioni possono essere controllate modificando la struttura cristallografica; inoltre è possibile, mediante opportune modifiche della composizione chimica, cambiare la polarità di questi materiali rendendoli più o meno selettivi verso alcuni gas della miscela da separare.

In letteratura sono presenti alcuni esempi di applicazioni in scala pilota di membrane inorganiche per l'upgrading del biogas: ad esempio (Carreon et al., 2008), utilizzando le membrane in zeolite SAPO - 34 supportate su allumina o acciaio inox porosi. Essi hanno dimostrato che la prestazione della membrana in termini di selettività dipende dalle dimensioni dei cristalli di zeolite utilizzati come semi di germinazione per la crescita della membrana.

In termini di configurazioni impiantistiche, si possono distinguere almeno due tipologie: quella a singolo stadio e quella a doppio stadio. La scelta di quale configurazione scegliere dipende da diversi fattori, in particolare dalla qualità di biogas che si vuole trattare e dalla qualità del biogas che si vuole ottenere, oltre che il grado di recupero del metano ottenibile. Chiaramente poi si dovranno considerare anche il costo, sia di capitale che di esercizio, e verificare la fattibilità o meno del trattamento, considerando il guadagno ottenibile nella vendita del biometano prodotto.

La configurazione più semplice è quella a singolo stadio (Figura 9).

Figura 9. Impianto a membrane a singolo stadio.



In questo caso il biogas prodotto viene dapprima purificato al fine di rimuovere quelle componenti, la cui presenza nel biogas potrebbe danneggiare i successivi sistemi di trattamento. Il biogas pretrattato viene quindi compresso ed inviato al modulo a membrane da cui si otterrà un permeato ricco in CO<sub>2</sub> e un ritenuto ricco in CH<sub>4</sub>; questo può subire, se necessario, un'ulteriore compressione in modo tale da poter essere immesso in rete o essere riutilizzato all'interno dell'impianto stesso per produrre energie elettrica o calore. Il permeato invece contenente CO<sub>2</sub> e quantità ancora non trascurabili di metano viene inviato allo spurgo dove subirà un trattamento ad hoc per la rimozione del metano ancora presente (Molino et al., 2013). L'impianto presentato a singolo stadio presenta una notevole semplificazione impiantistica che però influisce negativamente sulle perdite di metano, che potrebbero essere anche del 20-30%, a seconda del tipo di membrana che viene utilizzata e dalle condizioni operative utilizzate. Per migliorare l'efficienza del processo il sistema soprariportato, questo viene modificato aggiungendo un secondo modulo separativo; in questo modo il sistema diviene a doppio stadio.

Una seconda tecnologia di upgrading si basa sul processo di adsorbimento chimico che avviene tra il diossido di carbonio ed i composti amminici, in particolare il monoetanolammina (MEA) e la dimetiletanolammina (DMEA).

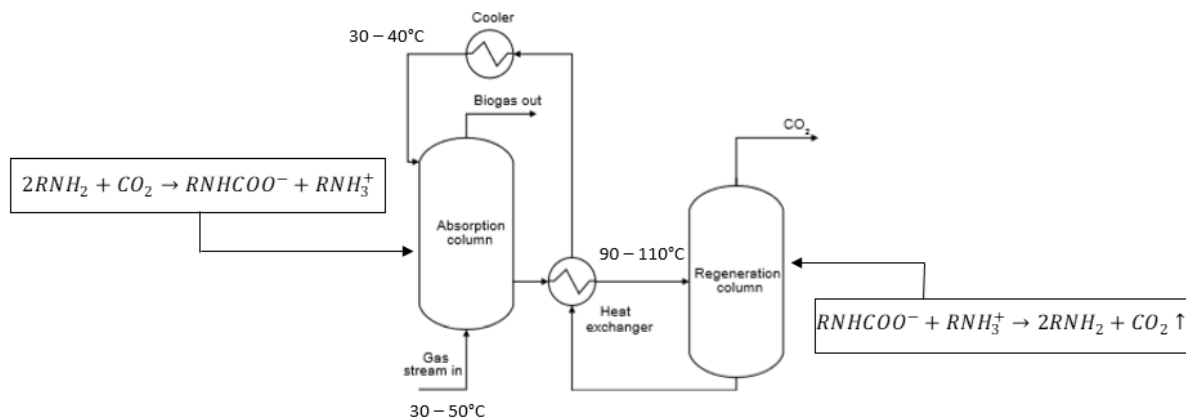
Il principio di base consiste pertanto nel favorire l'avanzamento della reazione:



L'adsorbimento avviene all'interno di una colonna di adsorbimento; si tratta di una colonna posta in verticale in cui vengono immessi i due flussi, quello gassoso (il biogas) e quello liquido (la soluzione adsorbente) in modo tale da realizzare la condizione di controcorrente. Queste soluzioni amminiche sono altamente selettive verso la CO<sub>2</sub> ed è proprio grazie a questa elevata selettività che le perdite di CH<sub>4</sub> risultano generalmente inferiori allo 0,1%.

Una volta avvenuta la reazione, l'ammina può essere rigenerata in una seconda colonna nella quale, ricevuto il flusso liquido, contenente la soluzione amminica esausta, sottoposto preventivamente a riscaldamento mediante scambiatore di calore, avverrà la reazione opposta a quella sopracitata con conseguente liberazione del diossido di carbonio precedentemente adsorbito e rigenerazione dell'ammina (Figura 10).

Figura 10. Schema del processo di adsorbimento chimico della CO<sub>2</sub>.



Al fine che la rigenerazione dell'ammina risulti efficiente è necessario accertarsi che il biogas trattato non contenga l'idrogeno solforato; questo, infatti, se presente, può reagire con l'ammina dando un complesso più stabile rispetto a quello formatosi con il diossido di carbonio; ne consegue che il processo di rigenerazione richiederà temperatura più elevate e quindi costi di esercizio maggiori. È pertanto fortemente consigliato purificare il biogas prima di sottoporlo allo stadio di upgrading (Petersson & Wellinger, 2009).

In alcuni casi, le due tecnologie sopradescritte, quella a membrana e quella mediante adsorbimento chimico, possono operare insieme in un sistema ibrido membrane/ammine (Baker & Lokhandwala, 2008). Confrontando le caratteristiche delle due tecnologie, appare

evidente come l'adsorbimento chimico risulta maggiormente conveniente nei casi ove si debba trattare elevate portate di gas a basso contenuto di CO<sub>2</sub>, infatti la dimensione di ricircolo di adsorbente, l'energia al ribollitore, le pompe etc. sono funzione prevalentemente del contenuto di diossido di carbonio nella alimentazione ed in maniera molto più ridotta del volume di gas da trattare. Viceversa, la tecnologia a membrana descritta in precedenza è da preferire, se confrontata con l'adsorbimento chimico, nel caso di portate da trattare basse ed elevato contenuto di CO<sub>2</sub>. In alcune condizioni operative, pertanto, gli impianti ibridi risultano maggiormente convenienti in termini di costi di impianto e di esercizio rispetto ad una soluzione unica, solo membrane o solo ammine.

Una terza tecnologia di upgrading è nota come High Pressure Water Scrubbing (HPWS) e sebbene utilizzi uno schema processuale simile a quello visto per l'adsorbimento chimico, questa si differenzia dalla precedente in quanto è un processo completamente fisico che sfrutta la maggiore solubilità della CO<sub>2</sub> rispetto al CH<sub>4</sub>, specialmente a basse temperature, per ottenere del biogas contenente una percentuale di metano che va da 94-98%.

Il principio di base di questo trattamento è quello di favorire la dissoluzione della CO<sub>2</sub> in acqua; la legge che regola l'equilibrio tra la pressione parziale della CO<sub>2</sub> nel gas e la concentrazione di CO<sub>2</sub> presente nel liquido a contatto con il gas è nota come legge di Henry (Eq. 6).

$$p_i = H \cdot C_i \quad (\text{Eq. 6})$$

In altre parole, la legge di Henry afferma che il rapporto tra la pressione parziale di un composto  $i$  ( $p_i$ ) e la concentrazione dello stesso composto  $i$  disciolto nel liquido a contatto con il gas ( $C_i$ ) è costante e pari ad un coefficiente  $H$  noto come coefficiente di Henry.

In accordo con la legge di Dalton, che eguaglia la pressione totale di una miscela gassosa con la somma delle pressioni parziali dei suoi componenti, incrementando la pressione totale della miscela gassosa si incrementeranno a loro volta anche le pressioni parziali dei suoi componenti con conseguente incremento (Legge di Henry) della concentrazione di saturazione di questi nella fase liquida a contatto con il gas.

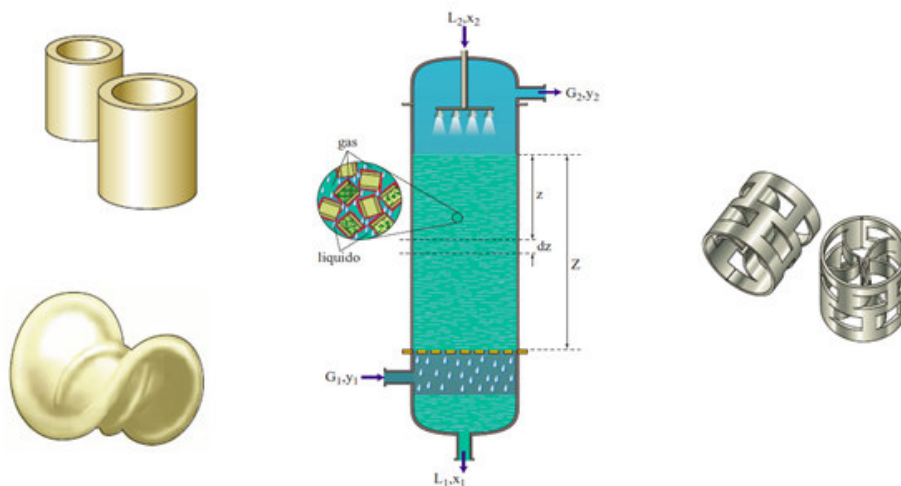
Nell'impiego di questa tecnologia è bene tener presente due aspetti importanti: il primo riguarda il fatto che a pressioni molto elevate, superiori ai 20 bar, il comportamento sopradescritto non è più valido anzi in quel caso la relazione tra la pressione e la



concentrazione segue un andamento di tipo inverso. Un altro fattore da prendere in considerazione è il pH dell'acqua: questo parametro, infatti, influisce sulla dissoluzione dei vari componenti che compongono la miscela di gas. Ad esempio, a pH neutri parte del  $\text{CO}_2$  disciolto verrà convertito in  $\text{HCO}_3^-$  favorendo pertanto la dissoluzione di altro  $\text{CO}_2$ . Ciò significa che il processo di upgrading mostrerà performance migliori operando con acqua a pH neutri piuttosto che acidi.

Dal punto di vista impiantistico, l'azione di rimozione della  $\text{CO}_2$  avviene in colonna di adsorbimento detta Scrubber; qui, il gas precedentemente compresso viene posto a contatto con l'acqua di lavaggio. In questo caso la colonna più utilizzata è di tipo "a riempimento" ovvero (Figura 11).

*Figura 11. Colonna di scrubbing e comuni elementi di riempimento.*



È possibile distinguere due possibili configurazioni impiantistiche operanti il processo di HPWS: il sistema senza adsorbimento rigenerativo ed il sistema con adsorbimento rigenerativo. La differenza tra le due tipologie di configurazioni risiede chiaramente nell'adottare a valle dello scrubber un sistema in grado di rigenerare l'acqua di lavaggio utilizzata. In assenza di questo sistema di rigenerazione, per operare il processo di upgrading sarà necessario prelevare continuamente acqua dall'esterno. In questo caso, l'acqua di lavaggio uscita dallo scrubber viene successivamente posta in un serbatoio flash; in esso avviene una rapida decrescita della pressione con conseguente rilascio di quella

frazione di metano, presente chiaramente in tracce, discioltasi con la CO<sub>2</sub> nello scrubber. Il flusso gassoso rilasciato del serbatoio flash viene pertanto ricircolato in testa allo scrubber. Infine, l'acqua in uscita dal serbatoio flash viene trattata mediante strippaggio con aria al fine di rimuovere la CO<sub>2</sub> ancora presente in fase disciolta. In questo modo, l'acqua può essere riutilizzata per il processo di upgrading.

Un'ultima tecnologia impiegata comunemente nella fase di upgrading del biogas è nota come Pressure Swing Adsorption (PSA). L'impianto di tipo PSA opera il processo di separazione della CO<sub>2</sub> dal CH<sub>4</sub> per mezzo di colonne entro cui vi è materiale adsorbente e in cui vengono applicate pressioni che variano nel corso del processo. A pressioni elevate la CO<sub>2</sub> viene adsorbita dal materiale, il quale viene successivamente rigenerato grazie ad una diminuzione progressiva della pressione applicata. Le sostanze presenti all'interno delle colonne sono generalmente carboni attivi, cristalli di alluminio o zeolite e gel di silice anche se i più usati sono i Carbon Molecular Sieve (CMS); queste vengono scelte sia in base alle caratteristiche del gas da trattare che in base alle caratteristiche di impianto. Anche in questo caso è essenziale accertarsi che non vi sia idrogeno solforato nella miscela gassosa da trattare in quanto questo potrebbe instaurare un legame irreversibile con il materiale adsorbente (de Hullu et al., 2008).

Il ciclo più semplice di lavorazione è stato proposto da Skarstrom negli anni '60 e prevede quattro fasi:

1. Pressurizzazione della colonna;
2. Alimentazione della colonna pressurizzata e adsorbimento con rilascio del componente più leggero;
3. Depressurizzazione della colonna (Blow Down) con rilascio del componente più pesante;
4. Rimozione completa del componente più pesante mediante il passaggio di una corrente ricca del componente leggero a bassa pressione (Spurgo).

Il fatto di dover operare a cicli, al fine di poter garantire un trattamento continuo è necessario condurre il suddetto processo in parallelo mediante due o più colonne distinte dal condurre il ciclo in modo sfasato l'una con l'altra. Tale condizione determina la struttura dell'impianto che pertanto può essere costituito da 4, 6 o addirittura 8 colonne operanti in parallelo. In questo modo, quando il materiale adsorbente si satura, il flusso di biogas grezzo viene indirizzato ad un'altra colonna in cui il materiale adsorbente è stato rigenerato.

Come accennato in precedenza, i limiti di tale tecnologia consistono nel necessario pretrattamento del biogas grezzo allo scopo di eliminare l' $H_2S$ , che potrebbe legarsi in maniera irreversibile al materiale adsorbente. Viceversa, i pregi di tale impianto consistono nella semplicità di costruzione, nelle dimensioni compatte e ridotte e nella possibilità di trovare impiego in impianti di piccola taglia (Petersson & Wellinger, 2009).

La tecnologia che richiede costi minori è quella operante con membrana, tuttavia questa si contraddistingue anche per rese, sia in purezza che in metano, inferiori. Tutto ciò è spiegabile dal momento che in questo scenario la configurazione impiantistica scelta è stata quella a singolo stadio. Come citato in precedenza, infatti, sebbene più costosa, la configurazione da prediligere nel processo di upgrading del biogas è quella a doppio stadio, in quanto garantisce un recupero di metano maggiore. In definitiva tra le tecnologie descritte, quella che presenta delle performance migliori a costi contenuti è la High Pressure Water Scrubbing, tuttavia è chiaro che il suo costo varia molto sulla base del costo della acqua di lavaggio. Infatti, anche operando con la configurazione a rigenerazione, la richiesta di acqua per questa tipologia di processo rimane molto alta.

## 1.7 LA GESTIONE DELLE SOSTANZE AZOTATE

Dai paragrafi precedenti risulta chiaro come la digestione anaerobica (DA) di materia organica putrescibile costituisca una promettente opzione di tecnologia sostenibile (Pantaleo et al., 2013) in grado di produrre, a partire da materiale considerato rifiuto, energia, sotto forma di energia elettrica e termica ma anche come combustibile da utilizzare in diversi settori, ed al contempo ridurre le emissioni non controllate di metano a seguito della messa in dimora di questi rifiuti in discariche. Perché il processo proceda in modo corretto è necessario garantire che questo operi nelle sue condizioni funzionali; è pertanto necessario valutare che tutti quei fattori che possono influire negativamente nelle performance del processo siano controllati se non esclusi. Tra questi, quello di primaria importanza è il grado di tossicità dell'ambiente di crescita microbica che può inibire o limitare sia la crescita del consorzio batterico che la resa di trasformazione del substrato nel prodotto finale.

Il principale agente inibitore del processo di digestione anaerobica è l'ammoniaca; tale composto che deriva dalla degradazione della materia organica azotata, in particolare le

proteine, è essenziale in concentrazioni contenute, per la crescita dei microrganismi, tuttavia a concentrazioni elevate, è un inibitore della fase metanogenica del processo (McCarty, 1964); (Gallert et al., 1998). Definire un valore soglia oltre il quale tale composto divenga inibitore è stato un argomento ampiamente dibattuto nel contesto scientifico internazionale. In letteratura, infatti, sono presenti molti lavori (e.g. (Hejnfelt & Angelidaki, 2009); (McCarty, 1964); (Kayhanian, 1994); (Hashimoto, 1986)) che hanno avuto come obiettivo quello di identificare un valore soglia di ammoniaca oltre il quale è possibile aspettarsi inibizione del processo: i risultati hanno mostrato che tale inibizione, manifestata con una riduzione della produzione di metano e da un incremento dei prodotti intermedi della digestione anaerobica (come i VFA), è riconducibile a concentrazioni di ammoniaca molto differenti tra loro (Tabella 3).

*Tabella 3. Effetti prodotti dall'ammoniaca sul processo di digestione anaerobica.*

Effetti sul processo	Ammoniaca (mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L)	Riferimenti
Beneficio	50 – 200	McCarty (1964)
Nessun effetto inibitorio	200 – 1000	(Hobson & Shaw, 1976)
Inibizione (specialmente a valori di pH elevati)	1500 – 3000	(Angelidaki & Ahring, 1993)
Completa inibizione a qualsiasi pH	> 3000	(Sung & Liu, 2003)

Questo fatto può essere spiegato dalle differenti condizioni operative (pH, temperatura, tipologia di substrato e di inoculo utilizzato e periodo di acclimatamento) attuate nelle diverse sperimentazioni (Yenigün & Demirel, 2013); (Krakat et al., 2017).

Diversi autori (e.g. (Angelidaki & Ahring, 1993); (Hansen et al., 1998); (Kayhanian, 1994); (Kroeker et al., 1979); (Fernandes et al., 2012) sostengono che l'inibizione dell'attività metanigena derivante dalla presenza di ammoniaca non dovrebbe essere relazionata alla concentrazione di ioni ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) bensì alla concentrazione di ammoniaca libera (NH<sub>3</sub>) (FA). La cognizione di come l'ammoniaca eserciti l'azione tossica sui microrganismi metanigeni è limitata a pochi studi; in generale l'ammoniaca inibisce l'attività metanigena seguendo due vie: lo ione ammonio potrebbe inibire direttamente gli enzimi coinvolti nella sintesi del metano e/o l'ammoniaca libera potrebbe diffondere passivamente all'interno della cellula batterica causando uno sbilanciamento protonico e/o un impoverimento dell'ione

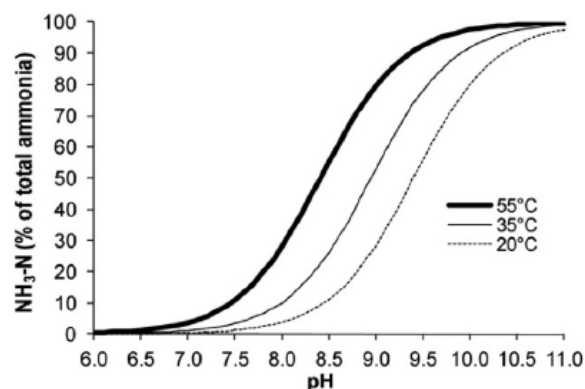
potassio (Rajagopal, Massé, & Singh, 2013). La maggiore facilità con cui l'ammoniaca libera può diffondere all'interno della cellula attraverso la membrana è il motivo principale per cui tale meccanismo è considerato come quello maggiormente responsabile (Müller et al., 2006).

La concentrazione di FA dipende principalmente dalla concentrazione totale di azoto ammoniacale (TA), dal pH e dalla temperatura, ma anche la forza ionica è considerata un parametro significativo soprattutto per soluzioni concentrate. (Hafner & Bisogni, 2009). Secondo (Hansen et al., 1998), l'aumento del pH da 7 ad 8 causa un aumento di otto volte dei livelli di FA lavorando sotto condizioni mesofile ed ancora di più sotto condizioni termofile. Tutto ciò perché la temperatura influenza la costante di dissociazione dell'azoto ammoniacale come si vede dall'Eq.(7) (Hansen et al., 1998):

$$\frac{FA}{TA} = \left( 1 + \frac{10^{-pH}}{10^{-\left(0.09018 + \frac{2729.92}{T(K)}\right)}} \right)^{-1} \quad \text{Eq. (7)}$$

Il fatto che la concentrazione di ammoniaca dipenda dalle condizioni ambientali del sistema spiegherebbe l'ampio range di valori soglia ottenuto negli studi precedentemente citati, ove l'attenzione era posta esclusivamente sull'azoto ammoniacale totale, definito come una combinazione di ioni ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ) e ammoniaca libera ( $\text{NH}_3$ ). In Figura 12 viene riportato l'andamento di ammoniaca libera, come percentuale dell'ammoniaca totale, al variare della temperatura e del pH del sistema.

*Figura 12. Andamento della percentuale di ammoniaca libera in funzione della temperatura e del pH della soluzione (Rajagopal et al., 2013).*



Dalla Figura 12 si evince facilmente come, in particolare alle condizioni di pH caratteristiche del processo, una piccola variazione di pH possa incrementare di molto la frazione di ammoniaca libera nel sistema. Ciò è particolarmente evidente qualora si operi a temperature elevate in quanto, come noto, la temperatura influisce sulla costante di dissociazione dell'equilibrio tra le specie  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  (Hansen et al., 1998).

Se si osservano i valori soglia di ammoniaca libera presenti in letteratura, il range, che nel caso dell'ammoniaca totale si era visto ampio, si assottiglia sensibilmente. (Angelidaki & Ahring, 1994), per esempio, hanno evidenziato come una concentrazione di ammoniaca libera superiore a 700 mg/L abbia inibito il processo metanigeno. Risultato simile è stato ottenuto da (Borja, Sánchez, & Weiland, 1996) e da (Hansen, Angelidaki, & Ahring, 1998), mentre valori soglia più elevati, compresi tra 1 g/L e 1,5 g/L, sono stati descritti da (Nielsen & Angelidaki, 2008); (Lauterböck et al. 2012); (Nakakubo et al., 2008).

Sebbene questi valori soglia siano già più confrontabili tra loro, anche in questo caso l'ampiezza dell'intervallo di questi è ancora troppo elevata per poter definire un comune valore soglia di concentrazione di ammoniaca libera. Ciò può essere spiegato dal fatto che la sensibilità all'ammoniaca libera vari da microrganismo a microrganismo; ad esempio studi condotti da (Karakashev et al., 2005) hanno dimostrato che all'intero dell'ordine degli acetoclastici i *Methanosarcinaceae* sono i più capaci di tollerare la presenza di ammoniaca libera. (Wiegant & Zeeman, 1986) spiegarono la maggior resistenza dei *Methanosarcina* mediante la loro conformazione morfologica, che essendo larga e sferica, offre minor superficie rispetto ad esempio ai *Methanothrix* la cui forma è più piccola e a bastoncino. Studi condotti da (Calli et al., 2005), inoltre, evidenziarono come i metanogeni idrogenotrofi siano risultati essere più resistenti degli acetoclastici all'ammoniaca libera. Tutto ciò presuppone pertanto che la biomassa metanigena possa acclimatarsi, dopo un intervallo più o meno lungo, ad una condizione di alta concentrazione di  $\text{NH}_3$ ; il processo di acclimatazione potrebbe essere, pertanto, il risultato di cambiamenti interni nelle specie predominanti della biomassa metanigena favorendo, quindi, i batteri aventi maggior resistenza all'ammoniaca libera (Zeeman et al., 1985); (Karakashev, Batstone, & Angelidaki, 2005); (Calli et al., 2005); (Song, Shin, & Hwang, 2010).

Sulla base di quanto detto sopra, appare evidente come uno dei principali parametri da considerare nel caratterizzare il substrato da alimentare è il rapporto tra il carbonio e l'azoto totale. Shanmugam & Horan, 2009 hanno dimostrato ad esempio, che con un rapporto C:N pari a 15 si può ottenere una resa ottimale in biogas e basse concentrazioni di ammoniaca

libera (817 mg/L) a pH 6,5, riducendo così la concentrazione di  $\text{NH}_3$  dell'80% rispetto allo stesso processo con rapporti C:N più bassi. Chiaramente tale rapporto è proprio della tipologia di substrato; ad esempio gli effluenti zootecnici sono caratterizzati da bassi rapporti carbonio – azoto, pertanto non ottimali per il processo di digestione anaerobica in quanto è possibile che nel lungo periodo si incorra in problematiche di inibizione da ammoniacca. Un modo per bilanciare il rapporto C/N del feedstock è quello di trattare gli effluenti zootecnici congiuntamente a substrati caratterizzati da un alto contenuto di carbonio (come ad esempio prodotti da colture vegetali). La codigestione, ovvero il contemporaneo trattamento di liquami ad alto tenore di azoto e di substrati ad alto tenore di carbonio, con il fine di bilanciare il rapporto nutrienti del feedstock è una pratica standard (Li et al., 2017); (Altinbas & Cicek, 2018).

Ciò però può non essere ancora sufficiente, specie nei casi in cui si opera con il ricircolo del digestato; in questi casi può risultare necessario intervenire con una rimozione dell'azoto in modo diretto. Ad oggi esistono molteplici metodi per evitare l'inibizione causata dall'ammoniaca nei processi di digestione anaerobica di substrati ricchi di azoto (Fuchs et al., 2018). Tra i più importanti si possono citare la diluizione del substrato con acqua di rete (Bujoczek et al., 2000); (Jaxybayeva, et al., 2014), l'estrazione tramite membrana (Wang, 2018), l'acclimatamento dei microrganismi ad elevate concentrazioni di ammoniacca (Park et al., 2018). Inoltre, le tecnologie di trattamento possono essere classificate in due tipi:

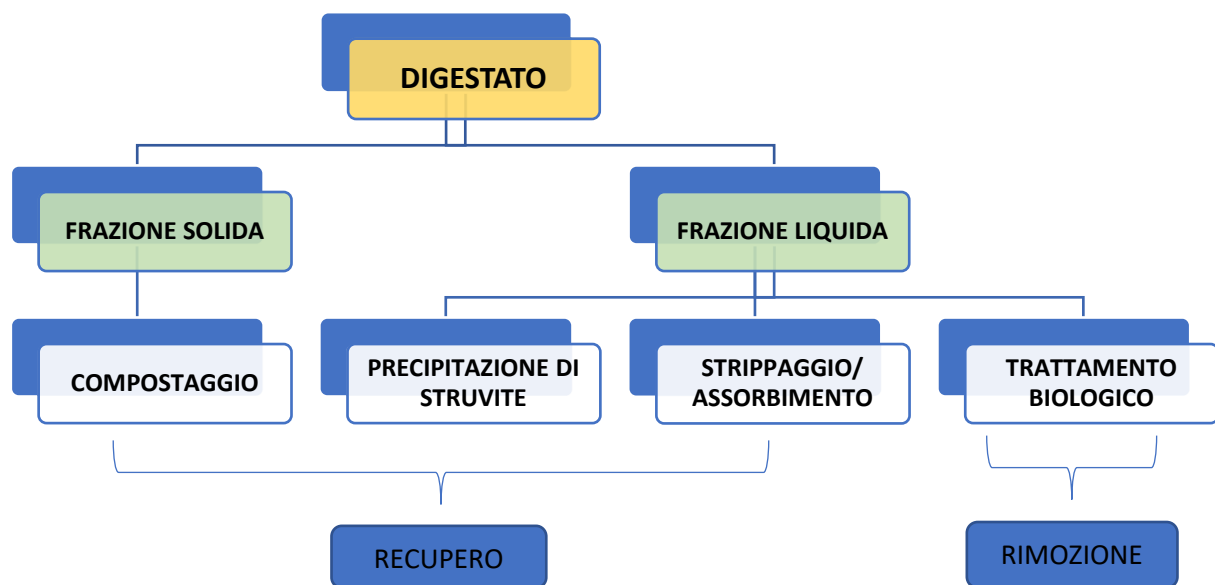
- **tecnologie di recupero:** sono tecnologie che lavorano sull'allontanamento e trasformazione delle forme azotate e/o altri elementi nutrienti in modo da renderli più facilmente trasportati e utilizzabili. I processi di questo tipo si basano su processi chimici e/o fisici e sfruttano fonti energetiche spesso disponibili a basso costo in azienda, quale il calore da cogenerazione del biogas. Tali procedimenti, in linea generale, operano sulla separazione fisica, sulla filtrazione, sulla precipitazione (Orner, et al., 2019), sullo strippaggio (Pedizzi, Lema, & Carballa, 2018), sull'essiccamento e composting (Waqas, Almeelbi, & Nizami, 2017) e possono utilizzare reagenti chimici per ottimizzare il processo e bloccare il flusso dell'elemento trattato sotto nuove conformazioni;

- **tecnologie di abbattimento/rimozione:** sono tecnologie che operano su sistemi biologici e hanno lo scopo di trasformare le forme di azoto presenti negli effluenti/digestati

in azoto atmosferico (N<sub>2</sub>). Tra i procedimenti più utilizzati si può citare la nitrificazione/denitrificazione biologica (Wang et al., 2017).

Nella Figura 13 viene illustrata una panoramica delle principali tecniche di rimozione dell'azoto e la loro possibile applicazione alle diverse frazioni del digestato.

Figura 13. Tecnologie impiegate per la rimozione dell'azoto.



Le tecnologie possono essere presenti in forma complessa e aggregata in un impianto e possono lavorare sia nel pretrattamento delle matrici in utilizzo per la digestione anaerobica che come post-trattamento del digestato. Molto spesso possono essere presenti linee di trattamento che prevedono prima una sezione chimico-fisica e successivamente una linea biologica con recupero o abbattimento.

### 1.7.1 Separazione Solido-Liquido

Tra le tecniche di trattamento degli effluenti zootecnici e dei digestati, quella di separazione solido-liquido è senza dubbio la più diffusa ed offre indubbi vantaggi di ordine gestionale ed agronomico. Con la separazione solido-liquido si ottengono una frazione solida o densa ed una liquida chiarificata. Esse, prima dell'utilizzo agronomico, vengono



sottoposte ad un processo di stabilizzazione. I sistemi di separazione adottabili sono diversi e permettono di ottenere frazioni solide di diversa granulometria in base alla tecnica prescelta. Ad esempio, per ottenere la separazione dei solidi grossolani ( $>0,1$  mm) vengono utilizzati vagli vibranti o rotativi, separatori a compressione elicoidale e a rulli contrapposti, mentre l'ottenimento dei solidi grossolani assieme a quelli fini ( $<0,1$  mm) si effettua tramite sedimentatori, flottatori e centrifughe.

Il trattamento di separazione adotta tecniche per la rimozione delle particelle solide in modo da rendere la componente liquida più gestibile dal punto di vista della formazione degli odori, riduzione della formazione di sedimenti o crostoni nelle vasche di stoccaggio. Inoltre, le componenti solide possono essere trasportate in maniera più agevole prima di essere distribuite sui terreni. Durante il periodo di sosta per la stabilizzazione si concentrano maggiormente alcuni nutrienti e la sostanza organica, arrivando ad una percentuale di azoto tra 60-80%. Il solido avrà quindi caratteristiche ammendanti che lo rendono particolarmente adatto alla fertilizzazione. Ovviamente i rendimenti di rimozione dipendono dal contenuto di solidi nel substrato in ingresso e la fase di stabilizzazione richiede una platea per lo stoccaggio.

#### 1.7.2 Precipitazione e cristallizzazione di Struvite (MAP)

La struvite o magnesio ammonio fosfato (MAP) esaidrato è un composto cristallino costituito da ioni  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$ , in rapporto 1:1:1. Essa è un composto di colore biancastro, poco solubile in acqua, molto solubile in soluzione acide e altamente insolubile in soluzioni alcaline. Nei liquami zootecnici e nei digestati sono presenti ammoniaca, magnesio e fosfato che possono raggiungere il rapporto ottimale necessario per la precipitazione della struvite. La cristallizzazione ed il recupero della struvite dai liquami/digestati può essere condotta in reattori ove vengono realizzate le condizioni idonee per la sua precipitazione controllata, ossia a valori di pH maggiori di 8; tali condizioni possono essere raggiunte tramite l'aggiunta di composti alcalini, quali calce, soda o idrato di magnesio, oppure tramite lo stripping dell'anidride carbonica ( $CO_2$ ). I costi di investimento e di esercizio sono variabili ma non trascurabili. Un fattore importante, ai fini della convenienza economica della tecnica, è l'effettiva possibilità di commercializzare la struvite come fertilizzante a lento rilascio; attualmente l'unico paese dove sia consolidato l'uso della struvite nella produzione di concimi organo-minerali è il Giappone.

Nei liquami/digestati in genere l'azoto è presente in concentrazione molto più elevata rispetto al fosforo e quindi, con la tecnica di precipitazione della struvite si possono raggiungere elevate efficienze di rimozione per il fosforo (sino all'80%), ma non per l'azoto (20-30%) (Battistoni et al., 1997).

Ad oggi l'applicazione nel settore zootecnico e del biogas agricolo sembra non essere sostenibile per gli elevati costi degli additivi e del processo stesso.

### 1.7.3 Trattamento Biologico Aerobico (Nitrificazione/Denitrificazione)

Il metodo biologico più comune per la rimozione di composti azotati dalle acque reflue è la combinazione dei processi di nitrificazione e denitrificazione (Grady et al., 1999).

Il trattamento di rimozione combinata della sostanza organica e dell'azoto si basa su una fase ossidativa in cui la sostanza organica viene degradata per via biologica e l'azoto organico viene mineralizzato. Sempre in questa fase l'azoto viene trasformato, ad opera di microorganismi aerobici, in forma nitrica. Per garantire la concentrazione di ossigeno necessaria viene insufflata aria mediante sistemi di areazione e diffusori. Una successiva fase anossica consente la trasformazione dei nitrati in azoto molecolare. Essa avviene ad opera di microorganismi eterotrofi e richiede la disponibilità di carbonio organico. Durante il trattamento sono possibili rilasci in atmosfera di azoto in forma di ammoniaca o protossido di azoto; il quantitativo di questi inconvenienti può essere contenuto attuando una buona regolazione e gestione dell'impianto. Le due fasi possono essere effettuate con alternanza di ossigenazione e anossia nella stessa vasca con cicli della durata di 1-3 ore. Negli ultimi anni sono stati proposti impianti che utilizzano membrane per la rimozione dei solidi dopo il trattamento biologico (MBR). Questa tecnologia sembra garantire la possibilità di scarico in acque superficiali degli effluenti ed i fanghi prodotti dal processo possono essere stoccati. Vengono proposte tecnologie atte a ottimizzare il processo basate su processi biologici non convenzionali che tuttavia non hanno ancora superato lo stadio sperimentale nell'utilizzo con effluenti di allevamento.

Il vantaggio di questo trattamento è la riduzione della sostanza organica con conseguente riduzione degli odori e la rimozione dell'azoto liberando in atmosfera anche il 70% dell'azoto in ingresso al trattamento.

Questa è l'unica tecnologia che consente di ridurre l'azoto senza doverlo ulteriormente gestire, ma i consumi energetici sono elevati. I costi elevati di investimento e di gestione rendono questi impianti molto onerosi e la loro scelta deve essere valutata in modo accurato e con un supporto tecnico qualificato. Inoltre, le efficienze complessive di rimozione dell'azoto non superano il 70% e la quota rimanente deve essere gestita tramite altri processi.

Per la rimozione biologica dell'azoto dai reflui di origine animale i processi di nitrodenitro convenzionali, ossia quelli utilizzati negli impianti di depurazione delle acque reflue civili, risultano molto costosi, sia per l'elevata quantità di energia elettrica richiesta per fornire l'ossigeno necessario per l'ossidazione dell'azoto ammoniacale, sia per la frequente necessità di aggiungere materiali carboniosi esterni nella fase di denitrificazione. Una valida alternativa ai sistemi biologici convenzionali è il sistema SBR (Sequencing Batch Reactor) che funziona a biomassa sospesa. In questa tipologia di processo il flusso di alimentazione e di scarico delle vasche è discontinuo, a differenza dei normali sistemi di depurazione biologica a fanghi attivi, e all'interno della stessa vasca vengono create le condizioni necessarie allo svolgimento delle reazioni biologiche. Il ciclo di lavoro prevede quattro fasi: alimentazione, reazione, sedimentazione e scarico. Durante la reazione si alternano fasi aerobiche ed anossiche per favorire sia l'attività dei batteri nitrificanti che di quelli denitrificanti. Gli SBR presentano solitamente dimensioni più contenute a parità di rese di depurazione, struttura e manutenzione più semplici e maggior flessibilità di gestione.

Il processo Sharon (Single Reactor High Activity Ammonia Removal Over Nitrite) è un esempio di processo di ossidazione arrestata a nitrito. In questo processo, un CSTR miscelato opera senza il riciclo del fango, con bassi tempi di ritenzione e a temperatura compresa tra 30 e 40 °C. Le condizioni di lavoro implicano che i batteri siano in grado di ossidare il nitrito a nitrato ma non possano crescere, e quindi l'ossidazione dell'ammonio si ferma a nitrito.

Il processo Anammox (Anaerobic Ammonium Oxidation) trasforma ioni ammonio in azoto molecolare tramite batteri Anammox che presentano bassi tassi di crescita e operano in assenza di ossigeno libero e a bassi potenziali di ossidoriduzione (redox). Il processo richiede la presenza di azoto nitroso che viene utilizzato dai batteri Anammox per ossidare l'azoto ammoniacale tramite nitrosazione. Rispetto al processo convenzionale di nitrificazione-denitrificazione il processo combinato Nitrosazione/Anammox consente di ridurre il fabbisogno di ossigeno, di ridurre la quantità di fanghi di supero e di escludere la

richiesta di carbonio esterno. Purtroppo, i tempi di avviamento sono lunghi e le condizioni ottimali non sono ancora completamente note. I processi di nitrosazione e Anammox possono essere condotti in impianti separati oppure combinati in un unico processo denominato Canon (Completely Autotrophic N-removal Over Nitrite) (Campos, et al., 2010).

Il vantaggio del processo nitro/denitro resta che questa è l'unica tecnologia che consente di ridurre l'azoto senza doverlo ulteriormente gestire ma i consumi energetici sono elevati. Però i costi elevati di investimento e di gestione rendono questi impianti molto onerosi e la loro scelta deve essere valutata in modo accurato e con un supporto tecnico qualificato. Inoltre, le efficienze complessive di rimozione dell'azoto non superano il 70% e la quota rimanente deve essere gestita tramite altri processi.

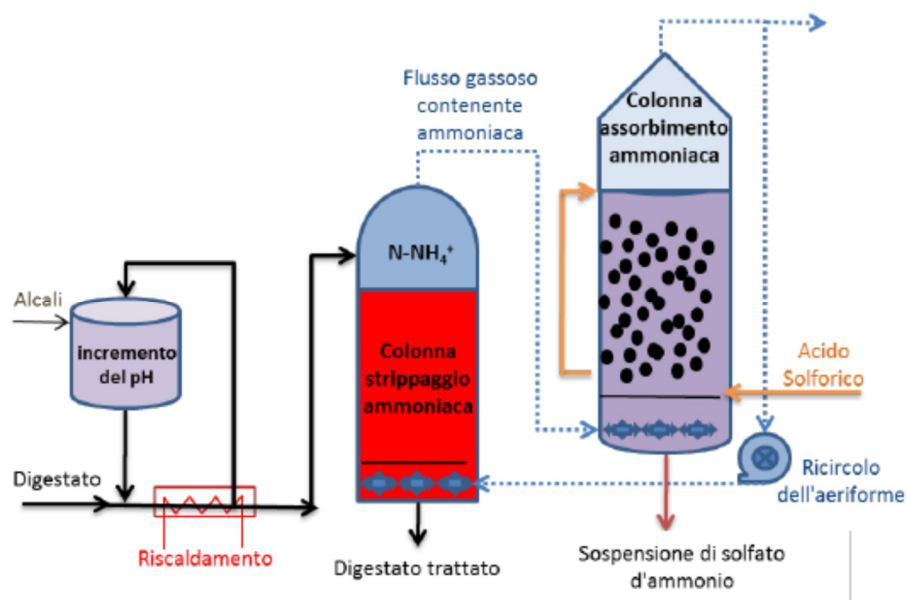
#### 1.7.4 Strippaggio ed Assorbimento Ammoniacale

Lo strippaggio dell'ammoniaca tramite flusso d'aria è una delle tecniche di rimozione e recupero dell'azoto. In questo processo l'aria viene soffiata attraverso il liquido e l'ammoniaca libera si trasferisce nella fase gassosa che viene catturata per assorbimento in una soluzione a valle. Si è constatato che la rimozione più rapida si verifica a temperatura, portata di gas e pH elevati (Lei et al., 2007). L'importanza di questi parametri può essere spiegata tenendo in considerazione le variazioni di equilibrio occasionate dalle variazioni di pH ed i cambiamenti di fase. Ossia il pH modifica il comportamento dell'ammoniaca durante le fasi di rimozione in quanto sposta l'equilibrio tra ammoniaca libera, forma volatile e sali di ammonio non volatili. La temperatura altera leggermente lo stesso equilibrio visto che il suo aumento causa l'aumento della frazione di ammoniaca libera. Inoltre, ha anche un effetto fisico in quanto aumenta la pressione di vapore saturo dell'ammoniaca libera aumentando così la forza motrice che consente la volatilizzazione della specie  $\text{NH}_3$ .

Lo strippaggio dell'ammoniaca viene solitamente abbinato alla digestione anaerobica degli effluenti zootecnici a causa dell'elevata concentrazione di ammoniaca presente nel digestato. L'ottimale rimozione dell'ammoniaca richiede l'aggiunta di alcali per aumentare il pH e calore per aumentare la temperatura e consentire la volatilizzazione dell'ammoniaca libera ( $\text{NH}_3$ ) (Bonmatí, & Flotats, 2003) (Figura 14). Quando lo strippaggio è abbinato alla digestione anaerobica, il biogas prodotto può fornire il calore residuo di cogenerazione necessario per lo strippaggio ad alta temperatura. Lo strippaggio dell'ammoniaca è già

ampiamente utilizzato su scala industriale, ai digestati dei fanghi da depurazione, dei percolati di discarica e delle acque reflue industriali. È stato anche testato con esito positivo in laboratorio per il trattamento dei liquami suini chiarificati e del digestato da liquami di bovine da latte, con la rimozione di oltre il 90% di ammoniaca (Bonmatí, & Flotats, 2003); (Laureni et. al, 2013); (Jiang, et al., 2014). Nel settore dell'allevamento zootecnico, lo stripping è stato applicato sia come pre sia come post-trattamento (Ukwuani & Tao, 2016) alla digestione anaerobica, ai liquami suinicoli, bovini e avicoli, con un ampio intervallo di efficienze di rimozione segnalate (Laureni et al., 2013).

Figura 14. Schema dell'impianto di stripping/assorbimento dell'ammoniaca.



Il processo viene condotto su colonne verticali dove la fase liquida ricca in ammoniaca viene introdotta nella parte superiore mentre l'aria viene insufflata in controcorrente dal basso. Per aumentare la superficie di contatto tra le due fasi le colonne vengono riempite con corpi di riempimento di materiale inerte. L'ammoniaca strippata viene assorbita in una seconda colonna, contenente soluzione di acido solforico in controcorrente ottenendo una soluzione di solfato di ammonio. Il sale viene successivamente essiccato ed utilizzato come fertilizzante (Törnwall et al., 2017).

Durante il processo di stripping il pH viene mantenuto tra 9 e 10 tramite l'aggiunta di una base. Per quanto riguarda le temperature di lavoro sono inferiori ai  $100^\circ C$  se viene

insufflata aria, mentre raggiunge temperature più elevate nel caso di strippaggio con vapore. Il consumo energetico è direttamente correlato all'efficienza del processo. In condizioni ottimali si può ottenere fino al 95% di rimozione dell'azoto ammoniacale con successivo recupero dell'ammoniaca mediante assorbimento in soluzione acida, con una quantità di acido di poco superiore a quella stechiometrica.

Lo strippaggio dell'ammoniaca è stato valutato da (Walker et al., 2011) utilizzando diverse conformazioni di impianti ed in tutte le prove è stato possibile ridurre la concentrazione di azoto totale nel digestato e conseguentemente alleviare la tossicità dell'ammoniaca. A 35 e 55 °C il tempo di rimozione arrivava a 600 h, mentre a 70 °C questo a circa 15-17 ore con una portata adeguata. Inoltre, regolando il pH mediante l'aggiunta di NaOH è stato possibile ridurre il tempo necessario a circa 3,9 ore a 70 °C.

Lyu et al., 2018 hanno studiato le prestazioni del trattamento ed il meccanismo di rimozione dell'azoto dal digestato impiegando flusso orizzontale. I risultati hanno chiaramente supportato il fatto che il rapporto di aerazione più elevato e la presenza di un ricircolo sono importanti per migliorare la rimozione.

Un altro approccio è quello utilizzato da (Provolo, et al., 2017), che impiega una tecnica per rimuovere l'azoto dai rifiuti organici digeriti basandosi su un basso rilascio di ammoniaca, che è favorito dalla miscelazione continua del digestato e dall'erogazione di un flusso d'aria continuo attraverso la superficie del liquido. L'aria carica di ammoniaca fuoriesce dal contenitore e viene raccolta e fatta gorgogliare in una soluzione. Impiegando questa tecnica si possono ottenere efficienze di rimozione dell'azoto ammoniacale rilevanti e paragonabili a quelle ottenibili in impianti più complessi. Le efficienze di rimozione aumentano con la temperatura e con l'incremento del pH iniziale. Alte efficienze di rimozione dell'ammonica possono essere ottenute con un pH vicino 8 e a temperatura ambiente, assicurando un adeguato tempo di ritenzione idraulica. Inoltre, considerando che questo trattamento può essere gestito come un processo batch, allora esso potrebbe essere facilmente integrato alle vasche di stoccaggio, specialmente a quelle coperte. Inoltre, il fabbisogno di energia elettrica per il funzionamento del processo è limitato (stimato in 3,8 kWh/m<sup>3</sup> di digestato).

Dorset Srl ha sviluppato lo strippaggio dell'ammoniaca senza flusso d'aria. Si tratta del sistema LGL (Liquid to Gas to Liquid) dove nella prima fase l'ammoniaca evapora dal digestato liquido e diventa gas, mentre nella seconda fase, l'ammoniaca è ricatturata dalla sua forma gassosa utilizzando acido solforico. I prodotti finali sono digestato liquido con

abbattimento massimo dell'ammoniaca dell'80% e solfato d'ammonio liquido concentrato. Attraverso questo sistema non ci sono emissioni di ammoniaca nell'ambiente; inoltre non essendoci flussi d'aria non sono presenti ventilatori e quindi non vi è consumo di elettricità, ma soltanto un asse di rotazione da 1 kW/h. A completamento del sistema vi sono pompe, sistema di controllo e due depositi, uno per l'acido solforico e l'altro per il digestato liquido. Il sistema è composto da dischi rotanti che si immergono parzialmente sia nel digestato liquido sia nella soluzione di acido solforico. I dischi rotanti fanno sì che l'ammoniaca proveniente dalla fase gassosa venga immediatamente assorbita dagli altri dischi con l'acido solforico. Il livello di ammoniaca e la sua velocità all'interno del sistema dipendono dal valore del pH e dalla temperatura del digestato.

Tra i vantaggi dello strippaggio rispetto alle varie tecniche di rimozione dell'azoto si possono citare la semplicità impiantistica ed il recupero dell'azoto come solfato di ammonio. Inoltre, l'abbinamento di questa tecnologia alla produzione di biogas consente di ottenere l'incremento della quantità di azoto presente nel liquame sotto forma di ammoniaca e l'elevata disponibilità di energia termica originaria dall'impianto stesso.

## 1.8 DIGESTIONE ANAEROBICA DI MATRICI AGROINDUSTRIALI

### 1.8.1 LIVELLO DI DIFFUSIONE ATTUALE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DA MATRICI AGROINDUSTRIALI IN ITALIA

Per la produzione di biogas vengono utilizzati substrati facilmente biodegradabili di varia natura, a partire dai fanghi di depurazione fino ad arrivare a matrici più eterogenee, quali la FORSU, e a scarti da agroindustria con caratteristiche anche molto specifiche. I più utilizzati finora sono i reflui zootecnici, spesso in codigestione con colture energetiche di mais e sorgo, previa blanda macinazione e prefermentazione, i sottoprodotti delle industrie agro-alimentari (vino, latte, olio) (Chen, et al., 2008).

In genere la scelta del substrato è data da diversi fattori, come la produttività specifica in termini di biogas, il costo della matrice, molto dipendente dal mercato, e dalla reperibilità della materia prima stessa, nonché la facilità della gestione del substrato (produzione di composti tossici, necessità di pretrattamento, ecc) e la non competitività con altre risorse primarie per l'uomo. Ogni substrato utilizzato attualmente ha caratteristiche peculiari e la

scelta in ambito di progettazione d'impianto dev'essere fatta tenendo conto delle potenzialità e delle possibili problematiche legate all'impiego di ogni matrice.

In particolare, è opportuno considerare che:

- I reflui zootecnici sono costituiti di materiale disomogeneo con contenuto variabile di azoto, fosforo e altri composti in base alla specie animale: ad esempio i liquami suini sono più rapidamente degradati rispetto a quelli bovini a causa della minor quantità di fibre vegetali presenti (Fabbri, et al., 2011);

- L'utilizzo di colture energetiche come mais e sorgo richiede una grande produzione interna di cereali e lo sfruttamento di grandi aree coltivabili. Ciò riporta in luce la discussione sull'utilizzo di spazi utili all'agricoltura per la produzione d'energia e sulla possibilità d'utilizzo dell'ingegneria genetica per la selezione di piante che offrano più frutto o più fusto per i due scopi distinti di alimentazione o produzione energetica (Leonhartsberger, et al., 2008; Amon, et al., 2007);

- I sottoprodotti di molte industrie del settore agro-alimentare sono stati individuati come adatti per essere utilizzati come substrato: in questo caso il processo è utile come pretrattamento per diminuire i prezzi di smaltimento, la massa e l'odore dei rifiuti. Anche in questo caso, come per i reflui zootecnici, abbiamo contenuti variabili di materiali inibenti dipendentemente dall'industria d'origine (Chen, et al., 2008);

- Substrati ricchi di frazione lignocellulosica sono considerati poco adatti alla digestione anaerobica per l'alto contenuto di materiale difficilmente biodegradabile. I fattori che concorrono a rendere questo substrato poco adatto sono la bassa umidità, il quantitativo di cellulosa/emicellulosa e l'associazione di queste con la lignina stessa, oltre al fatto che molte di questi materiali presentano sostanze potenzialmente tossiche per i microrganismi che le attaccano come i tannini (Nallathambi, 1997).

Prima di passare ad analizzare la strutturazione della diffusione del processo di digestione anaerobica nel nostro paese, è opportuno fare una piccola digressione considerando i prodotti di interesse all'interno delle matrici vegetali tipicamente recuperabili nel territorio, soprattutto in riferimento a dei componenti tipicamente presenti trasversalmente in tutti i tipi di matrice vegetale.

Le frazioni di substrato che presentano interesse per la conversione a biogas presenti all'interno delle matrici normalmente reperibili nel nostro territorio sono molteplici.



I materiali lignocellulosici presentano la parete cellulare vegetale; si tratta di una riserva naturale di carbonio organico, che prende parte al ciclo del carbonio, essendo costituita soprattutto da cellulosa e lignina, che compongono il 60 % della biomassa vegetale presente sulla terra.

Le cellule vegetali, a differenza di quelle animali, sono circondate da una parete solida composta principalmente di microfibrille di cellulosa immerse in una matrice amorfa altamente idratata (Fengel & Wegener, 1984). Detta parete serve a determinare la resistenza meccanica della struttura vegetale, a limitare la crescita cellulare oltre ad agire da barriera di diffusione per limitare le dimensioni delle macromolecole che possono penetrare all'interno delle cellule e in questo modo agisce come principale barriera contro i patogeni (Taiz, 2009).

Sempre nell'ambito delle matrici tipicamente reperibili nei substrati presenti nel territorio italiano e provenienti dall'agroindustria, la cellulosa riveste un ruolo primario. Essa è insolubile, chimicamente stabile e relativamente immune all'attacco chimico ed enzimatico. Possiede una gran forza di tensione assicurata dalla presenza di numerosi legami idrogeno intra e intermolecolari che la connettono anche ad emicellulose e lignina (Taiz, 2009). Analogamente, le emicellulose sono un gruppo omogeneo di polisaccaridi di parete che si legano in modo caratteristico alla superficie della cellulosa generando dei ponti tra varie fibrille legandole assieme o facendole scivolare le une sulle altre.

Queste catene interagendo le une con le altre impediscono che l'emicellulosa si organizzi in una fibrilla compatta, ma essendo d'altro canto più lunghe di una normale fibrilla di cellulosa fanno da ponte tra queste ultime determinando la rigidità della parete primaria in base alla loro percentuale sul totale della sostanza secca (Taiz, 2009).

Le emicellulose sono insolubili ma possono essere estratte dalla parete cellulare utilizzando basi o acidi forti che determinano l'idrolisi degli xilani (Hendriks & Zeeman, 2009).

Le pectine sono un altro gruppo omogeneo di polisaccaridi, come le emicellulose, ma si distinguono da queste perché possono essere estratte utilizzando acqua calda o chelanti del calcio.

La lignina, infine, è un complesso polimero organico altamente ramificato costituito da composti fenolici. La struttura secondaria della lignina non è conosciuta, poiché è difficile estrarla dalla parete delle piante dov'è legata covalentemente agli altri polisaccaridi e a causa del suo alto grado di variabilità di pianta in pianta essendo il suo processo di biosintesi di origine radicalica legato alla casualità. Una delle funzioni principali della lignina sta nel

sostegno meccanico, ma la durezza e la composizione aromatica la rendono anche indigeribile agli erbivori.

Ora va opportunamente messo in evidenza come tutti i componenti sopracitati siano in qualche modo legati alla possibilità di degradazione biologica. Ciò implica che, in un normale processo di digestione, tali frazioni siano di fatto quelle degradate con tempi di residenza più elevati, mentre tutte le famiglie di prodotti base carbonio a catena media o corta sono oggetto di conversione veloce. Ecco allora che diversi substrati di interesse, in particolare quelli liquidi o semiliquidi provenienti dall'industria alimentare (vino, olio, latte, carne) possono di fatto essere considerati preferibili in termini di ottimizzazione del processo. A fianco di queste categorie di prodotti non vanno ovviamente dimenticati i reflui da allevamento, sia dall'ambito ovino/suino/bovino che da quello avicolo. Mentre i primi risultano abbastanza ben bilanciati in termini di rapporti C/N e C/P (a parziale eccezione di quelli suini, caratterizzati da carichi di azoto notevolmente maggiori rispetto agli altri), la pollina risulta particolarmente sbilanciata, con contenuti di ammoniaca ed azoto organico estremamente più elevati rispetto alle altre matrici.

L'impiego di queste matrici, da sole o in forma di codigestione, è sostanzialmente più o meno omogeneamente presente a livello nazionale nel settore del biogas da agroindustria. Il quadro normativo, e più precisamente la sua evoluzione, hanno decisamente influito nell'articolazione di questo sviluppo.

Negli ultimi anni il settore del biogas in Italia ha infatti subito cambiamenti radicali, proprio a valle di evoluzioni normative importanti. Per capire meglio questi cambiamenti è possibile suddividere questo periodo in 2 parti: la prima che va dal 2008 alla fine del 2012 e la seconda che va dal 2013 al 2016. I primi quattro anni sono stati caratterizzati da una rapida crescita del numero di impianti a biogas costruiti principalmente grazie alla "tariffa omnicomprensiva" (tariffa tutto compreso) di 280 €/MWh, particolarmente vantaggiosa per gli imprenditori agricoli, pagata per l'energia rinnovabile immessa in rete. Il settore è cresciuto considerevolmente raggiungendo una consistenza di oltre un migliaio di impianti con una capacità installata di 900 MW (ISSAC Project report, 2016).

Da gennaio 2013 è cambiato il sistema di supporto per la produzione di biogas: il DM 07/06/2012 ha cambiato il modo di accedere al sistema e alle tariffe. Le principali modifiche sono state la limitazione della potenza elettrica installata annualmente, l'introduzione di un sistema di classificazione (registri), il pagamento di una commissione in base alla capacità installata degli impianti e delle materie prime utilizzate, l'allungamento da 15 a 20 anni della "tariffa omnicomprensiva", l'introduzione di una serie di bonus per il potenziamento

dell'energia termica e il recupero-riduzione del contenuto di azoto nel digestato prodotto dalle piante.

La definizione di questo nuovo sistema, considerato meno redditizio dal settore, ha spinto verso la costruzione di un gran numero di impianti entro la fine del 2012. La data del 31/12/2012 diventa una data importante tra il vecchio sistema di supporto e il nuovo schema. Al contrario, durante il quadriennio 2013-2016, il settore del biogas in Italia, soprattutto in ambito agroindustriale, ha rallentato il suo sviluppo.

Dall'ultimo (Rapporto Statistico GSE, 2017) sono 1555 gli impianti operativi in Italia con una capacità installata totale di 1345,6 MW e una capacità produttiva media di 1156 kW per ciascun impianto. Sulla base di questi numeri l'Italia conferma il suo rango privilegiato in ambito europeo: il nostro paese di fatto è secondo solo alla Germania e il terzo nel mondo dopo Germania e Cina.

Lo sviluppo del settore del biogas, sia nel primo quadriennio che nel secondo, è stato caratterizzato da una netta predominanza delle regioni settentrionali d'Italia (Tabella 4): in quattro regioni del nord Italia vi è il 73% della totalità degli impianti di biogas presenti in Italia. La regione più importante per il numero di impianti e la capacità installata è la Lombardia, con 498 impianti a biogas e 400,4 MW, seguita dal Veneto, con 233 impianti e 181,3 MW, Emilia-Romagna con 205 impianti a biogas e 180,8 MW ed infine il Piemonte, con 197 impianti e 164,3 MW di capacità installata. È importante sottolineare che i dati qui descritti rappresentano gli impianti di produzione di biogas alimentati con matrici provenienti da agricoltura, discariche, liquami e rifiuti solidi urbani.

Il numero di impianti a biogas alimentati con rifiuti solidi urbani è 46 (rapporto annuale 2014 del CIC, Consorzio Italiano Compostatori) e il numero di impianti a biogas alimentati con fanghi da trattamento acque reflue è 74 (rapporto annuale 2014 Terna). Gli impianti di biogas agricolo sono quindi 1255 in totale; considerando anche gli impianti di biogas da discarica che sono 180, gli impianti di biogas agricolo rappresentano l'80% del totale degli impianti di biogas in Italia.

Attualmente, sono presenti in Italia 180 impianti di biogas da discarica con una capacità installata totale di 225,43 MW e una capacità media di 1252 kW. Per quanto riguarda questa tipologia di impianti, il divieto di conferire il rifiuto umido nelle discariche (efficace dal 2005) ha portato a una costante diminuzione della produzione di biogas in questi siti. In futuro, quindi, è logico aspettarsi che la produzione di biogas in discarica diminuisca drasticamente, fino ad annullarsi quasi del tutto. Il destino della frazione organica dei RSU è quindi

l'impianto integrato di digestione anaerobica, seguito da una fase di post compostaggio, possibilmente utilizzando una fase di spremitura in testa.

*Tabella 4. Distribuzione degli impianti di biogas in Italia.*

Regione	Impianti	Potenza Installata (MW)	Potenza Media Installata (MW)
<b>Abruzzo</b>	16	14,9	0,93
<b>Basilicata</b>	11	7,0	0,64
<b>Calabria</b>	19	16,9	0,89
<b>Campania</b>	20	35,8	1,24
<b>Emilia Romagna</b>	205	180,8	0,88
<b>Friuli Venezia Giulia</b>	71	52,1	0,73
<b>Lazio</b>	41	57,7	1,41
<b>Liguria</b>	9	25,7	2,86
<b>Lombardia</b>	498	400,4	0,80
<b>Marche</b>	35	34,0	0,97
<b>Molise</b>	4	3,1	0,78
<b>Piemonte</b>	197	164,3	0,83
<b>Puglia</b>	32	30,6	0,96
<b>Sardegna</b>	24	29,1	1,21
<b>Sicilia</b>	14	28,6	2,04
<b>Toscana</b>	51	47,2	0,93
<b>Trentino</b>	35	16,1	0,46
<b>Umbria</b>	29	18,7	0,65
<b>Vale D'Aosta</b>	2	1,2	0,59
<b>Veneto</b>	233	181,3	0,78
<b>TOTALE</b>	1555	1345,6	1,16

Per quanto riguarda il numero e la capacità installata dell'impianto di biogas, considerando i dati sopra riportati, esiste un grande divario tra le regioni del nord e le regioni meridionali in Italia. La ragione principale che potrebbe spiegare questo evento è che solitamente gli impianti di biogas sono stati costruiti vicino a grandi allevamenti di animali e le aziende di dimensioni maggiori che si trovano nella parte settentrionale d'Italia. Comunque, anche la parte meridionale dell'Italia possiede un enorme potenziale, perché è ricca di altri tipi di biomasse come sottoprodotti dell'agricoltura o dell'agroindustria. Nei prossimi anni si prevede infatti uno sviluppo del settore del biogas anche nella parte meridionale dell'Italia.

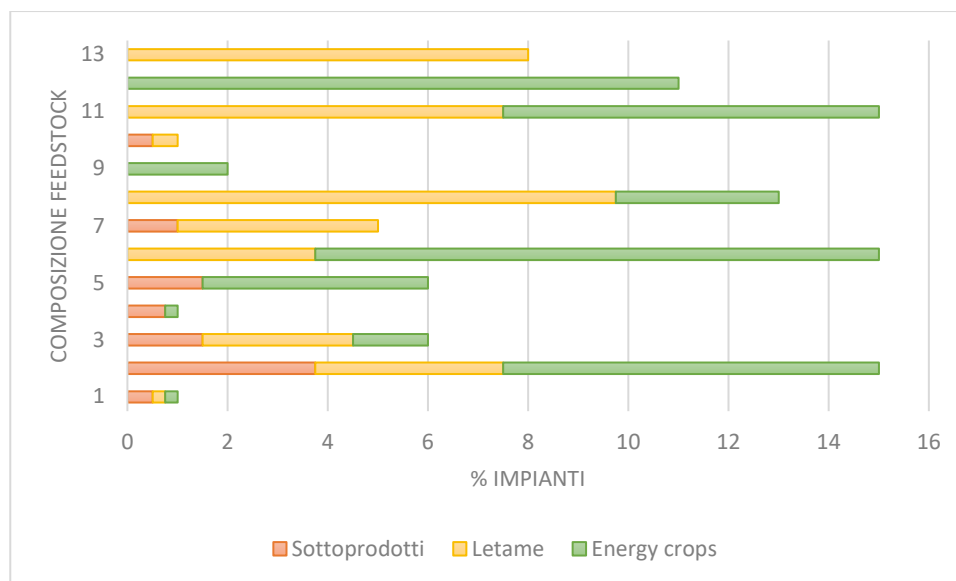
Un censimento effettuato dal Consorzio Italiano Biogas (CIB) ha raccolto informazioni attraverso questionari forniti ai produttori sulle categorie di prodotti utilizzati negli impianti in Italia. L'analisi è stata effettuata sul tipo di prodotti e sottoprodotti utilizzati come materia prima in percentuale e non sulla quantità in peso di quest'ultimi. Per semplificare la raccolta dei dati e rendere i risultati più comprensibili e intuitivi, la totalità dei possibili substrati per la digestione anaerobica sono stati suddivisi in 3 categorie principali:

- Coltura energetica (energy crops);
- Concimi;
- Sottoprodotti.

All'interno del questionario è stato chiesto ai produttori di biogas quali di questi prodotti sono stati utilizzati nell'impianto e le percentuali. I risultati a livello nazionale (Figura 15) dimostrano che gli impianti di biogas che utilizzano solo colture energetiche rappresentano solo l'11% del totale.

Molti impianti di biogas in Italia sono alimentati da una miscela di 50% di letame e 50% di colture energetiche, rappresentando il 15% del totale. La codigestione del 50% di colture energetiche con il 25% di sottoprodotti e il 25% di letame rappresenta analogamente il 15% del totale. La stessa percentuale (15%) è rappresentata dalla codigestione del 75% delle colture energetiche e del 25% del letame. Una percentuale importante degli impianti è alimentata con una miscela costituita da 75% di letame e 25% di energy crops, coprendo una percentuale sul totale del 13%. Come è possibile vedere in Figura 15 gli impianti alimentati solo con letame rappresentano l'8%, mentre quelli alimentati con una miscela del 50% di letame, il 25% di colture energetiche e il 25% di sottoprodotti rappresentano il 6% e così via.

Figura 15. Feedstock utilizzati negli impianti a biogas in Italia in percentuale.



In Lombardia viene utilizzato prevalentemente letame come componente principale. Il motivo è legato al fatto che in questa Regione sono presenti molti allevamenti di animali di grande taglia, e normalmente sono stati costruiti impianti di biogas nelle vicinanze. Gli impianti di biogas che utilizzano il 100% di letame rappresentano il 9% del numero totale di impianti nella regione; il 15,8% è alimentato da una miscela 50/50 di letame e colture energetiche, il 15% da una miscela 75/25 di letame e colture energetiche, il 13% da una miscela 75/25 di colture energetiche e letame. Infine, il 18% è alimentato da una miscela formata da 50% di colture energetiche, 25% letame e 25% sottoprodotti.

Invece nella regione Veneto vi è un maggiore utilizzo di colture energetiche rispetto al resto d'Italia. Il 15% degli impianti di biogas utilizza il 100% di energy crops in alimentazione, il 34% utilizza una miscela 75/25 di colture energetiche e letame. Il 21% utilizza una miscela 50/50 di letame e colture energetiche.

Anche in Piemonte le colture energetiche rappresentano una parte importante delle materie prime utilizzate per gli impianti di biogas. Il 25% degli impianti di biogas utilizza il 100% delle colture energetiche e il 43% utilizza una miscela 50/50 di letame e colture energetiche, il 13% utilizza una miscela 75/25 di letame e colture energetiche.

In Toscana viene registrato un maggiore utilizzo di prodotti come materia prima per impianti di biogas insieme a colture energetiche. Il 23% della materia prima totale è

rappresentato da una miscela 25/75 di sottoprodotti e colture energetiche; il 23% è rappresentato da una miscela di 50% di colture energetiche, 25% di letame e 25% di sottoprodotti. Il 15% è rappresentato da una miscela 50/50 di letame e colture energetiche.

In Friuli quasi il 40% degli impianti viene alimentato con energy crops pure, mentre 30% circa è alimentato da miscele di letame ed energy crops, suddivise al 50% tra miscele 50/50 e 25/75.

### 1.8.2 LIVELLO DI DIFFUSIONE ATTUALE DELLA DIGESTIONE ANAEROBICA DA MATRICI AGROINDUSTRIALI IN EUROPA

Per quanto attiene al quadro Europeo, alla fine del 2014, l'Europa aveva raggiunto un totale di 17240 impianti di biogas con una capacità installata totale di 8287 MW. La capacità installata media dipende dal tipo di impianti a biogas; le capacità vanno da 0,23 MW per gli impianti di biogas dei fanghi di depurazione a 0,67 MW per gli impianti di biogas a discarica. Gli impianti agricoli hanno una capacità installata media di 0,48 MW.

Le principali materie prime utilizzate in Europa per la biometanazione sono le biomasse agricole che consistono in flussi di rifiuti agricoli, letame e colture energetiche. Gli impianti alimentati dall'agroindustria rappresentano il 68% del totale in Europa (Figura 16). Escludendo l'Italia e la Germania, la percentuale delle materie prime utilizzate varia molto: 45% agricolo, 23% discarica, 23% depurazione 9% rifiuti organici e rifiuti industriali (Figura 17).

*Figura 16. Ripartizione della tipologia di alimentazione per la biometanazione in Europa.*

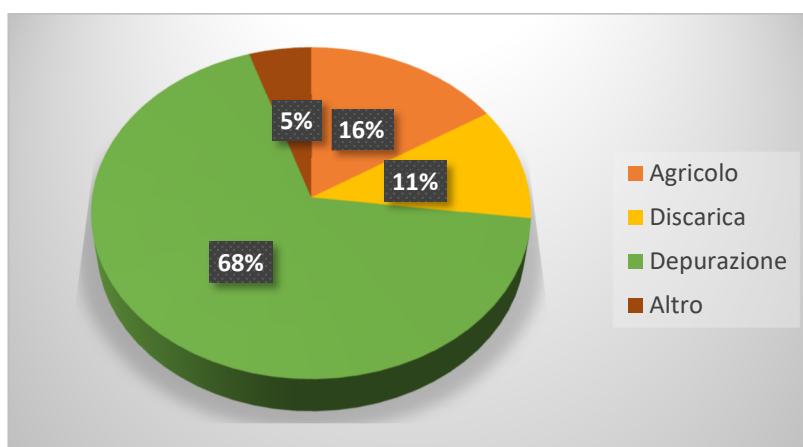
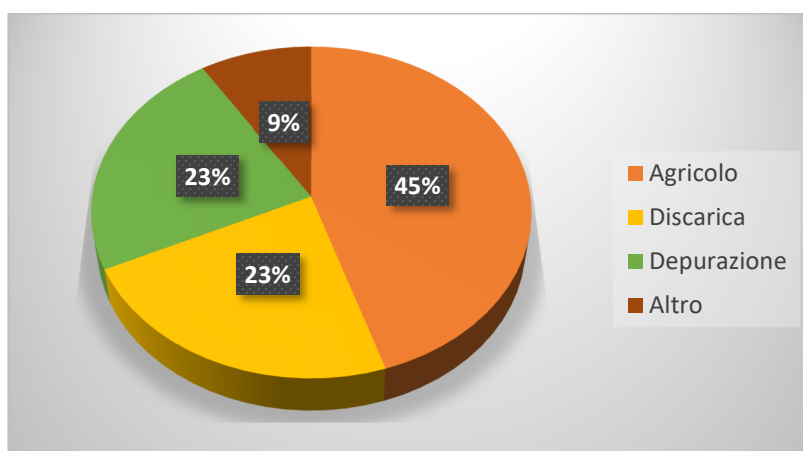


Figura 17. Ripartizione della tipologia di alimentazione per la biometanazione in Europa escludendo i contributi di Italia e Germania.



La percentuale dimostra che gli impianti costruiti all'interno delle aziende agricole rimangono il tipo dominante di impianto di biogas. In Ungheria, Francia e Polonia, il biogas prodotto in impianti agricoli deriva principalmente da letame, mentre la Lettonia e la Germania si basano principalmente su colture energetiche. Alla fine del 2014, sono stati censiti 11.670 impianti agricoli con 5.546 MW di potenza installata.

Vi sono grandi differenze tra i diversi paesi per quanto riguarda l'uso delle materie prime. Ciò dipende dalla scelta politica nazionale e dalle diverse caratteristiche di ciascun paese. Regno Unito, Svezia, Svizzera e Irlanda restano i primi a utilizzare i fanghi di depurazione per la produzione di biogas. Nel Regno Unito il 75% dei 24 - 34 milioni di tonnellate di fanghi di acque reflue prodotte ogni anno viene trasformato attraverso la digestione anaerobica e questa cifra è in aumento man mano che i processi di trattamento esistenti sono massimizzati e in espansione.

Lo scarto alimentare è una materia prima fondamentale nel mercato della digestione anaerobica nel Regno Unito, seconda solo alle materie prime liquide, con circa 1,6 milioni di tonnellate di rifiuti alimentari riciclati dal settore.

La Svezia elabora circa 6 milioni di tonnellate di fanghi di depurazione in 139 stabilimenti. Su scala europea, ci sono 2.861 di tali impianti con una capacità installata complessiva di 663 MW.



Le industrie alimentari e delle bevande si stanno trasformando in una fonte importante e affidabile di materie prime per il biogas. Nel 2014 ci sono stati 827 impianti di biogas che sono alimentati a rifiuti agroindustriali e rifiuti organici. Austria, Belgio, Francia e Regno Unito possono essere considerati leader in questo settore, con una quota del 45%. Questo settore, tuttavia, contribuisce finora solo a 285 MW della potenza complessiva installata in tutto il settore.

Per quanto riguarda l'uso dei residui di discarica, è previsto un costante calo dell'utilizzo, ovviamente legato all'applicazione delle nuove direttive che prevedono di non indirizzare il materiale organico nelle discariche.

La Germania risulta il più importante produttore di biogas europeo, con 9035 impianti di biogas e una capacità installata di 3859 MW. In questo paese, nel 2015 il 52% delle materie prime utilizzate per gli impianti di biogas consistono in colture energetiche e il 43% in liquami e letame e il 5% sono rifiuti e residui.

Nel 2014, in Austria risultano installati 289 impianti di biogas con una capacità complessiva di 80,5 MW. La maggior parte di questi impianti utilizza colture energetiche (circa il 60%), per lo più insilati di mais, e letame. A causa dell'incremento inaspettato dei prezzi del grano, alcuni operatori di impianti, aziende e scienziati hanno iniziato a cercare materie prime alternative non direttamente collegate ai prezzi dei cereali. Nella strategia austriaca per i rifiuti organici è stato segnalato che 1,4 milioni di tonnellate/anno di rifiuti organici sono già trattati nel compostaggio e nella digestione anaerobica. Attualmente circa 1,35 milioni di ettari di seminativi vengono utilizzati per la produzione agricola e 570.000 ettari sono utilizzati come prati (taglio multiplo) in Austria (Statistics Austria 2014). Oltre a utilizzare la paglia dei cereali per il processo di produzione di biogas, la coltivazione di colture intercalari per la produzione di energia è lentamente ma in costante aumento. Per quanto riguarda le possibilità di cui sopra, ARGE, l'associazione di compost e biogas, ha stimato un potenziale futuro per la produzione di biogas di 23,7 PJ.

Nel 2015 nel Regno Unito sono stati censiti 813 impianti di biogas; di questi 449 sono legati alle discariche, 129 all'agricoltura, 150 al trattamento delle acque reflue e 92 a rifiuti organici. L'insilato di mais e di erba sono le colture più dominanti utilizzate dall'industria. Nel frattempo, lo spreco alimentare totale è stimato a 15 Mtpa dal piano di gestione delle risorse e dei rifiuti (WRAP), i rifiuti agricoli come concimi e fanghi rimangono largamente sottoutilizzati dal settore delle AD del Regno Unito; di una potenziale risorsa di circa 90 Mtpa

solo circa 1 Mtpa è usato in AD. L'uso di substrati coltivati dall'industria AD nel Regno Unito è aumentato in modo significativo negli ultimi anni, con una domanda totale di raccolto raddoppiata da 0,9 Mtpa a 1,8 Mtpa tra ottobre 2014 e ottobre 2015. Nonostante questa rapida crescita, la domanda attuale equivale a circa l'1,5% del totale dei terreni arabili britannici, il che indica che nella sua attuale scala di sviluppo il settore avrà probabilmente un impatto molto limitato sui mercati alimentari esistenti.

In Francia, circa il 3% delle colture energetiche dedicate sono utilizzate per la produzione di biogas. La legge francese sulla transizione energetica (LTECV) regola e riduce ulteriormente il loro utilizzo negli impianti di biogas, sostenendo nel contempo l'uso di sottoprodotti agricoli, colture intermedie / di cattura a fini energetici. L'obiettivo della Francia è accelerare lo sviluppo del biogas con un bando nazionale per proposte (termine ultimo il 2017) per il completamento di 1.500 nuovi impianti di biogas (oggi sono in funzione 623 unità). Nell'analisi condotta nell'ambito del progetto europeo "Green Gas Grid", è stato rilevato che il 60% della produzione francese di biogas proveniva dalle discariche nel 2013. I fanghi di depurazione sono stati la seconda fonte di produzione, pari a ca. 15% del biogas prodotto. Secondo il rapporto IEA Bioenergy (IEA 2015), la visione dell'Agenzia francese per la gestione dell'ambiente e dell'energia è di produrre 70 TWh di biogas all'anno entro il 2030 e di costruire 600 impianti di biogas ogni anno. Il 50% del biogas prodotto verrà iniettato nella rete, il 30% verrà utilizzato per generare elettricità e il restante 20% verrà utilizzato per produrre calore. Nel 2050, l'obiettivo è di produrre 100 TWh (IEA 2015).

La politica italiana riguardante il biogas e portata avanti dal CIB prevede logiche ben precise circa la potenzialità residua a tutt'oggi prevedibile. In particolare, fin dall'inizio, il Consorzio Italiano Biogas ha elaborato un piano di sviluppo che consentirà di raggiungere un obiettivo significativo della produzione di biogas da matrici agricole, pur continuando a produrre alimenti di alta qualità.

Alla base di questo piano c'è il concetto di "biogasdoneright", che consiste nell'idea che l'applicazione della digestione anaerobica in azienda possa permettere non solo di produrre verdure per il digestore continuando a produrre foraggio per la stalla o il cibo e foraggi per il mercato, ma attraverso i principi di "biogasdoneright" l'intero sistema di coltivazione può essere modificato coprendo il suolo di verdure tutto l'anno, diversificando le rotazioni delle colture, riducendo il consumo di fertilizzanti chimici attraverso l'uso del digestato, migliorando la fertilità del suolo, usando energia rinnovabile per alimentare le macchine e seccare il foraggio.

Ma i presupposti per la realizzazione di questo nuovo modo di produrre biogas consistono nella capacità del "biogasdoneright" di permettere agli agricoltori di un impianto di biogas di produrre di più dalla loro terra mentre inquinano di meno. In particolare, la base del principio di "alta efficienza nell'uso del suolo", oltre all'uso di pratiche agricole virtuose, è un uso crescente di:

- a. colture di copertura
- b. letame
- c. altri sottoprodotti agricoli o industriali.

Così il settore agricolo italiano produrrà 8 miliardi di metri cubi di biometano senza sottrarre terreno alla produzione alimentare, evitando così qualsiasi effetto del cambiamento indiretto della destinazione dei terreni e aumentando la capacità dell'entità agricola di continuare a produrre cibo di qualità in modo competitivo e sostenibile.

La caratteristica della cosiddetta bioenergia di prima generazione è di fare pieno uso delle monoculture: grani grossolani nel caso dell'etanolo, colture oleaginose nel caso del biodiesel.

Nella fase iniziale dello sviluppo del mercato italiano del biogas, è stata principalmente utilizzata la monocultura di mais utilizzata per l'insilaggio. Ma dal momento che molto spesso questo ha portato ad un deficit nel grado di fornitura di biomassa utilizzata per il fienile o i cereali normalmente destinati al mercato, vi era la necessità di ridurre gradualmente l'uso di monoculture per la produzione di biogas.

L'Italia ha circa 12,4 milioni di ettari di superficie agricola utilizzabile (SAU), superficie in costante declino a causa dell'urbanizzazione negli ultimi decenni ad un ritmo di quasi 40 ettari al giorno. Nelle nostre ipotesi il CIB ha stimato che un'area di circa 400.000 ettari sarà destinata gradualmente alla produzione esclusiva per i digestori, che rappresentano circa il 3,0% della SAU italiana, una superficie realistica e certamente inferiore al potenziale tecnico ed economico.

A sostegno della dichiarazione, in passato la superficie destinata a "mettere da parte" in Italia ammontava a circa 200.000 ha. Nello stesso periodo la riforma europea del settore dello zucchero ha infatti portato alla chiusura di molti zuccherifici rilasciando un'importante superficie agricola totale; da circa 250.000 ettari di barbabietola da zucchero prima del 2005-06 a circa 50-60.000 ettari negli ultimi anni (ISTAT 2014-2015). La Tabella 5 mostra la

produzione prevista di biometano distribuito tra le principali categorie di biomassa utilizzabile per la sua produzione.

*Tabella 5. Potenziale di biometanazione al 2030 previste dal CIB.*

	2030	
	Gm <sup>3</sup> /anno	%
<b>Potenziale di biometanazione</b>	8,0	8,0
<b>CH<sub>4</sub> da colture primarie</b>	2,688	34
<b>CH<sub>4</sub> da biomasse integrative</b>	5,312	66
• <b>Da colture integrative</b>	2,656	33
• <b>Da biomasse residuali</b>	2,656	33

È importante ricordare che tutto ciò è possibile, realizzabile e sostenibile nel tempo grazie alle peculiarità del processo di digestione anaerobica, una tecnologia di conversione dell'energia caratterizzata da una versatilità unica di applicazione non solo per le dimensioni dell'impianto, ma anche per l'utilizzabile biomassa.

La biomassa residua, generata dai rifiuti agricoli (specialmente letame) e dall'attività della lavorazione primaria dei prodotti agricoli (industria delle verdure in scatola, industrie lattiero-casearie e della carne) è una parte importante della "biomassa di integrazione".

Per quanto riguarda il letame le specie considerate sono bovini e bufali, maiali e pollame.

Complessivamente, i risultati previsti sono una produzione totale di circa 129 milioni di tonnellate di letame. È una quantità importante distribuita su tutto il territorio nazionale; anche il sud del paese ha infatti concentrazioni significative di letame. Non sorprende che la co-digestione del letame animale e di altre biomasse sia la pratica più diffusa, come per il censimento degli impianti di biogas sopra descritto, che descrive la situazione nazionale.

L'agricoltura produce una grande quantità di biomassa di rifiuti potenzialmente destinati all'uso di energia, che consiste in tutte le parti di piante che non rappresentano il prodotto

principale destinato all'alimentazione umana o animale. In pratica questi sono steli e foglie, pannocchie, ecc. Anche in questo caso si tratta di flussi di grandi dimensioni. si stima che in totale circa 15 milioni di tonnellate di residui di colture erbacee, di cui 10 milioni di tonnellate di paglia e 5 altri steli (steli, foglie di stelo).

Di questo importo totale è stimato un flusso aggiuntivo destinato agli impianti di biogas (oltre alle quantità già contenute nel letame) del 20% in presenza di un digestore (circa 3 milioni di tonnellate, pari al 30% della porzione formata da paglia e stocchi), dovuto principalmente all'aumento dell'uso di materiale da lettiera sulle mandrie (aumento del benessere degli animali grazie ai rifiuti più asciutti e puliti, passaggio dalle caratteristiche abitative senza lettiera a quelli con, ad esempio, per le galline ovaiole) e contribuendo così a ridurre l'uso di altri tipi di lettiera o l'assenza di lettiera in tutte le fattorie.

Per quanto riguarda i sottoprodotti agroindustriali, i sono stati presi in esame i settori produttivi che generano regolarmente residui organici di buona qualità con quantità significative; in particolare, sono state prese in considerazione le industrie della produzione e della lavorazione delle uve, delle olive, degli agrumi e delle industrie del pomodoro per la macellazione della lavorazione della carne e del latte. Una volta stimata la quantità totale dei sottoprodotti agroindustriali più significativi, si è ipotizzato che la percentuale utilizzata nella digestione anaerobica andasse dal 30% (acque reflue) al 70%; tuttavia, nel 2030 si ritiene auspicabile una percentuale di recupero prossima al 100%.

Tuttavia, sembra difficile stimare attendibilmente la quota assegnabile a tale utilizzo e pertanto è stata optata per una quota non elevata, pari al 10%.

Sulla base delle stime, il contributo totale al 2030 della "biomassa residua" ammonta a poco meno di 3 miliardi di Nm<sup>3</sup>/anno. Il letame, date le grandi quantità totali prodotte, gioca sicuramente un ruolo chiave, ma come detto sopra, anche la biomassa residua avrà un ruolo cruciale in futuro negli impianti di biogas/biometano.

## 1.9 SUBSTRATI AGROINDUSTRIALI IMPIEGATI

### 1.9.1 POLLINA

A livello globale, gli animali da allevamento producono giornalmente circa 20 milioni di tonnellate di letame come sostanza secca e 10 milioni di tonnellate come materia organica. La digestione anaerobica è una tecnica molto diffusa che impiega tali substrati come materia prima per la produzione di biogas (Chávez-Fuentes et al., 2017).

La conversione anaerobica di pollina (CM) in biogas è diventata sempre più interessante nelle ultime decadi, in quanto rappresenta un'ottima alternativa per minimizzare l'accumulo di rifiuti e recuperare bioenergia (Nie, et al., 2015); (Wang et al., 2018).

La pollina fa parte dell'insieme dei flussi residuali provenienti dagli allevamenti avicoli (Progetto RiducaReflui, 2014). Con il termine deiezioni avicole si comprendono due categorie di effluenti: la pollina di ovaiole e la lettiera di avicoli da carne e la lettiera prodotta dalle galline allevate a terra e nei sistemi ad aviario. Riguardo la pollina pura, va precisato che si tratta sostanzialmente delle deiezioni pure prodotte dalle galline ovaiole allevate in gabbia. Il sistema di stabulazione attualmente più diffuso è quello che prevede file di gabbie sovrapposte a più piani. Sotto ad ogni piano di gabbie è presente un nastro trasportatore per la raccolta e l'allontanamento della pollina. I nastri possono essere ventilati per una rapida disidratazione delle deiezioni, che permette di ridurre le fermentazioni e le emissioni di ammoniaca all'interno del ricovero, migliorando così la qualità dell'aria e il benessere degli animali. Appena escreta infatti la pollina si configura come un materiale non palabile, con un tenore in umidità del 70-80% mentre i nastri ventilati riescono a portare l'umidità a valori del 40-50%. In uscita dal ricovero può essere presente inoltre un tunnel di essiccazione in cui grazie al flusso di aria calda estratta dal ricovero le deiezioni vengono portate a valori di umidità inferiori al 30-40%.

Per quanto riguarda invece la lettiera avicola, essa risulta costituita dalle deiezioni prodotte dagli allevamenti di avicoli da carne (polli e tacchini) mista al materiale di lettiera, che può essere paglia, trucioli, segatura, lolla. Gli avicoli da carne vengono allevati a terra, all'interno di ricoveri chiusi a ventilazione forzata. Prima dell'inizio del ciclo di allevamento, sul pavimento del ricovero viene distribuito uno strato di materiale di lettiera. Il ciclo di allevamento dura circa 60 giorni per il pollo da carne e dai 100 ai 145 giorni circa per il tacchino (a seconda che sia leggero o pesante, maschio o femmina). Al termine, gli animali vengono allontanati e la lettiera, frammista alle deiezioni che si sono accumulate, viene

rimossa e depositata in concimaia in attesa della distribuzione agronomica o di altra destinazione (compostaggio, produzione di fertilizzanti, combustione).

In Tabella 6 vengono riportate le principali caratteristiche delle deiezioni avicole e degli altri effluenti zootecnici a confronto:

*Tabella 6. Caratteristiche chimico fisiche della pollina e lettiere confrontate con altri substrati (Riducareflui, 2014).*

Substrato	ST	SV	Ceneri	N totale		N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	%TQ	%ST	%ST	%TQ	%ST	%TQ	%ST
Liquame suino <sup>1</sup>	4,18	76,30	23,70	0,33	7,83	0,19	4,55
Liquame bovino <sup>2</sup>	5,98	75,85	24,15	0,33	5,46	0,15	2,57
	20,55	83,88	16,12	0,62	3,08	0,11	0,55
Pollina di ovaiole <sup>3</sup>	73,00	69,00	31,00	-	-	0,22	0,30
Pollina di ovaiole <sup>4</sup>	55,77	40,19	59,81	2,76	5,13	0,44	0,79
Lettiera di tacchini <sup>3</sup>	53,60	81,00	19,00	-	-	0,53	0,98
Lettiera di tacchini <sup>4</sup>	52,55	58,37	41,63	3,10	5,89	0,79	1,51
Lettiera di polli <sup>3</sup>	65,90	82,80	17,20	-	-	0,50	0,76
Lettiera di polli <sup>4</sup>	68,76	50,72	49,28	3,11	4,47	0,45	0,66

Legenda: <sup>1</sup> Silver, 2013; <sup>2</sup> Fertibio, 2011; <sup>3</sup> Fabbri e Piccinini, 2013; <sup>4</sup> TeSAF, 2011.

Le caratteristiche degli effluenti avicoli sono variabili e dipendono dalla specie, dalla categoria allevata (uova o carne), dalla tipologia di stabulazione e dall'alimentazione. Si possono tuttavia individuare degli elementi comuni che li differenziano dagli effluenti delle altre specie zootecniche. In particolare:

a) Sostanza secca: Le deiezioni avicole sono caratterizzate da un tenore in sostanza secca molto elevato se confrontato con le altre tipologie di effluenti. Questo riguarda anche la pollina di ovaiole allevate in gabbia, in particolare quella estratta dai ricoveri dotati di sistemi allontanamento e rapida disidratazione quali nastri ventilati o tunnel. Tali sistemi sono oggi molto diffusi in quanto tra le migliori tecniche disponibili ai sensi della

Direttiva IPPC (2010/75/UE), normativa a cui sono soggetti gli allevamenti con più di 40.000 posti pollame;

b) Ceneri: Altro elemento caratteristico delle deiezioni avicole è l'alto contenuto in ceneri, in particolare per la pollina di ovaiole. Questo è dovuto all'alimentazione ricca in carbonato di calcio, necessario per la produzione del guscio dell'uovo;

c) Azoto: In termini di % sulla sostanza secca il tenore in azoto delle deiezioni avicole non si discosta da quello degli effluenti bovini e suini. Le differenze si notano quando si guarda il valore in % sul tal quale, dove, per effetto dell'elevato tenore in sostanza secca, polline e lettiere mostrano tenori in azoto dieci volte superiore a quello degli altri reflui zootecnici. L'azoto nelle deiezioni avicole è principalmente sotto forma di acido urico, molecola inorganica facilmente degradabile ad ammoniacca.

Per quanto attiene alla resa di conversione a biogas, la Tabella 7 riporta caratteristiche e resa media in biogas delle principali tipologie di effluenti e del silomais a confronto. I dati in corsivo sono stati ricavati a partire dagli originali (Riducareflui, 2014).

*Tabella 7. Rese a biogas a confronto tra i vari tipi di matrici (Riducareflui, 2014).*

Substrato	ST	SV		Biogas		Metano		
	%TQ	%ST	%TQ	m <sup>3</sup> /tST	m <sup>3</sup> /tSV	%biogas	m <sup>3</sup> /tTQ	m <sup>3</sup> /tSV
Liquame bovine da latte <sup>1</sup>	10,5	83	8,7	325	269,8	65	18	175,3
Liquame bovine da carne <sup>1</sup>	12	80	9,6	280	224,0	65	17	145,6
Liquame suino <sup>1</sup>	2,5	85	2,1	450	382,5	67	6	256,3
Letame fresco <sup>1</sup>	23	78	17,9	290	226,2	63	33	142,5
Letame maturo <sup>1</sup>	45	60	27,0	240	144,0	62	40	89,3
Lettiera avicola <sup>1</sup>	60	68	40,8	350	238,0	65	93	154,7
Lettiera avicola <sup>2</sup>	64	80,9	51,8	580,8	469,9	60	145,0	280,3
Pollina <sup>2</sup>	37,9	60,9	23,1	843,0	513,4	61	71,5	315,7
Silomais <sup>1</sup>	35	95	33,3	640	608,0	52	111	316,2
Silomais standard <sup>2</sup>	33	96	-	-	-	-	-	350

Legenda: <sup>1</sup> Navarotto, 2009; <sup>2</sup> Piccinini, 2014.

Le deiezioni avicole presentano una resa in biogas interessante. Stando ai dati riportati in Tabella 7, la resa metanigena della pollina corrisponde al 90% di quella del silomais



standard, mentre quella della lettiera varia dal 40 all'80%. Per silomais standard si intende silomais al 33% di solidi totali, ceneri al 4% dei solidi totali e potenziale metanigeno di 350  $\text{m}^3_{\text{metano}}/\text{tSV}$ . Al tempo stesso, queste matrici comportano alcune criticità, quali:

a) Sostanza secca: L'elevato tenore in sostanza secca che caratterizza le deiezioni avicole fa sì che non possano essere impiegate in digestione anaerobica da sole, ma opportunamente diluite con acqua o miscelate ad altre matrici per portare la sostanza secca a valori inferiori al 12% circa: questo è il valore limite per il corretto funzionamento dei digestori a "umido", la tipologia di impianto che si è diffusa in modo pressoché esclusivo nel settore agro-zootecnico;

b) Azoto: La diluizione con acqua o la miscelazione ad altre matrici si rende necessaria anche per diluire il tenore in azoto. Le deiezioni avicole sono infatti caratterizzate da un elevato tenore in azoto facilmente degradabile ad ammoniacale. In soluzione acquosa l'ammoniacale si dissocia e raggiunge un equilibrio dinamico tra la forma neutra (ammoniacale libera,  $\text{NH}_3$ ) e la forma ionizzata ( $\text{NH}_4^+$ ). L'ammoniacale libera rappresenta un parametro da tenere sotto stretto controllo per garantire il corretto funzionamento del processo fermentativo, in quanto a concentrazioni superiori a 80-100 mg/L risultano inibenti per i batteri metanigeni;

c) Ceneri: Gli elevati quantitativi di ceneri apportati con le deiezioni avicole possono facilmente sedimentare e ridurre, col tempo, il volume utile del digestore. E' pertanto necessario prevedere un pretrattamento per la rimozione della frazione sedimentabile o sistemi di spurgo del fondo del digestore;

d) Materiale di lettiera. Qualora si decida di avviare a digestione anaerobica la lettiera di avicoli da carne va prestata attenzione al materiale impiegato per la lettiera degli animali. Vanno in questo senso esclusi materiali lignei quali la segatura e il truciolo: la lignina infatti è un materiale recalcitrante alla degradazione microbica, quindi non utile alla produzione di biogas, a meno di pretrattamenti volti a degradare le fibre rendendo disponibile il contenuto cellulare ai batteri (trattamenti enzimatici, termici o fisici). Inoltre, la segatura tende a sedimentare sul fondo del digestore, riducendone a lungo andare il volume utile, richiedendo pertanto periodiche operazioni di pulizia.

In definitiva, quindi, le deiezioni avicole sono caratterizzate da un buon potenziale metanigeno che le rende interessanti ai fini dell'impiego in digestione anaerobica per la produzione di biogas. La scelta di destinare le deiezioni avicole alla digestione anaerobica comporta tuttavia la necessità di rivedere la gestione complessiva dell'azienda: dalla scelta

del materiale di lettiera per gli animali (nel caso degli avicoli da carne), a quella di raccolta e allontanamento delle deiezioni dal ricovero (nel caso della pollina di ovaiole in gabbia, sono necessari sistemi di rimozione frequente delle deiezioni dal ricovero, per conservarne al massimo il potere metanigeno). Nel caso di un impianto aziendale, vanno poi ripensate le modalità di gestione dell'effluente in azienda e in campo, in quanto la digestione anaerobica restituisce un materiale non palabile, che necessita di sistemi di stoccaggio e di trasporto/distribuzione diversi da quelli con cui sono normalmente attrezzati gli allevamenti avicoli. Inoltre, va valutata la disponibilità di altre biomasse a basso costo che possono essere impiegate nell'impianto a biogas, dato che le deiezioni avicole, diversamente dagli effluenti bovini e suini, solitamente non vengono avviate a digestione da sole, ma in miscela con altre matrici, per diluire il tenore sia di sostanza secca che di azoto. Questi aspetti, unitamente alla necessità di pretrattamenti delle deiezioni al fine di rimuovere i sedimentabili e di un'attenta gestione della miscela e dei parametri di processo per evitare sovradosaggi di azoto rendono più adatto l'impiego delle deiezioni avicole in impianti di tipo consortile o extra-aziendale. In questo contesto, l'elevato tenore in sostanza secca può rappresentare un vantaggio perché agevola le operazioni di trasporto del materiale dall'allevamento al centro di trattamento. Analogamente, l'elevato tenore in azoto e carbonati (in particolare della pollina di ovaiole) se da un lato richiede un controllo attento dei quantitativi introdotti, dall'altro conferisce alle deiezioni avicole una buona capacità tampone, che risulta utile per integrare diete monosubstrato a base di colture energetiche.

L'utilizzo di questa tipologia di substrato in digestione anaerobica deve essere quindi attentamente valutato a causa dell'elevato contenuto di azoto e delle elevate quantità di sedimenti nel digestore a causa del carbonato di calcio. Al fine di tenere sotto controllo il sistema, devono essere condotte con frequenza elevata analisi dei parametri di stabilità quali l'alcalinità, pH, VFA, azoto ammoniacale. In alternativa si possono accoppiare agli impianti di DA delle tecnologie per la riduzione della concentrazione di azoto ammoniacale, sia nel digestato ricircolato sia nelle linee di trattamento post-digestione.

Diversi metodi sono stati studiati nel tentativo di minimizzare l'inibizione causata dall'elevata concentrazione di ammoniaca durante la DA di substrati ricchi in sostanze azotate. Tra i quali si possono citare la diluizione del substrato con acqua (Bujoczek et al., 2000), la codigestione con altre tipologie di substrato (Li et al., 2017), la riduzione dei livelli di ammoniaca (Nie, et al., 2015) e l'acclimatazione dei microorganismi ad elevate concentrazioni di ammoniaca (Fotidis et al., 2012). Esistono inoltre metodi alternativi che

permettono di minimizzare l'inibizione causata dall'eccesso di ammoniaca. Ossia metodi biologici di rimozione oppure metodi di recupero quali lo strippaggio, la precipitazione di struvite o il compostaggio.

### 1.9.2 REFLUI CASEARI

Il settore lattiero caseario è tra i più importanti settori alimentari in Italia. In questo comparto produttivo si individuano sia piccole imprese o cooperative agricole sia grandi industrie. Secondo il rapporto ISTAT 2017 in Italia si contano circa 2000 imprese del comparto lattiero-caseario che trasformano oltre 11 milioni tonnellate di latte al giorno nei vari prodotti. In Veneto, dove si ha un'alta concentrazione di caseifici, la produzione annuale teorica di siero di latte nel 2015 è stata stimata in circa 1 milione di tonnellate (CLAL 2015). Il principale sottoprodotto della filiera lattiero casearia è il siero e nonostante sia ricco di nutrienti, quali lattosio, proteine e sali minerali, la sua valorizzazione è ad oggi fortemente limitata per i costi che essa comporta. Ciò comporta una significativa perdita di risorse e seri problemi di inquinamento ambientale (Yadav et al., 2013). Il siero di latte è un liquido bianco giallastro che rappresenta l'85-95% del volume iniziale del latte che lo ha originato e contiene ancora circa il 55% dei nutrienti in esso contenuti originariamente (Siso, 1996). La composizione del siero è funzione di diversi fattori quali le specie animali, l'alimentazione, la stagione della produzione di latte, il tipo di prodotto che lo ha originato e la lavorazione per produrlo.

L'industria lattiero-casearia trasforma il latte grezzo in latte pastorizzato e prodotti quali burro, crema, latte fermentati, condensati e concentrati e formaggi. L'industria casearia utilizza una grande quantità di acqua, generando un enorme quantità di reflui, per il rispetto dei requisiti di igiene e pulizia ed il processo di produzione dei formaggi. Per produrre il formaggio, il latte viene versato in una caldaia dove viene riscaldato a 35–38 °C e successivamente si aggiungono i batteri lattici ed eventualmente altri tipi di fermenti come innesto per acidificare il latte attraverso la fermentazione lattica. In seguito, viene aggiunto il caglio che è in grado di scindere la caseina, e conseguentemente far coagulare la massa grassa non più solubile nell'acqua, che galleggia formando una massa gelatinosa e fragile detta cagliata o giuncata. Dalla cagliata si ottengono i vari tipi di formaggi a seconda della modalità di rottura della stessa. Tutto ciò che non è cagliata è denominato siero di latte. La ricotta viene ottenuta attraverso la coagulazione delle sieroproteine ad alta temperatura

(80–90°C). Il liquido che rimane dopo la produzione della ricotta è denominato scotta. Esso viene spesso considerato l'effluente finale dell'industria casearia.

Il siero di latte è un substrato caratterizzato da notevole biodegradabilità e dalla presenza di elevate concentrazioni di materia organica. In Tabella 8 vengono riassunte le principali caratteristiche chimico-fisiche degli effluenti derivati da diverse lavorazioni.

*Tabella 8. Caratteristiche chimico-fisiche degli effluenti derivati da diverse lavorazioni.*

Effluente	pH	BOD <sub>5</sub>	COD	BOD <sub>5</sub> /COD	ST	SV	TKN	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PT	K <sup>+</sup>
Burro <sup>1</sup>	12,0 8	2,42	8,93	0,27	-	-	-	-	-	-
Caseificio <sup>2</sup>	6,69	-	15	-	0,0065	-	-	-	-	-
Cascina <sup>3</sup>	6,8- 7,4	-	2,2- 10,45	-	1,32 <sup>b</sup>	-	-	-	0,015- 0,041	0,338- 0,805
Lavoraz. Gelati <sup>4</sup>	5,2	2,45	5,2	0,47	3,9	2,6	0,06	0,015	-	-
Stalla <sup>5</sup>	6,5- 8,1	-	1,65- 4,0 <sup>a</sup>	-	-	-	-	0,048- 0,82	-	-
Latteria <sup>6</sup>	4,0- 7,0	3,0- 5,0	5,0- 10,0	0,53	3,0-7,0	-	0,05- 0,15	-	0,05- 0,07	-
Siero da formaggio <sup>7</sup>	4,9	37,7	68,6	0,55	5,93 <sup>b</sup>	5,61 <sup>b</sup>	1,12	-	0,5	-
Siero da formaggio <sup>8</sup>	6,0- 6,5	27-36	50-70	0,51-0,54	55-65	-	0,01- 0,02	-	-	-

<sup>1</sup>Janczukowicz et al. (2008); <sup>2</sup>Mendes & Castro (2005); <sup>3</sup>Ali et al. (2007); <sup>4</sup>Borja & Banks (1995); <sup>5</sup>Williamson et al., (1998); <sup>6</sup>Sirianuntapiboon et al. (2005); <sup>7</sup>Saddoud et al. (2007); <sup>8</sup>Ebrahimi et al. (2010).  
PT: fosforo totale; parametri espressi in g/L, ad eccezione di BOD<sub>5</sub>/COD (adimensionale); <sup>a</sup>come TOC; <sup>b</sup> %

Altri scarti organici impegnati nella produzione del biogas sono quelli riguardanti il siero di latte ricavato nelle centrali del latte, le quantità dei residui prodotti dall'industria lattiero-casearia sono state stimate attraverso la determinazione di indici di produzione dei residui relativi alla produzione principale (formaggio) e l'applicazione dei fattori calcolati a tutto il comparto nazionale (ISPRA, 2010). Considerando che la quantità di latte trasformata in Italia è di circa 7 milioni di tonnellate di cui oltre la metà è trasformata in formaggi, l'indagine si è concentrata sui prodotti caseari che maggiormente caratterizzano il territorio. Il siero, principale sottoprodotto ottenuto dalla lavorazione del formaggio, viene utilizzato, nella maggior parte dei casi, 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. Le quantità in gioco sono strettamente legate al quantitativo di latte lavorato e alla sua resa in formaggio. I dati a disposizione evidenziano come il rapporto tra produzione di siero e quella di formaggio sia pari a circa 6% (il siero prodotto ammonta al 600% della produzione di formaggio). In particolare, del siero totale prodotto nelle diverse trasformazioni del latte, solo il 5%, corrispondente alla percentuale del siero acido, si può considerare potenzialmente avviabile alla DA. Il rimanente 95% di siero dolce ha già un proprio mercato specifico ed è considerato materia prima secondaria per usi alimentari umani e per l'estrazione di proteine. Di fatto, il settore lattiero caseario rappresenta da diversi anni il primo comparto alimentare italiano; infatti, con un fatturato di 14,9 miliardi di euro annui, copre l'11,5%. Nel 2014 il mercato interno, nonostante la diminuzione dei prezzi, ha mostrato segnali di rallentamento mentre l'esportazione di formaggi italiani all'estero è in aumento; circa il 32% dei formaggi prodotti è destinato al mercato internazionale (Friargiu, 2015). Gli ultimi dati disponibili, relativi all'anno 2013, indicano a fronte di 12,68 miliardi di litri di latte lavorati la seguente distribuzione produttiva:

- 2,6 miliardi di litri di latte confezionato;
- 1,6 miliardi di vasetti di yogurt;
- 160 milioni di kg di burro;
- 1 miliardo di kg di formaggi freschi e stagionati e altri latticini, come panna, ricotta e mascarpone.

Circa il 4% dei formaggi italiani è prodotto in Sardegna; il dato diventa più considerevole se si considerano i soli prodotti ovini, infatti circa i 2/3 del latte ovino italiano ha origini sarde (ISTAT 2017).

Attualmente il siero di latte viene ampiamente utilizzato come alimento per gli allevamenti suini, ma anche usato per ricavare la polvere di siero, proteine e lattosio destinate all'uso alimentare e zootecnico.

Nelle tabelle riportate in seguito vengono fornite alcune composizioni di siero e scotta tratte da diversi studi.

*Tabella 9. Caratteristiche chimico fisiche di alcuni reflui caseari (AINT nord Barese/Ofantino).*

Componente	Siero dolce [%]	Siero acido [%]	Scotta [%]
Solidi totali	6,4	6,2	5,67
Proteine	0,8	0,75	0,39
Grasso	0,5	0,04	0,07
Lattosio	4,6	4,2	4,7
Ceneri	0,5	0,8	0,53
Acido lattico	0,05	0,4	-

*Tabella 10. Caratteristiche chimico fisiche di alcuni reflui caseari (ENEA, 2013).*

Parametri	Siero ovino	Siero parmigiano	Scotta ovina
pH	6,5	6,2	6,4
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	1,02	1,09	1,03
Ceneri [g/L]	3,4	3,3	4,4
Lattosio [g/L]	44	55,5	45-52,2
Proteine [g/L]	10,1	12,5	1

*Tabella 11. Caratteristiche del siero (Ferchichi et al., 2005).*

COD [g/L]	Zuccheri totali [come lattosio]	Solidi totali [g/L]	Ortofosfati [g/L]	TKN [g/L]
102,1	49,2	70,9	2,4	76

Prove di metanogenesi a partire da siero puro sono state condotte da (Friargiu, 2015) a due valori di HRT, 10 e 15 giorni, dimostrando come a partire dall'effluente del primo stadio sia possibile ottenere una stabile produzione di metano.

Altra applicazione interessante è quella riportata da ENEA (2013), riguardante la DA su scotta, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 12

*Tabella 12. Caratteristiche della scotta (ENEA, 2013).*

Parametri	Range
<b>pH</b>	5,90-6,20
<b>Lattosio [g/L]</b>	46-55
<b>VS [g/L]</b>	45-54
<b>COD totale [g/L]</b>	74-85
<b>COD solubile [g/L]</b>	62-74
<b>Proteine [g/L]</b>	0,45-0,90

Con questo substrato, ENEA ha sviluppato un piano sperimentale atto a ridurre i tempi di ritenzione idraulica del II stadio (HRT=7,5 giorni), rispetto alla passata sperimentazione (HRT= circa 15 giorni) tramite l'utilizzo di un ricircolo in discontinuo del digestato stesso, con una portata (L/d) uguale a quella del substrato, la scotta. La possibilità di ridurre i tempi di ritenzione e di dimezzare il carico organico entrante assolverebbe al duplice obiettivo di diminuire il volume del reattore (II stadio) a parità di energia prodotta, con un conseguente abbassamento dei costi per le piccole aziende del settore lattiero-caseario, e di poter operare a più bassi carichi organici senza una eccessiva diluizione del substrato. Inoltre, è bene ricordare che nel ciclo operativo dei caseifici vengono prodotte acque di scarico di lavaggio degli ambienti e delle apparecchiature (fino a 5 L di acqua per litro di latte trattato), contenenti un carico organico molto più basso, ma che devono essere comunque convogliate in impianti di trattamento.

A tutti gli effetti, è stato riscontrato da ENEA che il primo stadio (idrolisi/fermentazione con produzione di H<sub>2</sub>) è stato il "collo di bottiglia" della sperimentazione.

La difficoltà principale è stata quella di mantenere le condizioni chimico-fisiche all'interno del reattore stabili e idonee per le comunità di idrogeno produttori, in particolare il pH. Il problema della stabilità del pH è stato parzialmente risolto individuando la concentrazione adatta di tampone. Un altro problema incontrato che ha causato un forte abbassamento della produzione di idrogeno fino alla completa interruzione del processo, è stata l'elevata pressione parziale del gas stesso che porta alla produzione di acidi più ridotti dell'acido acetico, come per esempio l'acido lattico, bloccando così l'attività dei batteri fermentanti.

### 1.9.3 REFLUI DI CANTINA

Lo sviluppo dell'industria vinicola a livello nazionale ha assunto dimensioni di estremo rilievo. Come avviene in ogni settore produttivo, a fronte dei benefici generati dall'aumento dei flussi in gioco, sono cresciute anche le problematiche legate alla gestione dei flussi secondari, ovvero gli scarti provenienti da tutte le fasi di lavorazione dell'uva. Grazie ad una serie di strumenti legislativi e all'innovazione tecnologica, si sono poste le basi per garantire una produzione enologica più sostenibile, legati ad una maggiore considerazione dell'aspetto ambientale soprattutto, per quanto concerne la gestione e valorizzazione dei sottoprodotti di cantina (Marais, 2001).

Per meglio capire le caratteristiche e l'origine dei flussi in gioco, è opportuno richiamare brevemente gli aspetti basilari riguardanti la produzione vinicola.

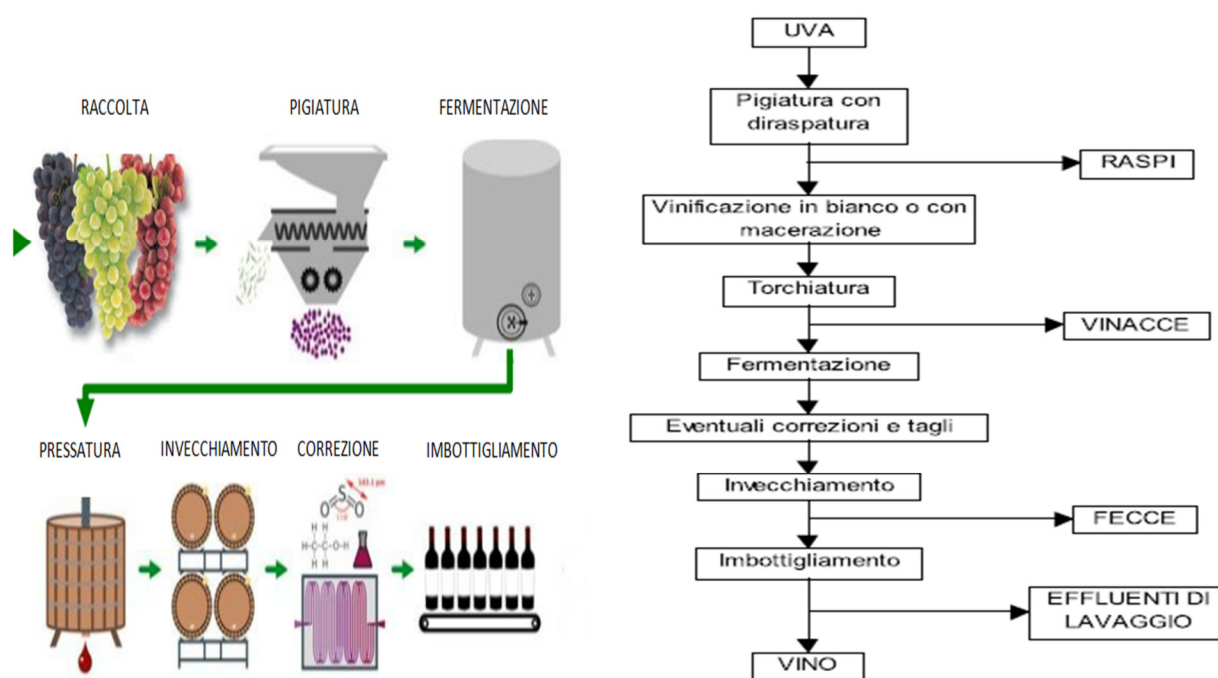
Il vino è una bevanda alcolica ottenuta dalla fermentazione del mosto derivante dall'uva. (CE 1493/1999). Diversi tipi di vini possono essere prodotti in base alla specie di uva utilizzata, al tipo di terreno e al clima. Si possono distinguere due tipi di processi di vinificazione, a seconda del tipo di vino che si vuole ottenere: quella in bianco e quella in rosso.

La vinificazione in bianco, consiste nella separazione (sgrondatura) delle vinacce dal mosto ottenuto nella fase di pigiatura, procedendo direttamente con la fermentazione. Tale operazione viene fatta per evitare che il colore delle bucce venga trasferito al mosto, indipendentemente dall'utilizzo di uve bianche o nere. A questo punto, le vinacce sgrondate possono subire una o due torchiature per recuperare il vino di seconda scelta e altri tipi di sottoprodotti. Invece la vinificazione in rosso, prevede una fase di macerazione in cui avviene la dissoluzione dei costituenti delle frazioni solide del grappolo (vinaccioli, bucce ed



eventualmente raspi) nel mosto d'uva. La Figura 18 mostra le fasi del processo di vinificazione e relativi sottoprodotti.

Figura 18. Fasi del processo di lavorazione del vino e relativi sottoprodotti.

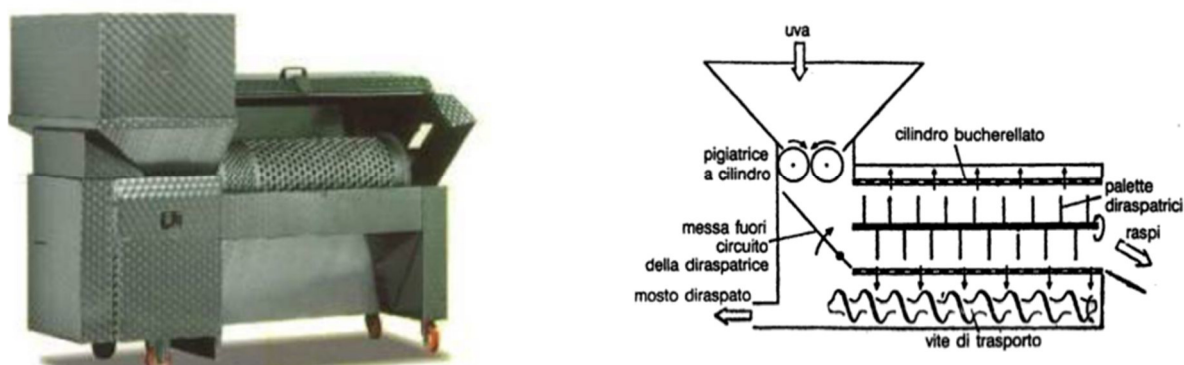


La vendemmia è la prima fase del processo di vinificazione. La raccolta è fatta spesso durante i periodi meno caldi della giornata, per impedire o ritardare l'accumulo di calore nell'uva. Durante il processo di raccolta, che sia fatta con l'uso di macchine o manualmente, alcuni grappoli possono presentare lacerazioni che causano il rilascio del succo. Per evitare la degradazione ossidativa di questi, che favoriscono la crescita di lieviti o batteri, si aggiungono composti a base di zolfo.

Subito dopo la raccolta, le uve vengono immediatamente separate da steli, foglie e gambi. Questa fase viene detta diraspatura e si effettua grazie ad una macchina detta

diraspatrice, composta da un cilindro forato che ruota in modo tale da impedire il passaggio della frazione indesiderata come le bucce ed i vinaccioli (Figura 19).

*Figura 19. Schema di funzionamento di pigia-diraspatrice a rulli.*



La pigiatura, cioè lo schiacciamento dell'acino per consentire la fuoriuscita della polpa, può essere combinata con la diraspatura o seguirla. Solitamente gli acini vengono pigiati contro una parete o una serie di rulli. Il mosto, ottenuto in questa fase, viene convogliato in una vasca di fermentazione e addizionato con lieviti e attivanti.

La fermentazione è la fase per mezzo della quale i lieviti, attraverso attività enzimatiche, convertono gli zuccheri in alcool etilico e biossido di carbonio. Tra i fattori che più influenzano il processo fermentativo, vi sono la composizione e lo stato sanitario delle uve, i fattori termici al momento dell'inoculazione ed il ruolo dell'ossigeno. L'aerazione risulta infatti necessaria ad inizio fermentazione, per consentire la crescita e riproduzione dei lieviti.

Durante la successiva fase di macerazione vi è un forte rilascio di enzimi dalle cellule dell'uva, i quali favoriscono la liberazione e solubilizzazione di composti organici, in particolare quelli fenolici presenti nelle bucce, nei semi e nella polpa dell'uva. Questa fase è responsabile di tutte le caratteristiche visive, olfattive e gustative che differenziano i vini rossi dai bianchi. Perché avvenga una buona vinificazione, è necessario tener presente quali sono i fattori che intervengono nella macerazione, in particolare la durata (andrà a differenziare vini giovani e vini rossi da invecchiamento), la temperatura, il contenuto di anidride solforosa ed il grado alcolico. Segue quindi la svinatura: in questo passaggio si ha la separazione del vino dalle vinacce e dalle fecce, per gravità mediante appropriati setacci

che permettono l'eliminazione di eventuali acini e frazioni di bucce dal vino. Successivamente le vinacce sono sottoposte a pressatura. Solitamente in questa fase si utilizza una pressa (orizzontale, pneumatica o a vite) o un torchio per estrarre il vino ancora contenuto nelle vinacce. La pressatura avviene solitamente con incrementi graduali di pressione, per evitare di alterare le caratteristiche e la qualità del vino. La fase di chiarificazione, del vino è essenziale per rimuovere frazioni insolubili presenti nel vino al termine della fermentazione. Questa frazione è costituita essenzialmente da cellule di lievito morte, batteri, materiale decomposto, precipitati proteici e cristalli di tartrato. Questa fase avviene solitamente per gravità, o mediante l'aggiunta di aggreganti quali bentonite, gelatina o silice. In seguito, si ha la maturazione che comporta la precipitazione del materiale colloidale presente nel vino, nonché ad una serie complessa di cambiamenti fisici, chimici e biologici con lo scopo di mantenere e migliorare le caratteristiche del vino stesso.

Da ciascuna delle fasi precedentemente descritte, si generano dei sottoprodotti. I raspi sono i primi ad essere rilasciati e corrispondono alla parte legnosa del grappolo e vengono eliminati durante la diraspatura. Successivamente, nella vinificazione in bianco, la pigiatura rilascia una vinaccia vergine, non fermentata, caratterizzata da elevate concentrazioni di zuccheri adibiti alla trasformazione in alcol. Nella vinificazione in rosso, le vinacce prodotte sono invece composte da vinaccioli, bucce e residui di raspi e sono caratterizzate da un buon livello di fermentazione degli zuccheri.

In accordo con il regolamento CEE n. 337/79 si definisce feccia di vino, quel residuo melmoso che si deposita nei recipienti, dopo la fermentazione, durante l'immagazzinamento o dopo trattamenti autorizzati, così come i residui ottenuti da filtrazione o centrifugazione di questo prodotto. La feccia da vinificazione, può essere divisa in "pesante" o "leggera", in base al tipo di decadimento e rappresenta mediamente il 2-6% del totale di vino prodotto. Questa è costituita principalmente da cellule di lievito prodotte durante la fermentazione alcolica, batteri, sali tartarici, residui di cellule vegetali ed etanolo (Bai et al., 2008); (Naziri et al., 2012).

Infine, si hanno le acque reflue, che derivano principalmente dalle operazioni di lavaggio delle attrezzature, delle vasche e dei locali adibiti alla produzione. La determinazione dei volumi medi di queste ultime, non risulta semplice poiché le operazioni di cantina implicano l'impiego di quantità molto variabili di acqua, in relazione alla tecnologia adottata e al dimensionamento degli impianti.

L'intera filiera vinicola non comprende solo la produzione di uva, la sua trasformazione e commercializzazione, ma include anche una serie di processi che riguardano la trasformazione degli scarti, come ad esempio quelli destinati alle distillerie. Questa fase di recupero costituisce dunque un anello di giuntura fondamentale per la realizzazione di un sistema virtuoso, atto a valorizzare ogni singola fase del processo di lavorazione e ridurre così, anche l'impatto ambientale.

In accordo con le stime offerte dall'International Organisation of Vine and Wine (OIV), nel 2016 sono stati prodotti, solo in Italia, 50,9 milioni di ettolitri, con un quantitativo di scarti stimato pari al 15% dell'uva vinificata di vinacce e pari al 5% del vino prodotto di fecce, oltre alla produzione stimata di oltre  $3 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> di acque reflue (Moldes et al., 2007).

Considerando inoltre che circa il 5% del vino italiano proviene da cantine che producono annualmente non più di 25 hl (Centro documentazione grappa), e quindi non tenute al conferimento delle vinacce in distilleria o a un loro utilizzo alternativo, il potenziale nazionale di vinacce e fecce disponibili per ogni annata vendemmiale, risulta stimabile in 7,600 milioni di quintali di vinacce e 2,140 milioni di quintali di fecce.

Le biomasse prodotte dall'intera filiera sono oggetto di interesse, e ogniqualvolta sia possibile se ne raccomanda il riutilizzo attraverso opportuni processi di riciclo. In particolare, l'intero settore è regolato secondo precisi riferimenti normativi per la valorizzazione dei sottoprodotti di vinificazione:

- **Reg. CE n. 479/2008** del Consiglio del 29 aprile 2008 relativo all'organizzazione comune del mercato vitivinicolo, che modifica i regolamenti (CE) n. 1493/1999, (CE) n. 1782/2003, (CE) n.1290/2005 e (CE) n. 3/2008 e abroga i regolamenti (CEE) n. 2392/86 e (CE) n. 1493/1999;
- **Decreto del Ministro delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali del 27 novembre 2008 n. 5396** "Disposizioni di attuazione dei regolamenti CE n. 479/2008 del Consiglio e n. 555/2008 della Commissione per quanto riguarda l'applicazione della misura della distillazione dei sottoprodotti della vinificazione";
- **Decreto Ministeriale del 27 novembre 2008** "Disposizioni di attuazione dei regolamenti CE n. 479/2008 del Consiglio e n. n. 555/008 della Commissione per quanto riguarda l'applicazione della misura della distillazione dei sottoprodotti della distillazione;
- **D. L.gs 152/2006** "Norme in materia ambientale";

- **Note MIPAAF del 27/11/2008** “Disposizioni di attuazione dei regolamenti CE) n. 479/2008 del Consiglio e (CE) n.555/2008 della Commissione per quanto riguarda l'applicazione della misura della distillazione dei sottoprodotti della vinificazione”.

I presenti Decreti e Regolamenti disciplinano le applicazioni delle misure alternative alla distillazione dei sottoprodotti della vinificazione delle uve, di cui al Decreto Ministeriale 5396 del 27/11/2008, in attuazione dei Regolamenti (CE) n. 479/2008 e (CE) n. 555/2008.

In particolare, il decreto ministeriale del 27/11/2008 intende i sottoprodotti della vinificazione come *sottoprodotti*, e non come *rifiuti*, in quanto destinati ad essere impiegati in un ciclo produttivo.

L'art. 183 del D. L.gs 152/2006 (norme in materia ambientale) definisce i *sottoprodotti* come: *le sostanze ed i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), che soddisfino tutti i seguenti criteri, requisiti e condizioni: 1) siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione; 2) il loro impiego sia certo, sin dalla fase della produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso del processo di produzione o di utilizzazione preventivamente individuato e definito; 3) soddisfino requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati; 4) non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale di cui al punto 3), ma posseggano tali requisiti sin dalla fase della produzione; 5) abbiano un valore economico di mercato.*

Qualora anche solo uno dei punti sopracitati non sia soddisfatto, il *materiale* assume la connotazione di *rifiuto*; deve quindi essere annotato nei registri di carico e scarico di cui all'art. 190 del D. L.gs 152/06 ed essere recapitato in un impianto autorizzato al suo recupero energetico o di materia.

I sottoprodotti della vinificazione, inoltre, con quanto asserito ai sensi dell'articolo 185 punto 2 del D. L.gs 152/2006, sono individuati come *materiali vegetali provenienti da attività agricole utilizzati nelle attività agricole*.

Nella fattispecie, i sottoprodotti della lavorazione delle uve: fecce, vinacce (bucce e vinaccioli) e raspi, nel caso in cui i produttori non intendano disfarsene, ma reimpiegarli

nell'attività agricola, rispondono ai criteri, requisiti e condizioni sopraesposti; sono *quindi sottoprodotti dell'attività agricola e non rifiuti*.

I sottoprodotti della vinificazione destinati ad un utilizzo alternativo alla distillazione (artt. 2 e 3 del DM 27/11/2008) sono le fecce e le vinacce, le quali rappresentano circa il 15 % in peso dell'uva trasformata.

Il volume minimo di alcool e le caratteristiche dei sottoprodotti (sia quelli destinati alla distillazione che quelli ritirati sotto controllo per usi alternativi), in applicazione dell'art.21, comma 1, del Reg.(CE) n. 555/08, sono quelli previsti dall'art. 4 del D.M. 27/11/2008, e precisamente:

- a) vinacce: 2,8 litri di alcool anidro (effettivo e potenziale) per 100 kg;
- b) fecce di vino: 4 litri di alcool anidro per 100 kg, 45 % di umidità.

La mancanza del requisito relativo al contenuto in alcool nei sottoprodotti, costituisce violazione riconducibile alle previsioni di cui all'art.1, comma 5, del D. L.gs n. 260/2000 che, tra l'altro, sanziona la sovrappressione delle uve e la pressatura delle fecce.

Il decreto 18/12/2008 del capo dipartimento delle politiche europee e internazionali del MIPAAF, prevede che le fecce e le vinacce non consegnate ai distillatori possano essere utilizzate per fini energetici o come fertilizzante compattato, o per gli altri usi consentiti dall'art. 5 del D.M. 27/11/2008, rispettandone le relative prescrizioni.

Per scarti di produzione differenti ai precedenti gli usi alternativi consentiti (Art. 5 Decreto MIPAAF del 27 novembre 2008), regolamentati a livello regionale, sono:

- spandimento diretto sui terreni per utilizzo agronomico;
- compostaggio e successivo utilizzo agronomico;
- utilizzo energetico come biomassa tramite conferimento ad impianto di biogas o di combustione;
- uso farmaceutico e/o cosmetico;
- uso alimentare, estrazione di enocianina;
- uso zootecnico, nella preparazione di diete per animali, mangimi.

Tali usi alternativi, in particolare l'utilizzo agronomico, sono condizionati dalla composizione dei sottoprodotti (vinacce con o senza raspi): la quantità di vinacce distribuite

non deve superare 3000 kg/ha con un apporto massimo di azoto pari a 50 kg/ha (quantità che deve essere tenuta presente secondo la direttiva nitrati). E' da tener presente, che la distribuzione di vinacce direttamente al vigneto, anche se sotto forma di compost, fornisce modeste quantità di sali minerali, ma può aumentare il livello di salinità del suolo ed apportare metalli pesanti.

Il D. Lgs 152/06, regola il riutilizzo delle acque reflue al fine di limitare il prelievo di quelle superficiali e sotterranee, ridurre l'impatto degli scarichi sui fiumi e favorire il risparmio idrico. Nelle regioni dove tale pratica è disciplinata, le acque reflue, provenienti dalle aziende agricole che esercitano anche attività di trasformazione e valorizzazione della produzione viticola, possono essere reimpiegate a fini agronomici, tramite spandimento nel terreno, oppure possono essere utilizzate per veicolare i prodotti fitosanitari. Infatti l'articolo 44 del Regolamento Regionale 1/2011 "Disposizioni in materia di utilizzazione agronomica degli effluenti di allevamento e delle acque reflue derivanti da aziende agricole e piccole aziende agro-alimentari", al capo 1 stabilisce che *"possono essere destinate all'utilizzazione agronomica le acque reflue di aziende agricole e di aziende agro-alimentari, lattiero-casearie, vitivinicole e ortofrutticole che ne destinano alla utilizzazione agronomica quantità non superiori a 4.000 metri cubi all'anno, contenenti sostanze naturali e non pericolose e quantitativi di azoto non superiori a 1.000 chilogrammi/anno prima della fase di stoccaggio."*

Al capo 4 dello stesso articolo, vengono stabiliti gli esclusi da tali obblighi, ovvero le aziende che producono quantitativi di acque reflue, non rilevanti dal punto di vista ambientale e che saranno definiti con provvedimento del Direttore Generale competente. Per poter determinare la quantità delle acque reflue prodotte, è stato convenuto di assumere i seguenti dati: 5 m<sup>3</sup> di acque reflue ogni 100 quintali di uva lavorata che aumentano a 7 m<sup>3</sup> ogni 100 quintali di uva lavorata per gli imbottiglieri. Le aziende viti-vinicole che sono in possesso di regolare autorizzazione allo scarico ai sensi del D.Lgs 152/2006, sono esentate da tale auto-dichiarazione in quanto già in regola.

Parlando ora di quantificazione effettiva di flussi, è bene precisare che la produzione di vino a livello mondiale è di circa 269 milioni di ettolitri (OIV 2016), con il risultato che della lavorazione di una tonnellata d'uva si generano approssimativamente 0,13 t di vinacce, 0,06 t di feccia, 0,03 t di raspi e 1,65 m<sup>3</sup> di acque di scarico (Oliveira & Duarte, 2014). Lo smaltimento di tali rifiuti senza l'appropriato trattamento, può causare un inquinamento ambientale molto significativo.

Come discusso precedentemente, con la nuova riforma europea (Regolamento CE 479/2008) si ha l'eliminazione graduale dei sussidi alle distillerie, col fine di favorire la valorizzazione integrata e sostenibile dei rifiuti da cantina. Questo approccio consente di ottenere diversi prodotti ad elevato valore aggiunto applicando processi modulari, con la possibilità di sfruttare un'ampia gamma di composti e minimizzando la generazione di rifiuti.

Il recupero dei sottoprodotti di vigneto e cantina permette di trasformare scarti quali, residui di potatura, vinacce e feccia, in risorse. Queste attività di recupero costituiscono un anello importante per la realizzazione e stabilizzazione di un sistema virtuoso volto a migliorare la sostenibilità dell'intera filiera, a valorizzarne le diverse componenti e a ridurre l'impatto ambientale.

Le caratteristiche chimico-fisiche dei sottoprodotti della vinificazione sono riassunte in Tabella 13.

*Tabella 13. Caratteristiche chimico-fisiche dei sottoprodotti della vinificazione.*

Parametro	Unità di misura	Raspi	Vinaccia fresca	Feccia	Vinaccia esausta
<b>Solidi totali (TS) <sup>a</sup></b>	gTS/kg	227 ± 41	371 ± 51	62 ± 28	451 ± 21
<b>Solidi volatili (VS) <sup>a</sup></b>	gVS/kg	202 ± 5	334 ± 30	47,9 ± 0,2	425 ± 38
<b>COD <sup>a</sup></b>	mgO <sub>2</sub> /g	1306 ± 16	1078 ± 32	976 ± 16	1138 ± 68
<b>TKN <sup>a</sup></b>	mgN/kgTS	6,1 ± 1,0	20,4 ± 0,8	41,5 ± 3,7	16,8 ± 4,5
<b>pH <sup>b</sup></b>	mgN/L	4,4	3,8	4	5,5
<b>Fosforo <sup>a</sup></b>	mg/kgTS	3,6 ± 1,8	5,5 ± 4,1	6,2 ± 2,6	1,2 ± 0,3

<sup>a</sup>Ros et al. (2016); <sup>b</sup>Bustamante et al. (2008)

In Tabella 14 viene riassunto lo stato dell'arte relativo alle diverse metodologie di valorizzazione dei sottoprodotti e dei reflui dalle fasi di lavorazione dell'industria vinicola, che saranno poi discussi in dettaglio nel proseguimento di questo capitolo.



Tabella 14. Stato dell'arte della valorizzazione di co-prodotti e rifiuti provenienti da industrie vinicole.

Residuo	Trattamento	Prodotto	Referenza
<b>Feccia di vinificazione</b>	Nessun trattamento	Nutriente addizionale per Lactobacillus	(Bustos et al., 2004)
<b>Feccia di vinificazione</b>	Estrazione acido tartarico	Nutriente addizionale per Debaryomyces hansenii	(Salgado et al., 2010)
<b>Vinasse</b>	Trattamento alcali, microonde, fermentazione	Acido lattico	(Liu et al., 2010)
<b>Vinasse</b>	Solubilizzazione e precipitazione	Acido tartarico	(Versari et al., 2001); (Rivas et al., 2006); (Salgado et al., 2010)
<b>Feccia di vinificazione, vinaccia,</b>	Fermentazione indotta da lieviti	Proteine	(Silva, et al., 2011)
<b>Vinasse, vinaccia</b>	Fermentazione	Agente biocontrollo	(Bai, Jin, Li, Chen, & Li, 2008); (Santos et al., 2008)
<b>Vinasse</b>	Fermentazione	Agente biocontrollo	Bai et al. (2008), Santos et al. (2008)
<b>Vinasse</b>	Fermentazione	Proteine	(Nitayavardhana & Khanal, 2010)
<b>Feccia di vinificazione, graspo,</b>	Compostaggio	Substrato piante	(Diaz et al., 2002); (Nogales et al., 2005); (Paradelo et al., 2010)
<b>Vinaccia</b>	Estrazione	Tannini e collante per legno	(Jiang et al., 2010)
<b>Scarti potature</b>	Pre-idrolisi ed estrazione alcalina	Acido ferulico, Acido p-cumarico	(Max et al., 2009)
<b>Vinasse</b>	Idrolisi, fermentazione emicellulosa	Acido lattico, biosurfattante	(Bustos et al., 2004)
<b>Vinaccia</b>	Idrolisi, fermentazione	Acido lattico, biosurfattante	(Portilla et al., 2007); (Portilla et al., 2008)
<b>Vinaccia</b>	Idrolisi, fermentazione	Bioemulsionante	(Portilla-Rivera et al., 2010)
<b>Vinaccia</b>	Estrazione	Polifenoli	(Vatai et al., 2009); (Conde et al., 2011); (Ping et al., 2011)
<b>Vinaccia</b>	Fermentazione	Bioetanolo	(Rodríguez, et al., 2010)
<b>Vinaccia</b>	Compostaggio	Substrato piante	(Diaz et al., 2002); (Nogales et al., 2005); (Bustamante, et al., 2007)
<b>Vinaccia</b>	Compostaggio	Substrato coltivazione funghi	(Pardo, Perona, & Pardo, 2007)
<b>Vinaccia</b>	Fermentazione	Fonte nutrimento	(Sánchez et al., 2002)
<b>Fango da reflui di cantina</b>	Compostaggio	Nutriente per suoli	(Bertran, 2004)
<b>Fango da reflui di cantina</b>	Co-digestione	biogas ed effluente stabilizzato	(Ros et al., 2014)

Le vinasse sono classificate come reflui provenienti dalla fase di distillazione e composte solitamente da feccia di vinificazione e graspi. Tra gli usi riportati in letteratura oltre alla produzione di metanolo e tartrato, compaiono utilizzi come substrato di fermentazione per la crescita di *Trichoderma viride* per ottenere un agente di controllo (Bai et al., 2008).

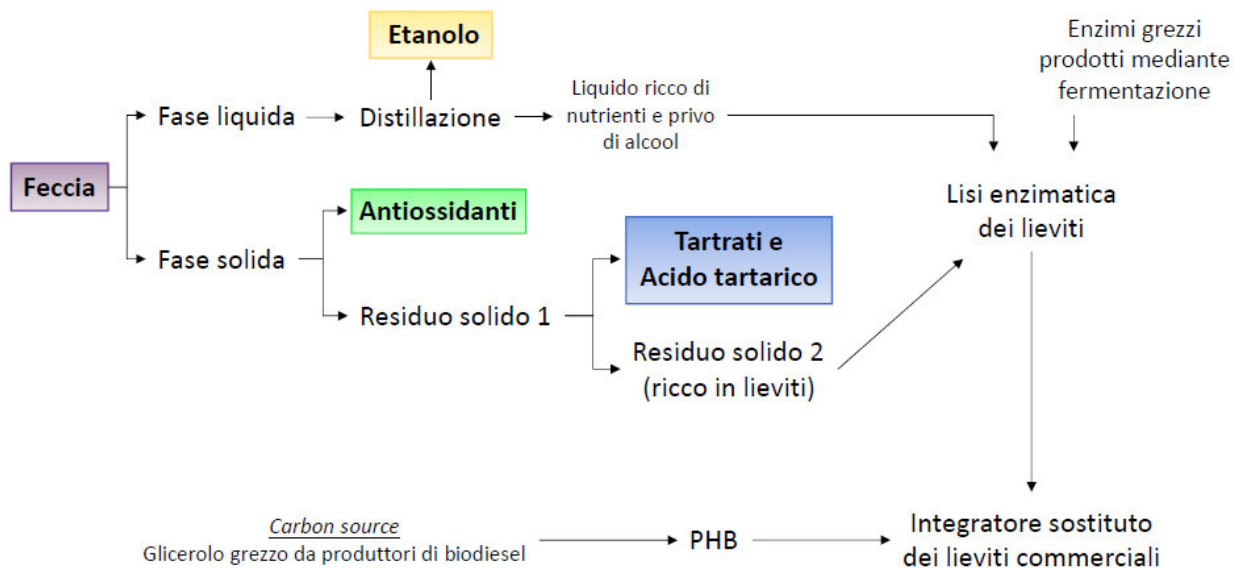
Liu et al., 2010, hanno utilizzato invece le vinasse come fonte di carbonio per la produzione di acido L-lattico con *Lactobacillus casei* mediante idrolisi enzimatica della cellulosa, mentre Bustos et al., 2004, hanno utilizzato *Lactobacillus rhamnosus* per la produzione di acido lattico (105,5 g/L) su un substrato di glucosio (110 g/L).

Numerosi autori quali (Santos et al., 2008) e (Bai et al., 2008) ne hanno invece proposto l'utilizzo per il controllo fitopatogeno. Un esempio fornito da Santos et al. (2008) spiega come concentrazioni tra il 5 e 7%, sono in grado di inibire totalmente la crescita fungina del *Fusarium oxysporum*. Bai et al. (2008) hanno invece usato questo sottoprodotto per ottenere agenti di controllo dopo la fermentazione con *Trichoderma viride*.

I trattamenti applicati alla feccia di vinificazione, riguardano principalmente la valorizzazione, il recupero e la trasformazione di composti ad alto valore aggiunto. La feccia è tradizionalmente una materia prima fondamentale per la produzione di etanolo e acido tartarico (Versari et al., 2001). Quest'ultimo presenta molte applicazioni in campo alimentare, poiché è dimostrato essere un ottimo stabilizzante, in sostituzione dell'acido citrico (Boulton et al., 1995).

Più recentemente Rivas et al., (2006) hanno ottimizzato un processo integrato per la valorizzazione della feccia di vinificazione, successivamente migliorato da Salgado et al., (2010), il quale ha aumentato l'efficienza di estrazione dell'acido tartarico, ottenendo un prodotto più puro e riducendo i costi legati all'evaporazione (Rivas et al., 2006). Salgado et al. (2010) hanno inoltre proposto un processo per la produzione combinata di acido citrico e xilitolo (33,4 g/L), utilizzando il residuo ottenuto come nutriente supplementare per diverse fermentazioni. La feccia può essere utilizzata per il recupero di prodotti ad alto valore aggiunto, come sommariamente indicato in Figura 20. Tra questi spiccano i composti fenolici, estraibili mediante microonde (Pérez-Serradilla & Castro, 2011) o fluidi supercritici (Wu, et al., 2009). Infatti, (Barcia, et al., 2014) hanno determinato la presenza di composti fenolici a basso peso molecolare (flavonoli liberi, antocianine, agliconi) aventi proprietà funzionali bioattive.

Figura 20. Analisi dei flussi di processo per la bioraffinazione della feccia.



Vi sono inoltre numerose pubblicazioni circa il recupero di squalene con estrazione ad ultrasuoni (Naziri et al., 2012); (Naziri et al., 2014), lipidi e acidi grassi, utili come additivi alimentari (Gómez et al., 2004).

La feccia è stata utilizzata da (Pérez-Bibbins et al., 2013) per la produzione di azoto mediante crescita di *Debaryomyces hansenii* con xilosio come fonte di carbonio e da (Dimou, et al., 2015) con poli-3-idrossibutirrato. Questo approccio è una valida alternativa dal punto di vista economico per la produzione di polimeri, se paragonata alla sintesi di molecole da idrocarburi, come ad esempio il polipropilene.

Un'ulteriore valorizzazione delle fecce potrebbe essere rappresentata anche dalla produzione di biogas ricco in metano mediante digestione anaerobica. Vi sono infatti numerosi studi che utilizzano le fecce come cosubstrato per la produzione sia di biogas che di digestato biostabilizzato, mediante codigestione anaerobica con fanghi di depurazione civile, sia in condizioni mesofile che termofile. Entrambe le condizioni hanno mostrato rese simili (0,40 m<sup>3</sup>/ kg COD<sub>aggiunto</sub>) (Ros et al., 2014).

L'uso diretto in agricoltura non risulta invece fattibile, infatti l'elevato contenuto di composti fenolici causa impatti ambientali negativi al biota bersaglio (Bustamante et al., 2008), come dimostrato anche dai test di fitotossicità (Northup et al., 1998).

I raspi delle uve provengono dalla diraspatrice e possiedono un elevato tenore di fibre, principalmente lignina e cellulosa, oltre ad un'elevata percentuale di elementi minerali nutritivi come azoto e potassio. Essi vengono utilizzati soprattutto per il compostaggio (Diaz et al., 2002) e con conseguente spandimento nel suolo (Ferrer, et al., 2001). Il compost così ottenuto, può essere inoltre utilizzato come substrato per la coltivazione di *Agaricus bisporus*, la specie di fungo più utilizzata nella cucina tradizionale (Pardo et al., 2007).

Sanchez et al. (2002) hanno invece utilizzato questo substrato per la fermentazione allo stato solido con *Pleurotus spp* per ottenere additivi per mangimi.

Max et al. (2009) hanno proposto un processo di trattamento sequenziale mediante pre-idrolisi e idrolisi alcalina, per sfruttare la presenza di composti antiossidanti come derivati idrossicinnamici (principalmente acido ferulico e p-cumarico), nonché acidi idrossibenzoici utilizzabili in campo alimentare, farmaceutico e cosmetico.

Le vinacce sono il prodotto ottenuto dalla spremitura dell'uva e viene definita "esausta" se ha subito un tradizionale processo di distillazione per ottenere etanolo. Come per i raspi questo scarto contiene elevate quantità di zuccheri emicellulosici, che vengono attualmente impegnati come fonte di carbonio per la fermentazione di acido lattico, con rese di conversione dello zucchero pari a 0,71 g/g, oltre alla produzione di bioemulsionanti (Portilla-Rivera 2010).

Numerosi studi sono stati eseguiti anche per l'estrazione di polifenoli mediante solventi organici e anidride carbonica supercritica (Vatai et al., 2009; Conde et al., 2011). I polifenoli possono avere molte applicazioni: i tannini vengono impiegati come collanti per il legno (Ping et al., 2011), mentre gli antociani sono ampiamente usati come coloranti per l'industria alimentare e come antiossidanti (Thorngate & Singleton, 1994).

Gallander & Peng, 1980 determinarono inoltre elevate concentrazioni di acido palmitico, stearico, arachidonico, linoleico e linolenico, i quali possono fungere da precursori per la sintesi di biosurfattanti.

Altri autori hanno invece proposto l'uso di vinacce con fecce di vinificazione per ottenere substrati favorevoli all'accrescimento delle piante (Díaz et al., 2002; Nogales et al., 2005; Bustamante et al., 2007, 2009, 2010; Paradelo et al., 2010).

Paradelo et al. (2010) trovarono che le condizioni ottimali per ottenere un substrato atto alla crescita delle piante doveva essere composto da un rapporto 1:1 tra vinaccia e feccia,

con l'aggiunta di 5 g di CaCO<sub>3</sub> ogni 100 grammi di substrato. In queste condizioni il pH aumenta fino a valori ottimali di 8, mentre la salinità e la solubilità del carbonio diminuiscono, rendendo così il substrato idoneo alla crescita.

Nogales et al. (2005) hanno inoltre studiato il compostaggio di vinacce ottenuto dalla specie di lombrico *Eisenia Andrei*, ottenendo un prodotto finale con un valore agronomico superiore grazie alla diminuzione del rapporto C/N e della conducibilità, nonché un aumento di composti umici e contenuti nutritivi.

Per quanto attiene infine al fango di depurazione proveniente dal trattamento delle acque esauste di cantine, va specificato che questi scarti di lavorazione contengono numerosi elementi nutritivi, tra cui azoto e fosforo. Per questo prodotto sono tuttavia presenti pochi riferimenti bibliografici in merito ad una loro possibile valorizzazione.

Come per i fanghi di depurazione civile, il maggiore utilizzo è il compostaggio, in combinazione con altri substrati di origine vinicola (Bertran et al., 2003). La legislazione permette anche l'uso diretto in agricoltura se conforme ai limiti (Saviozzi et al., 1994). Ingelmo et al., 1998 hanno invece combinato fanghi di cantina con rifiuti solidi urbani e fanghi di depurazione per la produzione di substrati, favorendo la ri-vegetazione di discariche, ottenendo risultati estremamente soddisfacenti.

Il fango è stato utilizzato anche come co-substrato nella codigestione anaerobica con feccia di vinificazione sia in condizioni mesofile che termofile, per la produzione di biogas ed effluente bio-stabilizzato (Da Ros et., 2014).

Altri studi hanno dimostrato un'elevata capacità adsorbente per i metalli pesanti presenti in soluzione acquosa. L'adsorbimento avviene mediante diversi meccanismi a seconda della specie di metallo e del tipo di fango (Villaescusa, et al., 2004); (Li, Liu, & Chiou, 2004).

## 1.10 SCOPO DELLA RICERCA

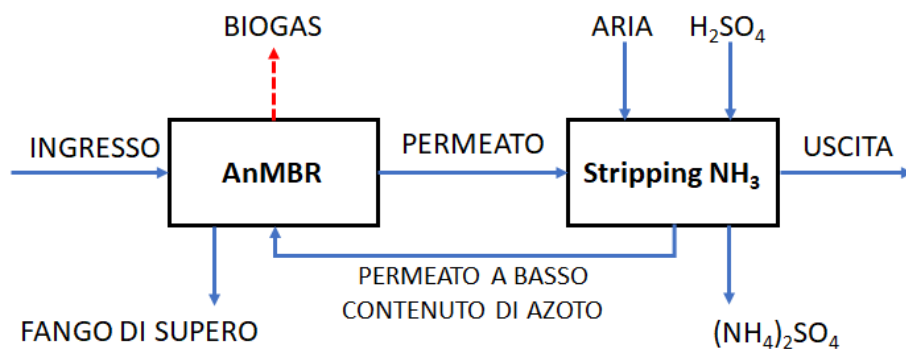
Elevate quantità di deiezioni zootecniche vengono prodotte annualmente in Italia ed il loro stoccaggio indiscriminato può causare contaminazione delle risorse naturali. La digestione anaerobica (DA) è una tecnica molto diffusa che impiega solitamente rifiuti agroindustriali come materia prima per la produzione di biogas.

Nello specifico, la tecnologia sopra descritta è stata utilizzata su scala pilota per lo studio di alcune matrici di origine agroindustriale per le quali attualmente risulta ancora non ottimizzata la filiera più sostenibile per il loro trattamento e reimmissione dei flussi secondari in una logica di economia circolare.

Questa ricerca ha avuto come obiettivo la realizzazione di un sistema integrato in scala pilota per la produzione di biometano ( $\text{bioCH}_4$ ) ad elevata efficienza a partire da scarti agroindustriali e zootecnici. Ossia è stato realizzato un impianto anaerobico a membrana (AnMBR) accoppiato ad un efficiente sistema di abbattimento dell'ammoniaca presente nel digestato. Durante lo svolgimento delle prove sono state utilizzate diverse tipologie di substrati quali pollina, feccia da cantina e siero di latte in base alle indicazioni impartite dalla direzione aziendale.

Il sistema studiato ha previsto l'integrazione di diversi processi come evidenziato in Figura 21.

Figura 21. Schema del sistema integrato tra AnMBR e stripping.



Nella conformazione AnMBR il sedimentatore presente nel tradizionale digestore anaerobico è stato sostituito da un'unità di filtrazione più efficiente. I risultati ottenuti hanno confermato vantaggi per l'utilizzo della tecnologia MBR quali la generazione di una minor quantità di fango di supero, la produzione di biogas contenente elevate percentuali di metano ed una larga riduzione dello spazio fisico necessario all'intero sistema di trattamento. Inoltre, le basse concentrazioni di azoto e carbonio e l'assenza di solidi sospesi nell'effluente semplificano i successivi trattamenti previsti prima dello scarico con conseguente ottenimento di effluenti ad elevata qualità e disinfezione.

## 2 MATERIALI E METODI

---

### 2.1 DETERMINAZIONI ANALITICHE

Durante la fase sperimentale sono state eseguite analisi seguendo i metodi standard (APHA–AWWA–WEF, 1998), adattate ai substrati solidi, liquidi o semiliquidi normalmente impiegati per questo tipo di sperimentazioni. Di seguito sono riportate le metodiche analitiche in dettaglio.

#### 2.1.1 Solidi totali (TS) e solidi volatili (VS)

I solidi totali presenti in un campione rappresentano il contenuto di sostanza secca presente in esso, ossia la quantità di materia che, al netto dell'acqua, caratterizza il substrato. In prima approssimazione i TS rappresentano la somma delle frazioni organica e inerte presenti del substrato.

I solidi volatili invece rappresentano la frazione di materiale organico contenuta nella sostanza secca, ossia la componente biodegradabile dei TS.

La quantificazione dei solidi totali viene condotta pesando il residuo dopo evaporazione a 105°C per 48 ore su crogiolo in ceramica ed utilizzando l'Eq. 8.

$$TS (gTS/kgTQ) = \frac{(P2 - T)}{(P1 - T)} * 1000 \quad (\text{Eq. 8})$$

dove P1 è il peso del crogiolo contenente il campione tal quale, P2 è il peso del crogiolo contenente il campione essiccato a 105 °C e T è il peso del crogiolo vuoto.

In seguito alla pesatura il residuo viene sottoposto ad incenerimento in muffola a 550 °C per 24 ore. Il contenuto di solidi volatili è dato dalla differenza tra solidi totali e residuo inerte (ceneri) e viene calcolato impiegando l'Eq. 9.

$$VS (gVS/kgTQ) = \left[ \frac{(P2 - T) - (P3 - T)}{(P1 - T)} \right] * 1000 = \left[ \frac{(P2 - P3)}{P1 - T} \right] * 1000 \quad (\text{Eq. 9})$$

dove P1 è il peso del crogiolo contenente il campione tal quale, P2 è il peso del crogiolo contenente il campione essiccato a 105 °C, P3 è il peso del crogiolo contenente le ceneri e T è il peso del crogiolo vuoto.

### 2.1.2 Richiesta chimica di ossigeno (COD) e richiesta chimica di ossigeno solubile (sCOD)

Questi parametri rappresentano la quantità di ossigeno necessario ad ossidare chimicamente tutta la materia organica presente nel campione. Il metodo prevede l'ossidazione delle sostanze organiche e inorganiche, presenti nel campione, mediante una soluzione di bicromato di potassio a caldo in presenza di acido solforico concentrato e di solfato di argento, come catalizzatore dell'ossidazione. L'eccesso di bicromato viene titolato con una soluzione di solfato di ferro (II) e di ammonio (FAS). La concentrazione delle sostanze organiche e inorganiche ossidabili, nelle condizioni del metodo, è proporzionale alla quantità di bicromato di potassio consumato il quale può essere quantificato per titolazione. L'interferenza dovuta ai cloruri può essere eliminata mediante l'aggiunta di solfato d'argento ed il metodo è valido per un contenuto di cloruri non superiore a 1000 mg/L.

Nella determinazione del COD totale sono stati utilizzati campioni liquidi tal quali oppure campioni preventivamente essiccati a 105 °C nel caso specifico di substrati ad alto contenuto in secco. Per quanto riguarda invece la determinazione del sCOD sono stati impiegati campioni liquidi o test di cessione 1:10 filtrati a 0,45 µm. La quantificazione avviene impiegando le equazioni 10 e 11:

$$COD (mgO_2/gTS) = \frac{(B-C) * (V * N / T) * 8}{P} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$COD (mgO_2/L) = \frac{(B-C) * (V * N / T) * 8000}{V_c} \quad (\text{Eq. 11})$$



dove B è il volume di FAS utilizzato fino al viraggio del bianco in mL, C è il volume di FAS utilizzato fino al viraggio del campione in mL, V è il volume di bicromato utilizzato in mL, N è la normalità del bicromato utilizzato, T è il volume di FAS utilizzato fino al viraggio del titolo in mL, P è la pesata del campione secco a 105 °C in grammi e  $V_c$  è il volume del campione liquido utilizzato in mL.

### 2.1.3 Richiesta biochimica di ossigeno (BOD<sub>5</sub>)

Il BOD<sub>5</sub> è il parametro che esprime la quantità di ossigeno necessario ad ossidare biochimicamente tutta la materia organica presente nel campione. A differenza del COD, questo parametro non considera i composti recalcitranti e non ossidabili dai microorganismi.

Il metodo utilizzato si basa sulla determinazione dell'ossigeno disciolto nel campione da analizzare, opportunamente diluito e inoculato, prima e dopo una incubazione di cinque giorni al buio a alla temperatura di 20 °C.

La determinazione del BOD<sub>5</sub> è stata condotta impiegando campioni liquidi o test di cessione inoculati con fango aerobico. La lettura è stata effettuata tramite colonna di mercurio graduata.

### 2.1.4 Azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

L'ammoniaca, essendo una base debole facilmente volatile, può essere separata quantitativamente da una soluzione acquosa mediante distillazione a pH basico. L'ammoniaca viene raccolta in una soluzione di acido borico e successivamente viene determinata per via colorimetrica impiegando il reattivo di Nessler. L'ammoniaca presente nel campione, reagisce con una soluzione alcalina di iodo-mercurato di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato. L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm e la concentrazione di azoto ammoniacale viene calcolata tramite retta di taratura.

La determinazione dell'azoto ammoniacale è stata condotta utilizzando campioni liquidi centrifugati e test di cessione 1:10.

### 2.1.5 Azoto totale (TKN)

Il metodo si basa su una preliminare trasformazione di tutti i composti azotati in azoto ammoniacale mediante digestione acida a caldo in presenza di perossidissolfato. Successivamente il campione viene analizzato impiegando il metodo di determinazione dell'azoto ammoniacale. Il pretrattamento è stato eseguito sui campioni solidi secchi a 105°C e liquidi tal quali. La concentrazione di azoto viene calcolata tramite retta di taratura.

### 2.1.6 pH

Il pH di una soluzione viene determinato per via potenziometrica tramite un elettrodo a vetro combinato con opportuno elettrodo di riferimento. Prima di effettuare la lettura del campione viene effettuata la taratura dello strumento impiegando tre soluzioni tampone a pH noto.

Il pH-metro fornisce direttamente la misura di pH e di temperatura.

L'analisi del pH è stata condotta su campioni liquidi tal quale o test di cessione 1:10.

### 2.1.7 Fosforo totale ( $P_{tot}$ )

I campioni sono stati sottoposti ad un trattamento preliminare mediante mineralizzazione acida impiegando una miscela  $HNO_3/HCl$  (1/3) per portare in soluzione il fosforo associato al particolato o presente in forma colloidale e/o organica.

Successivamente i campioni sono stati filtrati a 0,45  $\mu m$  e analizzati mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES). Il trattamento preliminare è stato eseguito sui campioni solidi secchi a 105 °C o liquidi tal quali.

### 2.1.8 Acidi grassi volatili (VFA)

Gli acidi grassi volatili sono stati analizzati utilizzando un gascromatografo Agilent 6890N, munito di colonna Agilent J&W DB-WAXetr (30 m x 0,530 mm x 1,0  $\mu m$  di spessore) e detector a ionizzazione di fiamma ( $T=250$  °C), utilizzando idrogeno come gas di trasporto.

Le analisi sono state eseguite impiegando una programmata di temperature da 120 a 200 °C. Il metodo utilizzato prevede l'aggiunta di acido etilbutirrico come standard interno e la filtrazione del campione a 0,45 µm. Gli acidi grassi volatili rilevati dall'analisi sono quelli di maggior importanza nel processo anaerobico, essi sono compresi nell'intervallo tra C2 e C7. La concentrazione di VFA è data dalla somma di acido acetico, propionico, butirrico, i-butirrico, pentanoico, i-pentanoico, caproico, i-caproico, eptanoico, espressa in mgCOD/L.

La determinazione è stata eseguita soltanto per i campioni liquidi.

### 2.1.9 Alcalinità

Il metodo prevede la sua determinazione mediante titolazione con acido cloridrico a concentrazione nota, utilizzando un pH-metro, distinguendo l'alcalinità parziale (PA, titolazione fino a pH 6,0) da quella totale (TA, titolazione fino a pH 4,0). L'alcalinità parziale è imputabile allo ione bicarbonato e, secondariamente, all'ammoniaca libera (NH<sub>3</sub>), mentre l'alcalinità totale è dovuta oltre alle sopracitate specie chimiche, alle basi coniugate degli acidi grassi volatili; pertanto la differenza tra le due alcalinità citate fornisce, in prima approssimazione, la concentrazione di VFA presenti nel mezzo di reazione.

La determinazione di questo parametro è stata eseguita sul permeato e la quantificazione è avvenuta impiegando l'Eq. 12:

$$\text{Alcalinità (mg}_{\text{CaCO}_3}\text{/L)} = \frac{50000 * V_{\text{HCl}} * N_{\text{HCl}}}{V_c} \quad (\text{Eq. 12})$$

dove  $V_{\text{HCl}}$  è il volume di acido impiegato nella titolazione,  $N_{\text{HCl}}$  è la normalità dell'acido cloridrico impiegato e  $V_c$  è il volume di campione titolato.

## 2.2 PIANO SPERIMENTALE

Il piano sperimentale ha previsto come prima fase quella di caratterizzazione dei substrati e dell'inoculo. Quest'ultimo è stato fatto acclimatare mantenendo il reattore a 37

°C. Una volta confermata l'attività della biomassa, il reattore è stato alimentato giornalmente utilizzando i singoli substrati in. Per ciascuna matrice sono state eseguite prove preliminari e prove al raggiungimento dello stato pseudo-stazionario. Il contenuto di solidi totali (TS) all'interno del reattore è stato mantenuto al di sotto degli 80 gTS/kg in modo da preservare la membrana.

### 2.3 CARATTERIZZAZIONE DELL'INOCULO E DEI SUBSTRATI E PARAMETRI DI STABILITA'

Campioni di substrati e dell'inoculo utilizzati sono stati analizzati come descritto precedentemente. Le matrici sono state campionate in triplo presso i diversi produttori locali, mentre l'inoculo proviene da un altro reattore in scala pilota.

Durante la caratterizzazione dell'inoculo e dei substrati sono stati analizzati parametri quali solidi totali (TS), solidi volatili (VS), domanda chimica di ossigeno (sCOD e COD), domanda biochimica di ossigeno (BOD<sub>5</sub>), azoto totale di Kjeldahl (TKN), azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), pH e fosforo totale (P<sub>tot</sub>). Detti parametri sono stati monitorati sui substrati e digestati anche durante le fasi di esercizio.

La sperimentazione ha riguardato il test del processo su diverse matrici di origine agroindustriale. Nello specifico, sono stati testate le seguenti matrici:

- Pollina, derivante da allevamenti di galline ovaiole, non completamente intensivi;
- Feccia di vinacce, tratta da cantine operanti in zona nord-est;
- Siero di latte, da industria lattiero casearia principalmente legata alla produzione di formaggi.

La produzione di biogas giornaliera è stata quantificata tramite un misuratore di flusso (Ritter Company) e la composizione del gas monitorata utilizzando un analizzatore ad infrarossi (Optima 7 biogas - MRU).

Nel capitolo successivo vengono riportate le risultanze relative a ciascuna matrice in termini di caratterizzazione.

### 2.4 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO PILOTA

La sperimentazione è stata condotta utilizzando un reattore in scala pilota da 30 L di volume di lavoro a singola fase. E' stato impiegato un sistema di mescolamento meccanico

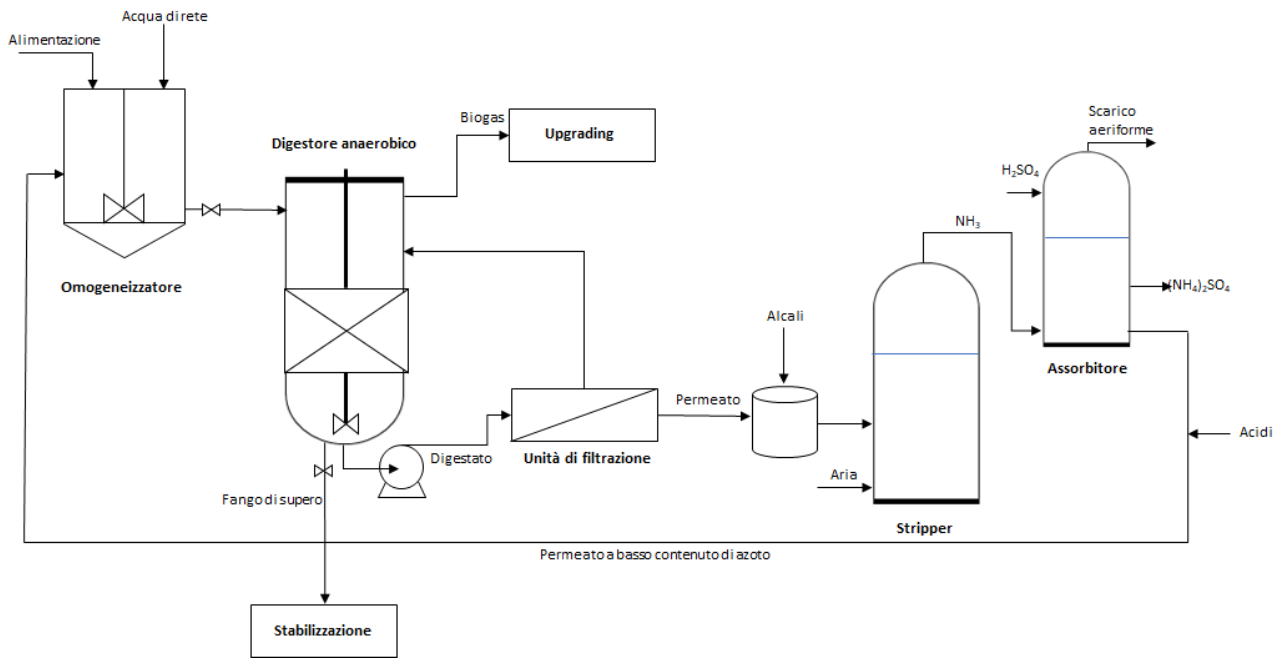
continuo tramite motoriduttore (Buonfiglioli VF 49). La temperatura è stata mantenuta costante usufruendo di una camicia esterna a resistenza, controllata digitalmente tramite una termocoppia posizionata all'interno del digestore stesso. Nella parte superiore del reattore sono presenti il tubo di ingresso dell'alimentazione e una valvola che collega il reattore ad una guardia idraulica e successivamente al contatore volumetrico del gas prodotto. L'energia necessaria alla filtrazione tramite membrana viene fornita da una pompa centrifuga a girante aperta (Calpeda C 20E). L'impianto AnMBR presenta inoltre una configurazione a membrana polimerica tubolare esterna (polivinilidene fluoruro con pori da 0,1  $\mu\text{m}$  - PCI Membranes Ultrafiltration) con il modulo di filtrazione immerso nella fase liquida detta permeato. Quest'ultimo può essere raccolto per venire successivamente sottoposto a stripping, mentre il concentrato viene ricircolato nel reattore. Il processo di stripping del permeato è stato eseguito settimanalmente in un serbatoio da 30 L mantenuto a 50 °C e aggiungendo NaOH per innalzare il pH del liquido fino a 9,5. Lo stripping dell'ammoniaca è stato condotto utilizzando aria, bloccando poi l'ammoniaca estratta in fase gas per assorbimento in una soluzione di acido solforico posta a valle.

E' presente inoltre una valvola nel fondo del reattore per lo scarico dei fanghi di supero (Figura 22). La Figura 23 evidenzia lo schema di flusso del processo.

*Figura 22. Impianto AnMBR.*



Figura 23. Schema di flusso del processo.



### 3 RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1 CARATTERIZZAZIONE DEI SUBSTRATI E DELL'INOCULO

##### 3.1.1 Caratterizzazione della pollina e dell'inoculo utilizzato per lo start up del processo.

I campioni di pollina (CM) e dell'inoculo utilizzati durante la sperimentazione sono stati analizzati e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 15. La CM è stata campionata in triplo presso quattro stabilimenti di produzione di uova locali, mentre l'inoculo proviene da un reattore in scala pilota precedentemente alimentato a letame.

*Tabella 15. Caratteristiche chimico-fisiche della pollina e dell'inoculo.*

Parametro	CM1	CM2	CM3	CM4	Inoculo
TS (gTS/kg)	289 ± 13	453 ± 47	434 ± 33	385 ± 94	22,5
VS (gVS/kg)	153 ± 33	301 ± 26	231 ± 7	241 ± 53	10,6
VS/TS (%)	53	66	53	63	47
Ceneri (%)	47 ± 10	33 ± 3	47 ± 3	37 ± 5	53
sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)	13467 ± 1730	18993 ± 935	13835 ± 3783	11085 ± 4766	-
COD (mgO <sub>2</sub> /gTS)	663 ± 93	605 ± 71	500 ± 31	697 ± 84	344
BOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	10527 ± 2753	11329 ± 1077	5290 ± 1058	7461 ± 459	-
TKN (mgN/gTS)	23,0 ± 6,6	-	-	19,0 ± 5,1	-
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mgN/L)	1881 ± 110	2643 ± 729	1010 ± 157	1515 ± 544	2550
pH	7,8 ± 0,9	7,7 ± 0,4	8,4 ± 0,1	7,6 ± 8,2	9,1
P <sub>tot</sub> (mgP/gTS)	21,3 ± 4,9	16,6 ± 1,0	34,2 ± 4,0	24,7 ± 3,1	-

CM1: S. Maria di Sala (VE); CM2: Volpago del Montello (TV); CM3: Scorzè (VE); CM4: Preganziol (TV).

Le analisi dei diversi campioni di pollina hanno evidenziato una relativa variabilità del substrato, ma i risultati sono in sostanziale accordo con i dati riscontrati in letteratura (RiducaReflui, 2014). Le caratteristiche chimico-fisiche della pollina dipendono dalla specie, dalla tipologia di stabulazione, dall'alimentazione e dalla stagione come si può osservare dalle Figura 24 e Figura 25.

Figura 24. TS e VS nei vari campioni di pollina.

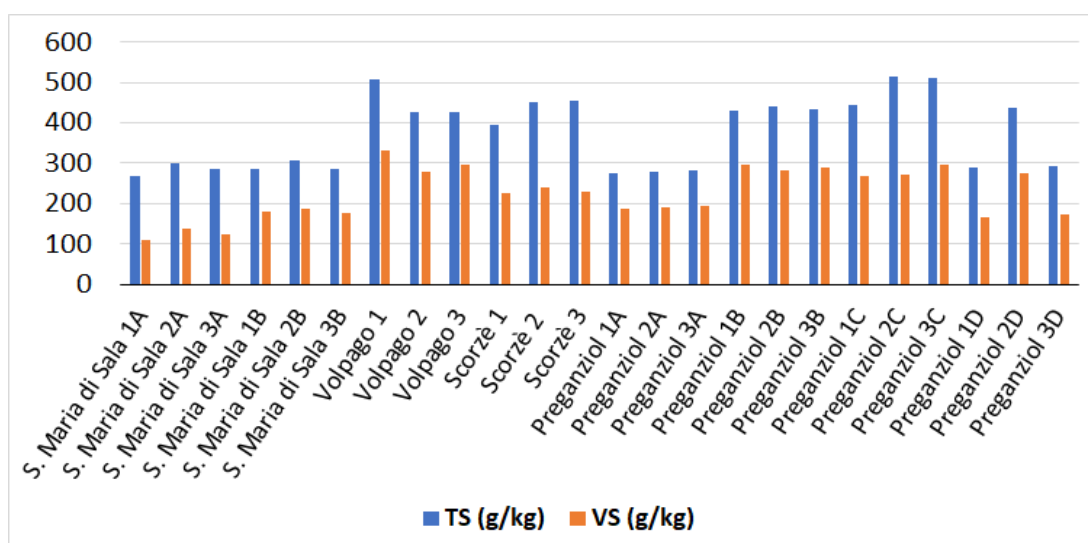
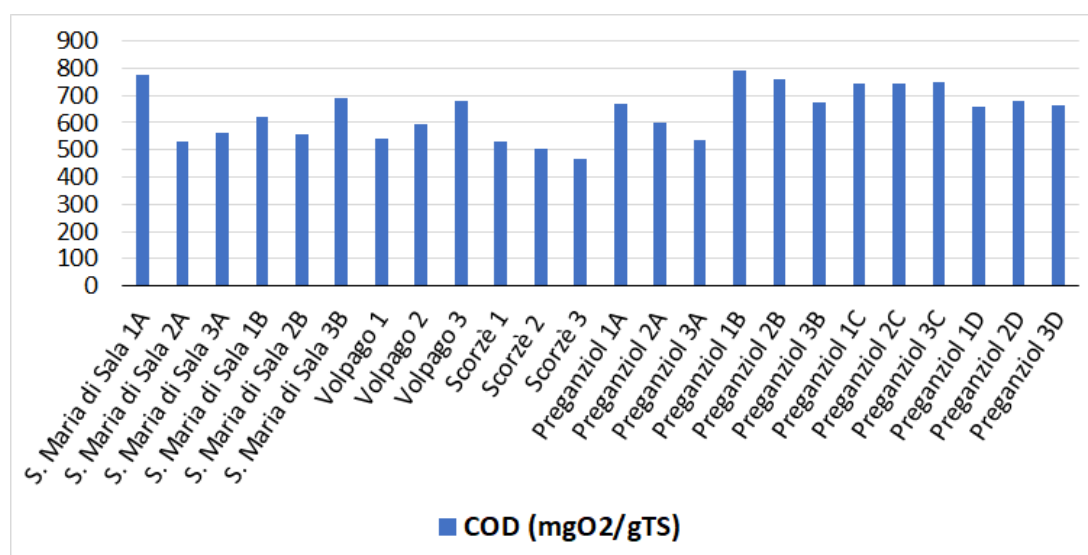


Figura 25. COD nei vari campioni di pollina.



Dati di letteratura\*: TS: 467-688 g/kg; VS: 397-530 g/kg; COD: 751-1000 g/kg -  
 \*Progetto RiducaReflui – Nitrati da problema a risorsa – Finanziato dalla Regione Veneto con D.G.R. 4031



La pollina è caratterizzata da un tenore in sostanza secca e ceneri molto elevato e ciò è dovuto all'alimentazione ricca in carbonato di calcio, necessario per la produzione del guscio dell'uovo. La qualità del substrato dipende dalle sue caratteristiche intrinseche ma anche dal periodo stagionale e dalle modalità di stoccaggio prima dell'utilizzo. Solitamente durante l'inverno il tenore di sostanza secca risulta essere minore a causa della ridotta ventilazione e dalle minori temperature. Inoltre, una prolungata conservazione in cumulo determina l'instaurarsi di fenomeni degradativi di carattere aerobico e anaerobico che ne riducono progressivamente il contenuto energetico.

I campioni analizzati hanno presentato contenuti di solidi volatili (VS) tra 53 e 66% (relativamente alla sostanza secca), risultando essere quindi abbastanza biodegradabili e utilizzabili come substrato per la produzione di biogas attraverso digestione anaerobica.

Ad oggi gli scarti avicoli trovano impiego negli impianti di digestione anaerobica, grazie a caratteristiche quali l'elevato tenore di sostanza secca che riduce i costi di trasporto ed i volumi di digestato, la buona resa specifica in termini di quantità e qualità di biogas, la presenza di elementi minerali indispensabili per le reazioni biochimiche della flora microbica ed il buon potere tampone dovuto all'elevata alcalinità.

L'elevato contenuto di azoto (19-23 mgN/gTS) rispetto al substrato tal quale risulta essere l'elemento critico caratterizzante di questo substrato. La decomposizione di substrati ricchi in sostanze azotate tramite digestione anaerobica porta alla formazione e successivo accumulo di elevate quantità di azoto ammoniacale, che può causare inibizione del processo. Quindi l'utilizzo della pollina come substrato per la digestione anaerobica deve essere attentamente valutato a causa del possibile effetto inibitore dell'azoto ammoniacale e delle elevate quantità di sedimenti nel digestore determinate dal carbonato di calcio. L'elevato tenore in azoto e carbonati se da un lato richiede un controllo attento dei quantitativi introdotti, dall'altro conferisce alle deiezioni avicole una buona capacità tampone, che risulta utile per la stabilità del processo.

Al fine di tenere sotto controllo il sistema, devono essere condotte analisi con frequenza elevata dei parametri di stabilità quali l'alcalinità, pH, VFA e azoto ammoniacale. In alternativa si possono accoppiare agli impianti di DA delle tecnologie per la riduzione della concentrazione di azoto ammoniacale, sia nel digestato ricircolato sia nelle linee di trattamento post-digestione.

### 3.1.2 Caratterizzazione della feccia e dell'inoculo utilizzato per lo start-up del processo.

La feccia (WL) è il residuo che decanta dopo i processi di fermentazione e vinificazione ed è costituita generalmente da lieviti esausti, tartrati, e residui solidi derivanti dall'uva. Le analisi di diversi campioni di feccia hanno evidenziato l'elevata variabilità del substrato e risultano essere in accordo con i dati riscontrati in letteratura riguardo gli scarti di vinificazione (Da Ros et al. 2016). La WL presenta elevati contenuti di materia organica e la maggior parte di essa si presenta sotto forma solubile.

Campioni di WL e dell'inoculo utilizzati sono stati analizzati e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 16. Il substrato è stato campionato in triplo presso tre diversi produttori locali di vino, mentre l'inoculo proviene da un reattore in scala pilota precedentemente alimentato a pollina.

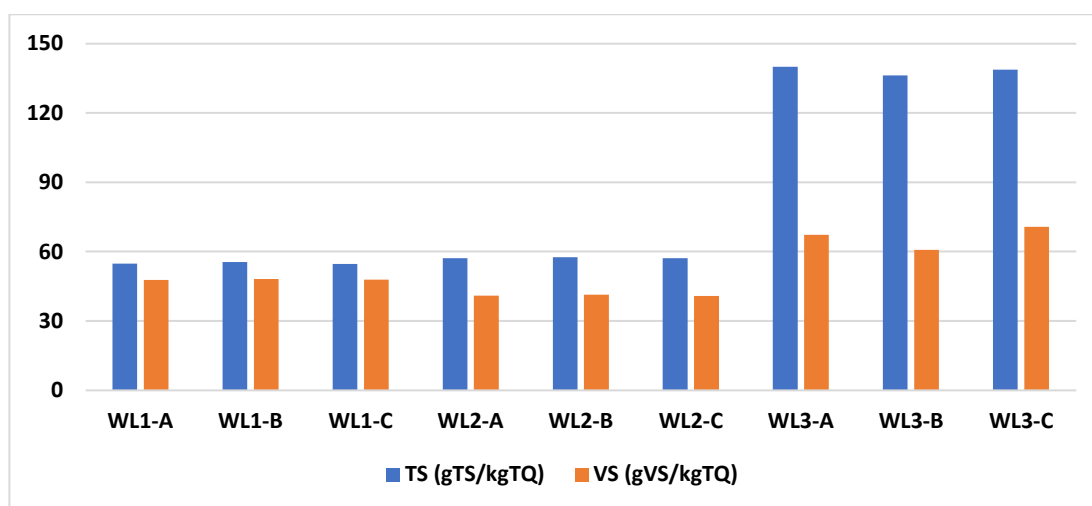
*Tabella 16. Caratteristiche chimico-fisiche dei campioni di feccia e dell'inoculo.*

Parametro	WL1	WL2	WL3	Inoculo
TS (gTS/kg)	55,0 ± 0,4	57,3 ± 0,2	138 ± 2	57,0
VS (gVS/kg)	47,9 ± 0,2	41,0 ± 0,3	66,2 ± 5,1	22,0
VS/TS (%)	87	72	48	39
Ceneri (%)	12,8 ± 0,3	28,3 ± 0,3	52,2 ± 3,2	61
sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)	81848 ± 1512	133333 ± 18977	124333 ± 8963	-
COD (mgO <sub>2</sub> /gTS)	976 ± 16	767 ± 54	602 ± 66	440
BOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	80055 ± 2663	142477 ± 5325	98747 ± 3054	-
TKN (mgN/gTS)	41,5 ± 3,7	20,5 ± 2,6	22,5 ± 0,7	15,8
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mgN/L)	632 ± 57	66,8 ± 8,7	85,7 ± 0,1	2156
pH	3,42 ± 0,02	3,80 ± 0,06	4,32 ± 0,02	8,11
P <sub>tot</sub> (mgP/gTS)	6,96 ± 1,3	1,52 ± 0,14	1,86 ± 0,16	64,3

WL1: Annone Veneto (VE) – feccia rossa; WL2: Noale (VE) – feccia rossa; WL3: Conegliano (TV) – feccia bianca.

Si osserva una rilevante eterogeneità nel contenuto in solidi totali e conseguentemente solidi volatili. La feccia bianca (WL3) ha presentato un maggior contenuto di solidi totali a causa della presenza di bentonite, un materiale inerte utilizzato durante il processo di vinificazione, per rimuovere i solidi sospesi e particelle colloidali. I campioni analizzati hanno presentato contenuti di solidi volatili (VS) tra 48 e 87% (relativamente alla sostanza secca), risultando essere quindi altamente biodegradabili e utilizzabili come substrato per la produzione di biogas attraverso digestione anaerobica (Figura 26).

*Figura 26. TS e VS nei vari campioni di feccia.*

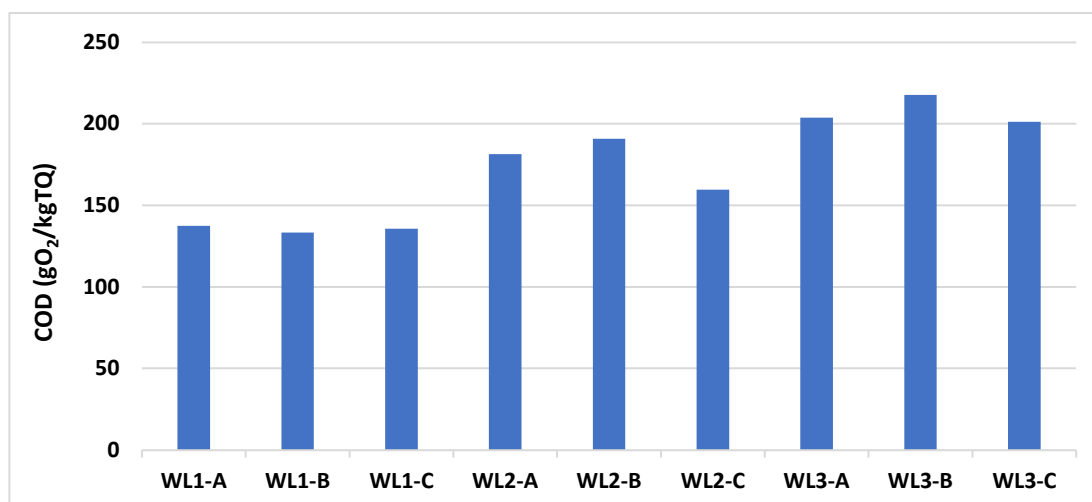


La feccia ha presentato valori di COD totale tra 135 e 207 gO<sub>2</sub>/kgTQ (Figura 27), con oltre il 60% sotto forma solubile. Il substrato è quindi caratterizzato da un tenore in sostanza organica disciolta molto elevato e ciò è dovuto alla presenza di acidi organici, zuccheri e alcol.

La fluttuazione del contenuto in solidi e del COD è comunque comprensibile considerando le elevate variazioni stagionali del processo di produzione vinicola. Inoltre, possono incidere fattori come il tipo di vino prodotto e la fermentazione biologica.

Il contenuto in azoto e fosforo risulta essere basso rispetto al quantitativo di carbonio. Il rapporto tra C/N/P è stato di 354/8/1 per WL1, 2034/14/1 per WL2 e 809/12/1 per WL3, mostrando un maggior squilibrio dei nutrienti nel secondo e terzo caso.

Figura 27. COD nei vari campioni di feccia.



### 3.1.3 Caratterizzazione del siero di latte e dell'inoculo utilizzato per lo start-up del processo.

Campioni di siero (CW) e dell'inoculo utilizzati sono stati analizzati e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 17. Il substrato è stato campionato in triplo presso tre diversi produttori locali di formaggio, mentre l'inoculo proviene da un reattore in scala pilota precedentemente alimentato a letame.

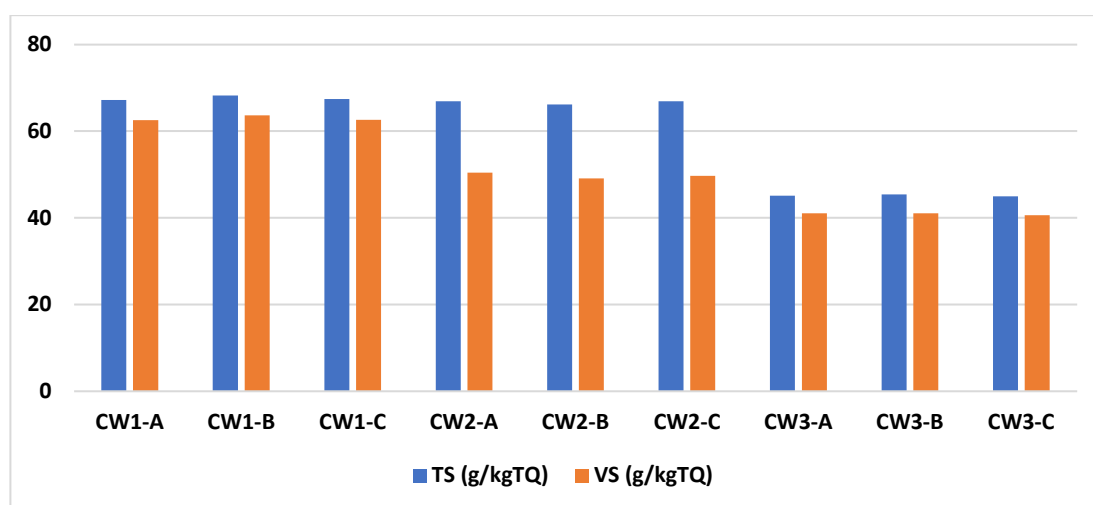
Si osserva una relativa eterogeneità nel contenuto in solidi totali e conseguentemente solidi volatili. CW3 ha presentato un minor contenuto di solidi totali rispetto a CW1 e CW2 e ciò potrebbe essere dovuto alle differenti lavorazioni eseguite. I campioni analizzati hanno presentato contenuti di solidi volatili (VS) tra 44 e 94% (relativamente alla sostanza secca), risultando essere quindi altamente biodegradabili e utilizzabili come substrato per la produzione di biogas attraverso digestione anaerobica (Figura 28).

Tabella 17. Caratteristiche chimico-fisiche dei campioni di siero e dell'inoculo.

Parametro	CW1	CW2	CW3	Inoculo
TS (gTS/kg)	67,2 ± 0,5	66,9 ± 0,4	45,1 ± 0,2	72,0
VS (gVS/kg)	62,9 ± 0,6	49,7 ± 0,7	40,9 ± 0,3	28,0
VS/TS (%)	94	74	91	39
Ceneri (%)	7,0 ± 0,2	25,4 ± 0,7	9,4 ± 0,3	61
sCOD (mgO <sub>2</sub> /L)	61728 ± 1069	55046 ± 917	47147 ± 1376	1200
COD (mgO <sub>2</sub> /gTS)	777 ± 97	807 ± 15	992 ± 61	488
BOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	54311 ± 611	23981 ± 1616	25921 ± 1907	-
TKN (mgN/L)	1359 ± 41	439 ± 32	846 ± 203	2628
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mgN/L)	255 ± 7	120 ± 7	170 ± 13	1918
pH	4,34 ± 0,01	5,71 ± 0,01	4,13 ± 0,02	8,37
P <sub>tot</sub> (mgP/L)	567 ± 66	111 ± 19	72 ± 2	3150

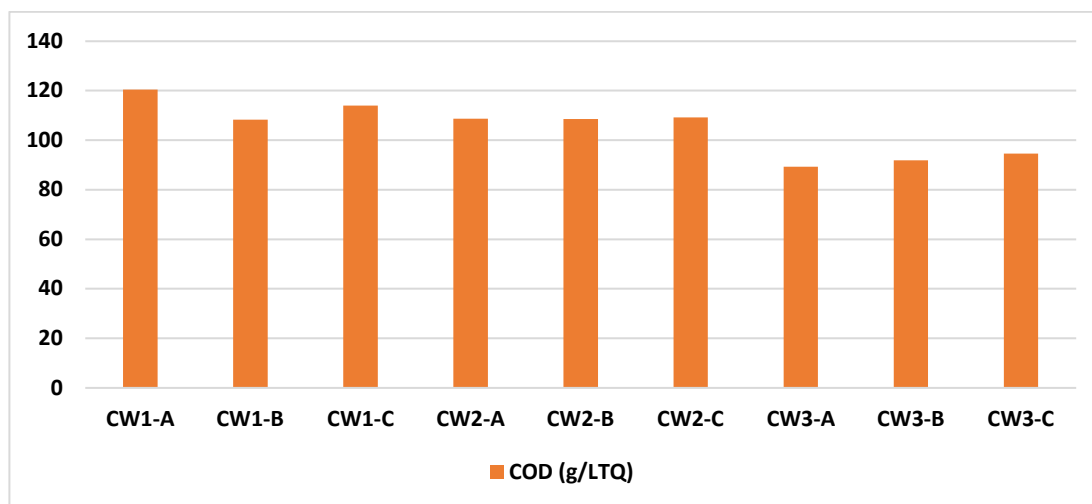
CW1: Cavaso del Tomba; CW2: Casale sul Sile (TV); CW3: Breda di Piave (TV).

Figura 28. TS e VS nei vari campioni di siero.



Il siero ha presentato valori di COD totale tra 108 e 220 gO<sub>2</sub>/LTQ (Figura 29), con oltre il 55% sotto forma solubile.

Figura 29. COD<sub>tot</sub> nei vari campioni di siero.



Il contenuto in azoto e fosforo risulta essere basso rispetto al quantitativo di carbonio. Il rapporto tra C/N/P è stato di 200/2/1 per WL1, 983/4/1 per WL2 e 1270/12/1 per WL3, mostrando un maggior squilibrio dei nutrienti nel secondo campione.

## 3.2 DIGESTIONE ANAEROBICA DEI SUBSTRATI

### 3.2.1 Digestione anaerobica della pollina.

In questa sperimentazione è stata impiegata pollina (CM) come substrato per l'impianto AnMBR mantenuto in condizioni mesofile (37 °C) con diversi tempi di ritenzione idraulica (HRT), complessivamente considerando l'intervallo tra 9 e 49 giorni. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,0 fino a 7,6 kgVS/m<sup>3</sup>d in modo da verificare il carico massimo sopportato dal sistema. Una volta individuate le condizioni ottimali di carico, sono state testate tre diverse condizioni operative in base ai parametri di stabilità riscontrati durante la sperimentazione. Le condizioni operative vengono riassunte in Tabella 18.

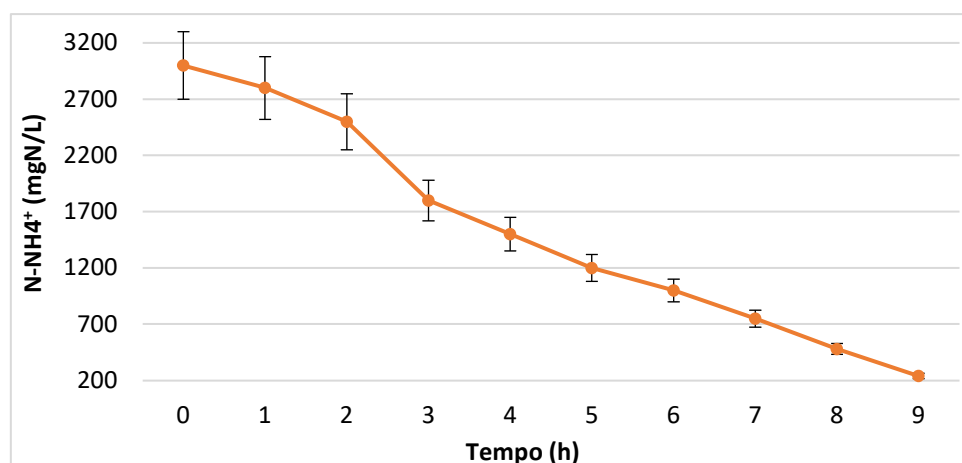
Tabella 18. Condizioni operative durante la sperimentazione con la pollina.

RUN		HRT	OLR	ALIMENTAZIONE
		d	kgVS/m <sup>3</sup> d	(w/w)
<b>Prove preliminari</b>		9,0-30	1,0-7,6	0,22/0,78 (CM/acqua)
<b>Condizioni di esercizio</b>	1° condizione	17-30	1,3-2,4	0,22/0,78 (CM/acqua)
	2° condizione	20-49	1,1-2,0	0,22/0,39/0,39 (CM/acqua/permeato)
	3° condizione	21	1,4-2,0	0,22/0,72/0,72 (CM/acqua/permeato)

### 3.2.1.1 Strippaggio dell'ammoniaca

Il processo di strippaggio dell'ammoniaca del permeato è stato condotto una volta alla settimana sul permeato accumulato e l'effluente risultante da tale procedimento è stato successivamente utilizzato per la preparazione della miscela di alimentazione. La concentrazione di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> presente nell'effluente prima dello strippaggio ha raggiunto valori tra 1900 e 3600 mg/L. Il procedimento è stato eseguito in un serbatoio da 30 L, mantenuto a 50 °C e utilizzando NaOH per portare il pH del liquido a 9,5. Durante il trattamento sono stati effettuati campionamenti ogni ora per monitorare la concentrazione di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Figura 30) ed il pH. Lo strippaggio è stato eseguito fino a portare la concentrazione di azoto ammoniacale al di sotto dei 200 mg/L ed il permeato a ridotto contenuto di azoto è stato riutilizzato per la preparazione dell'alimentazione previa correzione del pH.

Figura 30. Concentrazione di N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/L) durante il processo di strippaggio.



### 3.2.1.2 Prove preliminari

Durante le prove preliminari l'inoculo è stato acclimatato mantenendolo a 37 °C per una settimana all'interno del digestore mescolato e privo di alimentazione. Una volta confermata l'attività della biomassa il digestore è stato mantenuto sotto condizioni di mesofilia (37 ± 2 °C) ed è stato alimentato quotidianamente con una miscela di CM4 e acqua di rete in un rapporto di 0,22/0,78 in peso. La pollina necessita di un pretrattamento per rimuovere piume e sassolini di carbonato di calcio presenti nella matrice in modo da preservare la membrana.

Campioni di CM4 pretrattati sono stati analizzati periodicamente durante le prove preliminari e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 19.

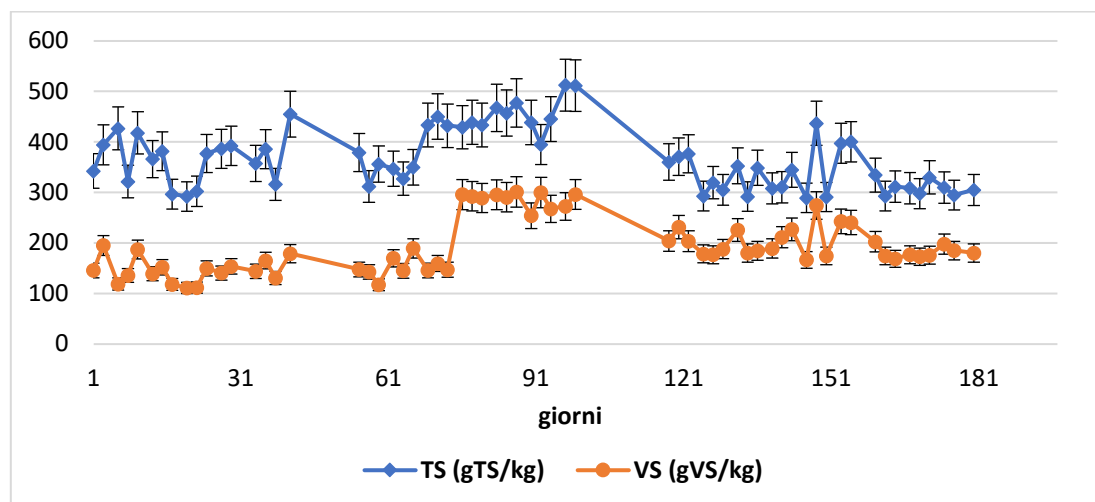
*Tabella 19. Caratteristiche chimico-fisiche di CM4 dopo pretrattamento utilizzata durante le prove preliminari.*

Parametro	Unità di misura	Valore medio ± deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	373 ± 61	289-513
VS	gVS/kg	193 ± 56	111-301
VS/TS	%	52 ± 11	28-69
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	577 ± 134	368-878
TKN	mgN/gTS	19 ± 5	12-30
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	30 ± 9	17-46

Riguardo alle caratteristiche del substrato, come si può osservare dalla Figura 31, la pollina utilizzata dopo pretrattamento presenta una quantità di solidi totali e solidi volatili comunque abbastanza variabile. Il rapporto percentuale tra VS and TS presenta un valore medio di 52%, il che fa presumere un discreto potenziale di produzione di biogas.



Figura 31. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante le prove preliminari con la pollina CM4.



In Tabella 20 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla fase preliminare.

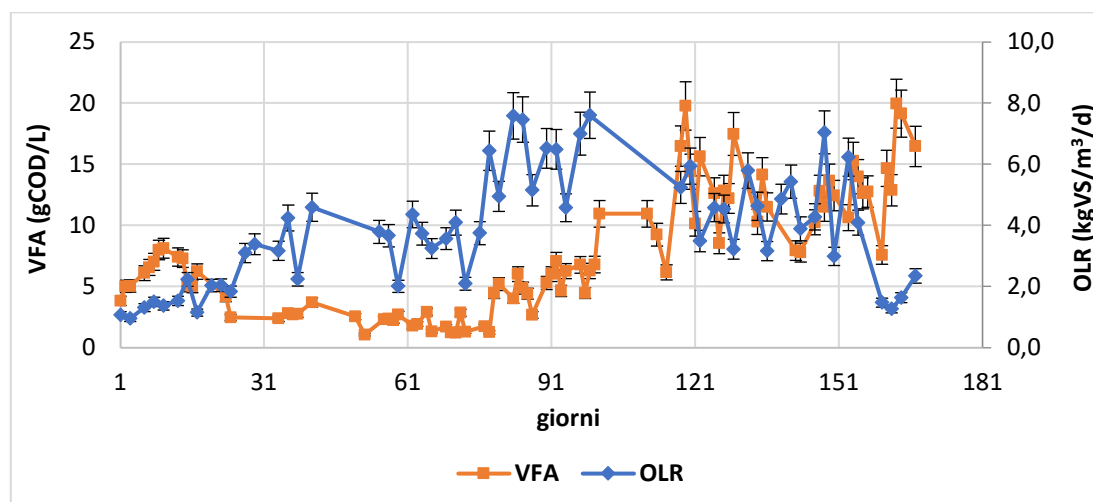
Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato progressivamente da 1,0 a 7,6 kgVS/m<sup>3</sup>d in circa 100 giorni per successivamente ridurlo lentamente in modo da studiare il carico massimo sopportato dal sistema (Figura 32). In questa fase di verifica di raggiungimento delle condizioni massime di carico sopportabili dal sistema, sono stati monitorati i parametri di stabilità della catena trofica, in particolare il contenuto in VFA. In Figura 32 sono riportati parallelamente l'andamento del carico organico applicato e il corrispondente aumento dell'accumulo in VFA all'interno del digestore.

In particolare, si noti come nelle condizioni iniziali seguenti lo start up (gg. 40-70), dove il carico applicato è stato mantenuto intorno ai 3-4 kgVS/m<sup>3</sup>d, il contenuto in acidi risultò piuttosto basso, ovvero intorno ai 2-3 gCOD/L.

Tabella 20. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con la pollina.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	108 $\pm$ 33	65-169
VS	gVS/kg	47 $\pm$ 11	26-66
VS/TS	%	45 $\pm$ 6	34-57
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	11701 $\pm$ 3427	6857-21500
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	2597 $\pm$ 518	1530-3797
P <sub>tot</sub>	mgP/L	73 $\pm$ 60	5-176
pH	-	8,30 $\pm$ 0,20	7,93-8,85
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	6,40 $\pm$ 1,38	3,29-9,08
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	11,74 $\pm$ 2,09	6,44-15,04
VFA	gCOD/L	7,96 $\pm$ 5,11	1,06-19,95
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	2208 $\pm$ 376	1430-2980
SGP	m <sup>3</sup> /kgVS	0,33 $\pm$ 0,12	0,13-0,64
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	1,30 $\pm$ 0,86	0,15-3,53
CH <sub>4</sub>	%	54 $\pm$ 17	5,0-72

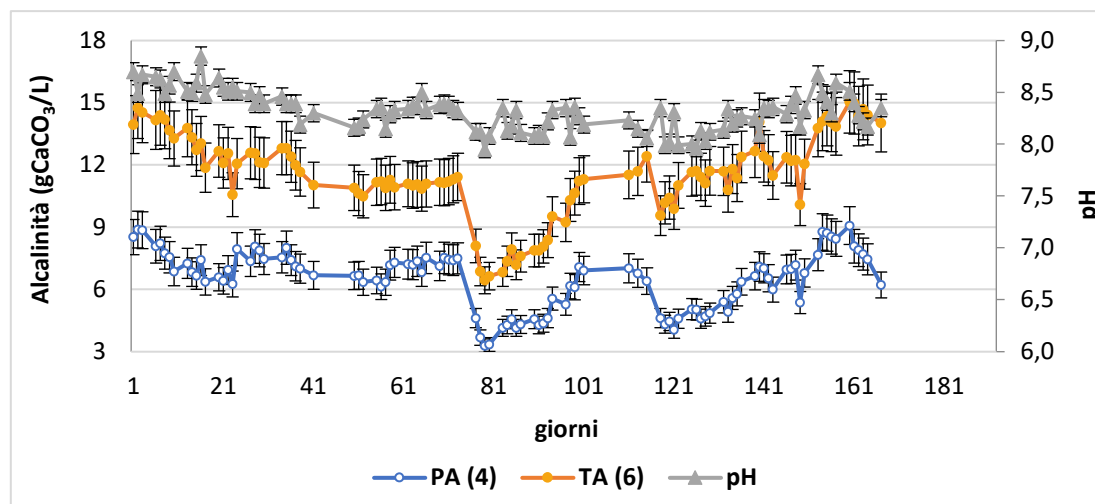
Figura 32. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con la pollina.



A partire dal 70° giorno, aumentando il carico organico fino a valori superiori ai 7 kg/VS/m<sup>3</sup>d è stato riscontrato un incremento delle concentrazioni dei VFA che hanno superato i 10 gCOD/L al 100° giorno. Il carico organico è stato quindi ridotto ma il sistema non è stato in grado di ripristinare le concentrazioni di stabilità precedenti, ossia le condizioni di sovraccarico non sono state compensate dal sistema neppure nel lungo periodo.

In Figura 33 si possono osservare gli andamenti di pH e alcalinità parziale e totale. Si osservano variazioni di pH nell'intervallo tra 7,93 e 8,85. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 3,20 e 9,08 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 6,44 e 15,04 mgCaCO<sub>3</sub>/L. Si noti come i valori di alcalinità totale a pH 4 seguano un andamento che ricalca quello dei VFA, ovvero partono da livelli elevati all'inizio, scendendo progressivamente con l'aumento del carico, per poi tornare a valori elevati dopo il giorno 120, quando vengono ripristinate condizioni di carico medie e quindi sostenibili per il processo. In sostanza, si conferma che l'intervallo di carico intorno ai 3-4 kgVS/m<sup>3</sup>d è quello che consente di avere un processo sostanzialmente stabile in queste condizioni.

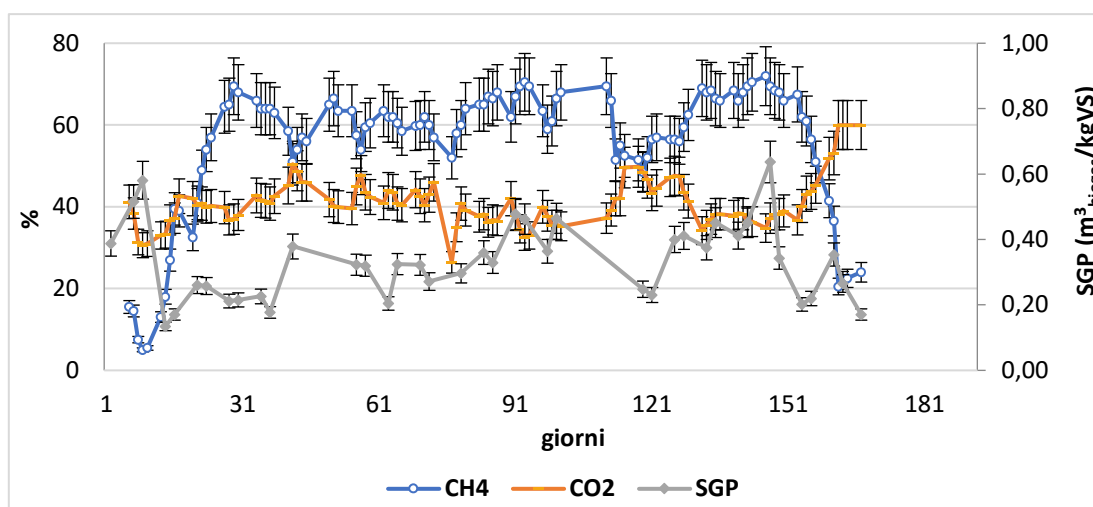
*Figura 33. Andamento dell'alcalinità parziale (PA), alcalinità totale (TA) e pH durante le prove preliminari con la pollina.*



Durante l'esercizio è stata monitorata anche la percentuale di metano presente nel biogas, che presenta valori mediamente compresi tra il 60 e 70%, con un valore medio di 62% nel periodo tra il 27° ed il 157° giorno (Figura 34). Fanno eccezione i periodi di start up iniziale e gli ultimi 30 giorni di esercizio, dove la percentuale rilevata è sostanzialmente incompatibile con un corretto sviluppo del processo. Resta da chiarire se la diminuzione

registrata a fine prova possa essere imputata alle precedenti condizioni di sovraccarico del sistema, oppure sia causata da altri fattori. Il valore medio di produzione specifica di gas (SGP) è stato di  $0,33 \text{ m}^3_{\text{biogas}}/\text{kgVS}$ , non elevato ma comunque in linea con questa matrice, che risente ovviamente dei problemi legati alla massiccia presenza di composti azotati ( $>2,2 \text{ gN-NH}_4^+/\text{L}$ ).

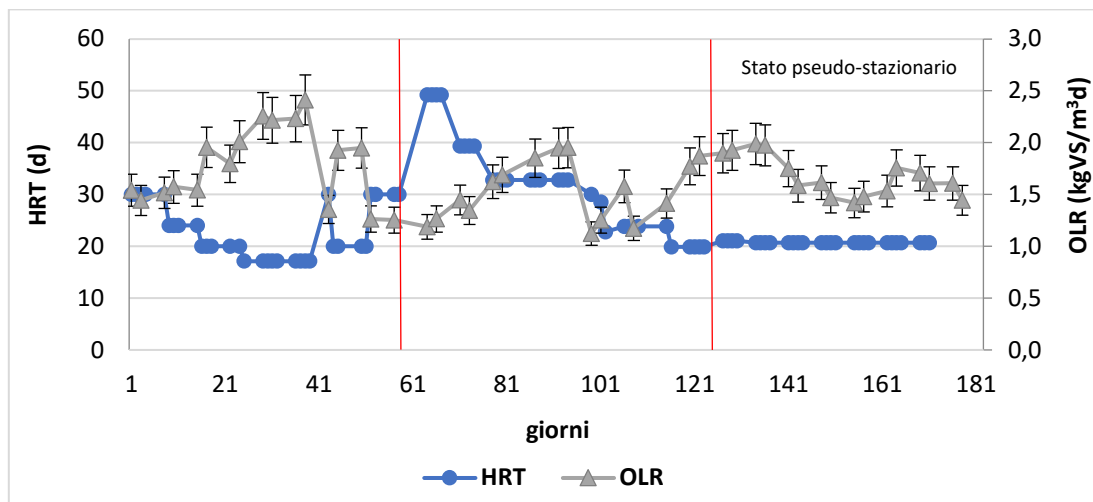
*Figura 34. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO<sub>2</sub> e %CH<sub>4</sub>) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con la pollina.*



### 3.2.1.3 Periodi di esercizio

A valle delle prove preliminari precedentemente condotte, sono state sperimentate tre diverse condizioni di esercizio. La prima, comprendente la fase di start-up, è relativa al periodo tra il 1° ed il 60° giorno, la seconda tra il 61° ed il 124° giorno ed infine la terza tra il 125° ed il 180° giorno. Quest'ultima può essere considerata relativamente stazionaria in base ai risultati delle analisi e le condizioni di stabilità del processo. La differenza sostanziale tra le tre condizioni risiede nel fatto che la prima è stata condotta senza ricorrere allo stripping dell'ammoniaca nel liquido di ricircolo, mentre nella seconda e la terza si è ricorso a questo approccio. In particolare, poi, nella terza condizione si è lavorato a condizioni di carico molto più costanti (HRT) (Figura 35).

Figura 35. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulica (HRT) durante l'esercizio con la pollina.



Campioni di CM1 e CM4 sono stati analizzati periodicamente durante le prove e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte (Tabella 21).

Tabella 21. Caratteristiche chimico-fisiche della pollina utilizzata durante l'esercizio.

#### CM1

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	278 $\pm$ 23	237-320
VS	gVS/kg	149 $\pm$ 15	126-176
VS/TS	%	54 $\pm$ 3	48-58
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	598 $\pm$ 66	472-785
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	19 $\pm$ 3	13-22
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	51 $\pm$ 25	30-94

#### CM4

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	280 $\pm$ 16	253-323
VS	gVS/kg	171 $\pm$ 16	140-211
VS/TS	%	61 $\pm$ 4	50-67
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	639 $\pm$ 76	502-828
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	26 $\pm$ 7	14-35
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	38 $\pm$ 22	12-101

Nelle seguenti tabelle vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alle tre fasi della sperimentazione.

*Tabella 22. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese di produzione durante la prima fase di esercizio con la pollina.*

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	75 $\pm$ 7	55-82
VS	gVS/kg	30 $\pm$ 4	21-35
VS/TS	%	40 $\pm$ 2	38-43
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	6779 $\pm$ 1415	4310-9600
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	2906 $\pm$ 650	2145-3898
P <sub>tot</sub>	mgP/L	313 $\pm$ 89	179-448
pH	-	8,38 $\pm$ 0,10	8,17-8,62
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	9,41 $\pm$ 0,89	7,58-10,82
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	14,93 $\pm$ 2,02	11,87-18,04
VFA	gCOD/L	2,68 $\pm$ 1,82	0,45-7,11
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	2648 $\pm$ 577	1880-3720
SGP	m <sup>3</sup> /kgVS	0,44 $\pm$ 0,08	0,30-0,59
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0,80 $\pm$ 0,18	0,40-1,19
CH <sub>4</sub>	%	68 $\pm$ 4	58-76

Tabella 23. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la seconda fase di esercizio con la pollina.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	70 $\pm$ 5	61-79
VS	gVS/kg	28 $\pm$ 2	23-34
VS/TS	%	40 $\pm$ 1	38-44
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	4348 $\pm$ 1310	2264-6606
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	3261 $\pm$ 461	2739-4072
P <sub>tot</sub>	mgP/L	364 $\pm$ 106	237-527
pH	-	8,30 $\pm$ 0,13	8,09-8,58
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	8,89 $\pm$ 1,03	7,41-11,34
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	13,79 $\pm$ 1,60	11,22-17,30
VFA	gCOD/L	1,93 $\pm$ 1,08	0,38-3,47
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	2755 $\pm$ 452	1960-3600
SGP	m <sup>3</sup> /kgVS	0,55 $\pm$ 0,08	0,40-0,69
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0,84 $\pm$ 0,17	0,43-1,16
CH <sub>4</sub>	%	69 $\pm$ 3	59-75

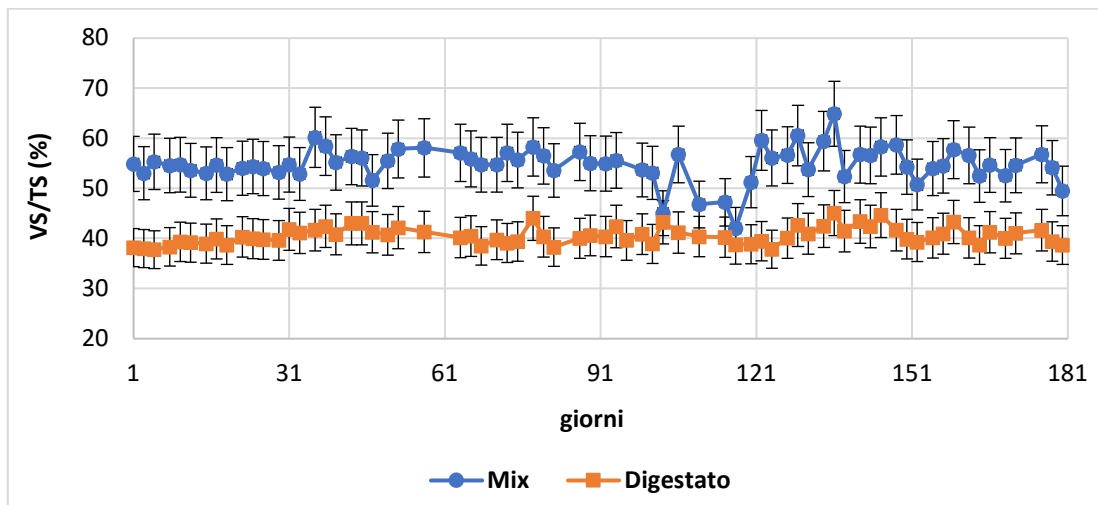
*Tabella 24. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato e dell'alimentazione, parametri di stabilità e rese di produzione durante la terza fase di esercizio con la pollina.*

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	61 $\pm$ 4	55-70
VS	gVS/kg	25 $\pm$ 2	22-32
VS/TS	%	41 $\pm$ 2	39-45
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	2318 $\pm$ 289	1604-2830
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	2508 $\pm$ 276	2128-2855
P <sub>tot</sub>	mgP/L	277 $\pm$ 119	147-452
pH	-	8,29 $\pm$ 0,05	8,19-8,42
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	8,55 $\pm$ 0,63	6,75-10,66
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	12,54 $\pm$ 0,74	10,31-14,79
VFA	gCOD/L	0,50 $\pm$ 0,24	0,17-1,0
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	2357 $\pm$ 300	1800-2914
SGP	m <sup>3</sup> /kgVS	0,59 $\pm$ 0,12	0,45-0,83
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	0,96 $\pm$ 0,13	0,75-1,26
CH <sub>4</sub>	%	66 $\pm$ 2	62-69

Per quanto attiene al digestato, dai dati riportati in Figura 36 si evince un rapporto abbastanza costante tra solidi volatili e totali (tra 38 e 45%). Invece per quanto riguarda la miscela di alimentazione il rapporto si presenta più variabile (tra 42 e 65%), ovviamente a causa della maggiore disomogeneità del substrato stesso. I dati indicano che in queste condizioni si è raggiunto mediamente un abbattimento su base VS del 57,5%, valore vicino ai normali valori attestanti la stabilizzazione di queste matrici (50%).



Figura 36. Rapporto VS/TS del digestato e della miscela di alimentazione durante l'esercizio.



Durante la prima condizione la biomassa è stata acclimatata e successivamente il reattore è stato alimentato utilizzando una miscela di CM4 (Tabella 18) e acqua di rete in un rapporto di 0,22/0,78 in peso. In base ai risultati ottenuti durante le prove preliminari il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,3 a 2,4 kgVS/m<sup>3</sup>d e HRT tra 17 e 30 giorni (Figura 35). In questa fase l'ammoniaca non è stata strippata dal permeato e si è verificato un graduale accumulo di tale composto fino ad eccedere i 3 gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. Al superamento di detta soglia si è osservato un incremento della concentrazione dei VFA fino al raggiungimento dei 6 gCOD/L (Figura 37). Il picco di concentrazione dell'ammoniaca corrisponde alla riduzione del contenuto di biogas, confermando la sua tossicità al processo (Figura 37 e Figura 40).

Elevate concentrazioni di VFA indicano uno sbilanciamento della catena trofica, che può essere il risultato dell'inibizione dell'attività dei batteri metanigeni, causata dall'accumulo di ammoniaca. Con l'obiettivo di recuperare la precedente stabilità del processo anaerobico, il carico organico volumetrico è stato ridotto facendo calare anche la produzione di biogas (Figura 38).

Figura 37. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA), azoto ammoniacale ( $N-NH_4^+$ ) e azoto totale (TKN) durante l'esercizio con la pollina.

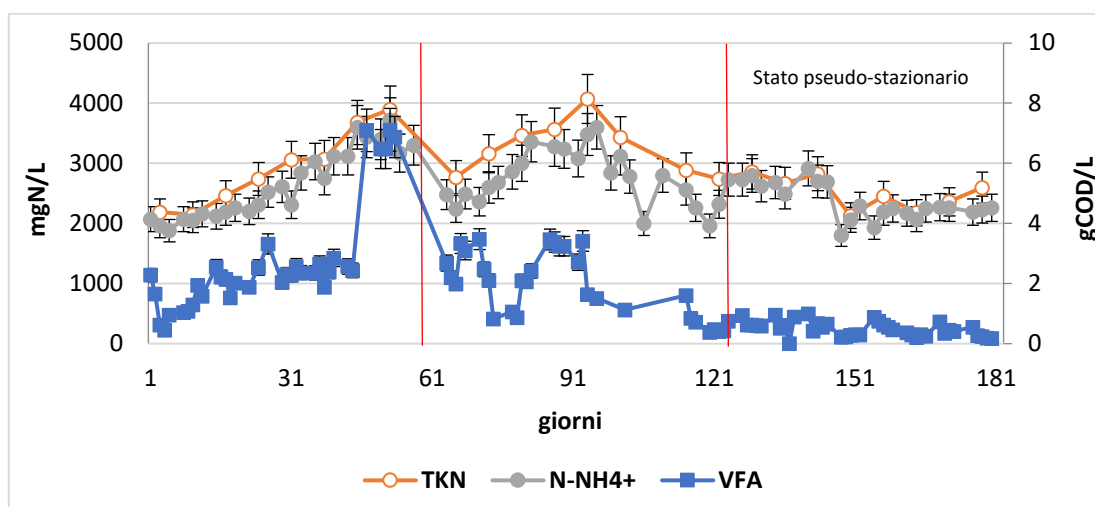
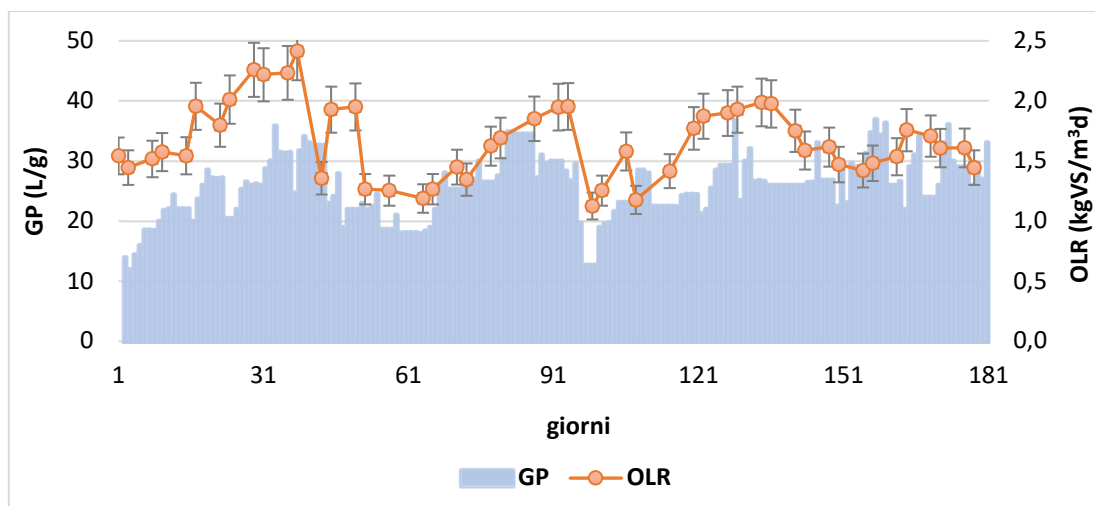
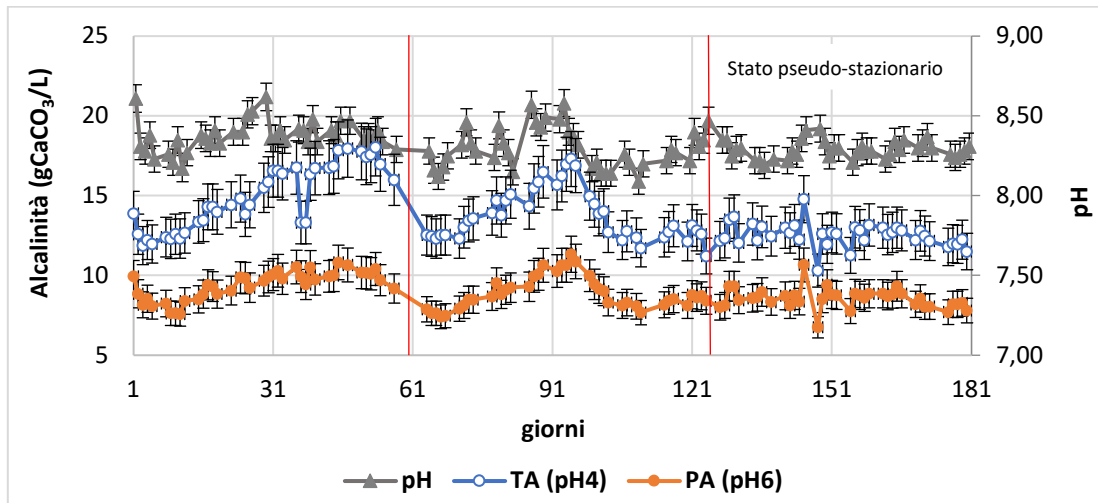


Figura 38. Produzione di gas giornaliera (GP) e carico organico volumetrico (OLR) durante le messe in marcia con la pollina.



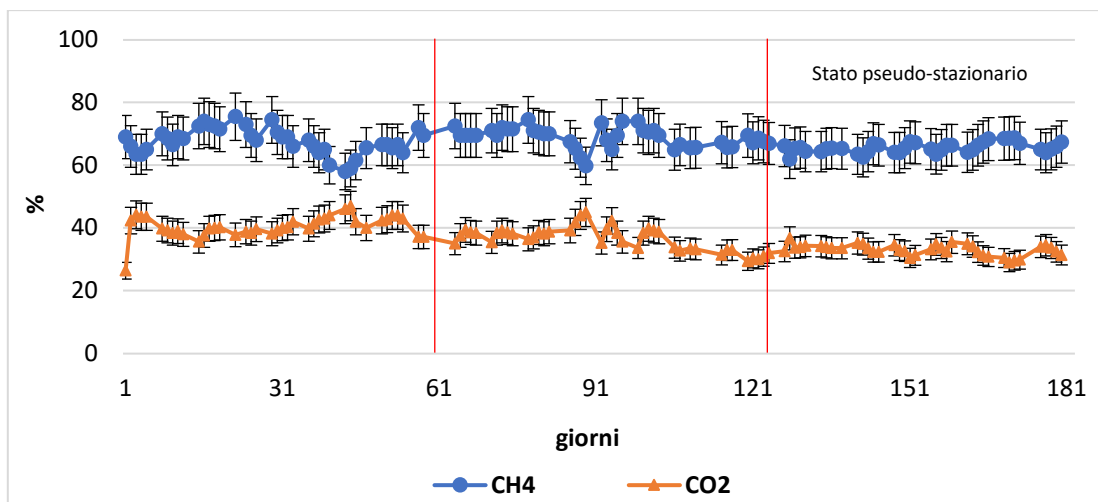
D'altra parte, i valori di pH e alcalinità sono rimasti comunque elevati durante tutto il primo periodo di esercizio (Figura 39).

Figura 39. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con la pollina.



La percentuale di metano presente nel biogas è stata monitorata durante l'esercizio ed il suo valore non è mai risultato inferiore ai 58%. Detto valore suggerisce che la metanogenesi non sia mai stata completamente inibita e che la produzione di metano può essere ottimizzata riducendo la concentrazione di ammoniaca nel reattore.

Figura 40. Composizione del biogas monitorata durante l'esercizio con la pollina.



Durante la seconda condizione, un sistema di strippaggio ad aria è stato impiegato per recuperare l'azoto e ridurre la tossicità causata dall'azoto ammoniacale. In questa fase, tra

il 61° ed il 124° giorno, è stato utilizzato il substrato CM1 che presenta caratteristiche paragonabili a quelle di CM4 (Tabella 21). Il reattore è stato alimentato giornalmente con una miscela di CM1, acqua di rete e permeato previo strippaggio in un rapporto di 0,22/0,39/0,39 in peso (Tabella 18) per cinque settimane. Successivamente, il contenuto di permeato nella miscela di alimentazione è stato incrementato fino al raggiungimento di un rapporto pari a 0,22/0,78/1,5 in peso. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato mantenuto tra 1,1 e 2,0 kgVS/m<sup>3</sup>d con HRT tra 20 e 49 giorni (Figura 35).

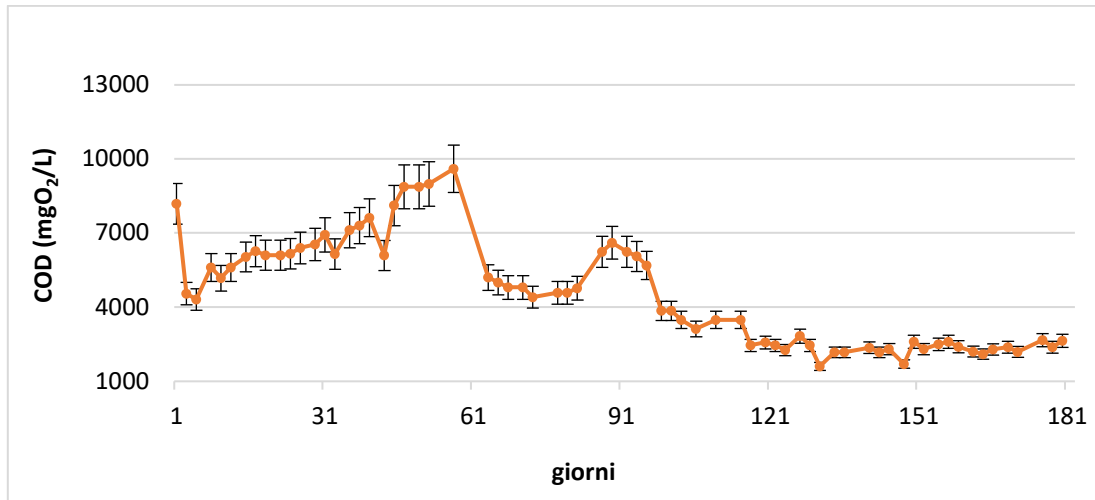
Come si può vedere in Figura 37 la concentrazione dei VFA rimane inferiore ai 4 gCOD/L ma la concentrazione dell'ammoniaca cresce fino a raggiungere valori inibenti il processo. Conseguentemente viene incrementata la quantità di acqua e permeato nella miscela di alimentazione, riducendo quindi l'OLR (Figura 38). Al raggiungimento di un HRT intorno ai 20-21 giorni, nonostante le caratteristiche del digestato rimangano pressoché inalterate, la produzione specifica di gas migliora da 0,44 a 0,55 m<sup>3</sup>/kgVS con percentuali di metano intorno ai 69% (Figura 40).

Anche durante la terza condizione è stato utilizzato lo strippaggio dell'ammoniaca dalla corrente di ricircolo. Tra i giorni 125° e 181° il reattore è stato alimentato giornalmente con una miscela di CM1, acqua di rete e permeato previo strippaggio in un rapporto di 0,22/0,72/0,72 in peso (Tabella 18). Il carico organico volumetrico (OLR) è stato mantenuto tra 1,4 e 2,0 kgVS/m<sup>3</sup>d con HRT di 21 giorni (Figura 35). Lo stato pseudo-stazionario ha presentato concentrazioni di ammoniaca intorno ai 2,5 gN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L ed i contenuti di VFA non hanno superato le centinaia di ppm (Figura 37). Durante questa fase sperimentale è stata confermata la stabilità del pH un valore medio adeguato di alcalinità totale intorno ai 12 gCaCO<sub>3</sub>/L.

Il permeato ha mostrato un'importante riduzione del contenuto di COD rispetto a quello di partenza. Detta concentrazione è stata mantenuta sempre al di sotto dei 3 gCOD/L, indicando l'abbattimento della sostanza organica disciolta durante il processo (Figura 41).

Si noti la sostanziale differenza dopo l'adozione del ricircolo del permeato, in particolare nell'ultimo periodo. È possibile comunque che parte del COD solubile sia stato rimosso durante il processo di strippaggio dell'ammoniaca, soprattutto la frazione di composti organici volatili.

Figura 41. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con la pollina.



Durante l'esercizio, si sono osservate complessivamente variazioni di pH nell'intervallo tra 8,09 e 8,62. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 6,75 e 11,34 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 10,31 e 18,04 gCaCO<sub>3</sub>/L (Figura 39). I valori maggiori sono stati raggiunti tuttavia per brevi periodi, e non possono essere considerati caratterizzanti le condizioni di stabilità normali del processo. Mediamente, considerando la terza condizione di esercizio, caratterizzata da condizioni di carico maggiormente stabili, il valore di riferimento può essere stimato per l'alcalinità totale intorno ai 12 gCaCO<sub>3</sub>/L, decisamente adeguato a queste condizioni di esercizio. Si noti infatti anche la sostanziale costanza del valore del pH nel periodo corrispondente.

La Figura 37 riporta i valori di concentrazione di VFA, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e TKN durante l'esercizio. I valori dei VFA seguono un andamento particolare a seconda delle condizioni di esercizio applicate. In particolare, durante il primo periodo, in cui non si è ricorso allo strippaggio dell'ammoniaca nel flusso di ricircolo, si notano concentrazioni piuttosto elevate, addirittura con un picco finale che supera i 6 g/L. In queste condizioni di carico (basso OLR, alto HRT), questi valori non sono giustificati e sembrano indicare una situazione di incipiente sbilancio della catena trofica. Questo potrebbe essere ascritto al progressivo accumulo di ammoniaca, del resto ben visibile considerando nel periodo corrispondente il raggiungimento di oltre 3 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. A partire da questa evidenza, l'alimentazione è stata sostituita con una miscela di alimentazione più diluita, impiegando permeato ricircolato dopo strippaggio e acqua di rete in modo da riportare il reattore alle condizioni iniziali di stabilità. Si noti come le concentrazioni calino progressivamente, sia in termini di azoto che

conseguentemente di VFA. Infine, con l'utilizzo della terza miscela è stato possibile raggiungere la situazione di stato stazionario con una concentrazione di azoto ammoniacale di circa 2,5 g N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L e un accumulo costante di VFA che non supera l'ordine delle centinaia di ppm.

La percentuale di metano presente nel biogas monitorata durante l'esercizio presenta una riduzione in corrispondenza dei picchi di concentrazione di azoto ammoniacale confermando la tossicità al processo (Figura 37 e Figura 40). La percentuale media di metano nel biogas osservata durante la terza condizione, la più rappresentativa delle condizioni di esercizio stabili per questo processo e questa matrice, è stata di 65,6%.

La produzione giornaliera di biogas segue l'andamento del carico organico volumetrico utilizzato (Figura 38). Il valore medio della SGP medio durante l'esercizio per ogni condizione studiata è stato rispettivamente pari a 0,44 m<sup>3</sup>/kgVS, 0,55 m<sup>3</sup>/kgVS e 0,59 m<sup>3</sup>/kgVS. Anche in questo caso, si noti come il controllo del flusso di azoto nella linea di ricircolo comporti un deciso miglioramento nelle performances di processo.

Per quanto concerne il permeato, si osserva una notevole riduzione del COD solubile ed il mantenimento della concentrazione al di sotto dei 3000 mgCOD/L indica un buon abbattimento della sostanza organica durante il processo (Figura 41). Si noti comunque la sostanziale differenza che si viene a creare dopo l'adozione dello strippaggio del ricircolo, in particolare nell'ultimo periodo di condizioni pseudo stazionarie. Non si può escludere che parte del COD solubile venga rimosso dall'azione di strippaggio dell'ammoniaca, in particolare le quote di VOC sicuramente presenti nella matrice, anche se digerita.

### 3.2.2 Digestione anaerobica della feccia

In questa sperimentazione è stata impiegata feccia di cantina (WL) come substrato per l'impianto AnMBR mantenuto sotto condizioni mesofile (37 °C) con diversi tempi di ritenzione idraulica (HRT), complessivamente considerando l'intervallo tra 60 e 300 giorni. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 0,48 fino a 3,2 kgCOD/m<sup>3</sup>d in modo da verificare se il carico medio può essere sopportato dal sistema in digestione a fase unica. Una volta confermate le condizioni di carico, è stata testata una condizione operativa suddivisa in due fasi in base ai parametri di stabilità riscontrati durante la sperimentazione. Le condizioni operative vengono riassunte in Tabella 25.

Tabella 25. Condizioni operative durante la sperimentazione con la feccia di cantina.

RUN		HRT	OLR	ALIMENTAZIONE
		d	kgCOD/m <sup>3</sup> d	
<b>Prove preliminari</b>		75-300	0,48-3,0	WL1
<b>Fasi di esercizio</b>	1° fase	60-100	1,5-3,1	WL2
	2° fase	60-100	1,7-3,2	WL3

### 3.2.2.1 Prove preliminari

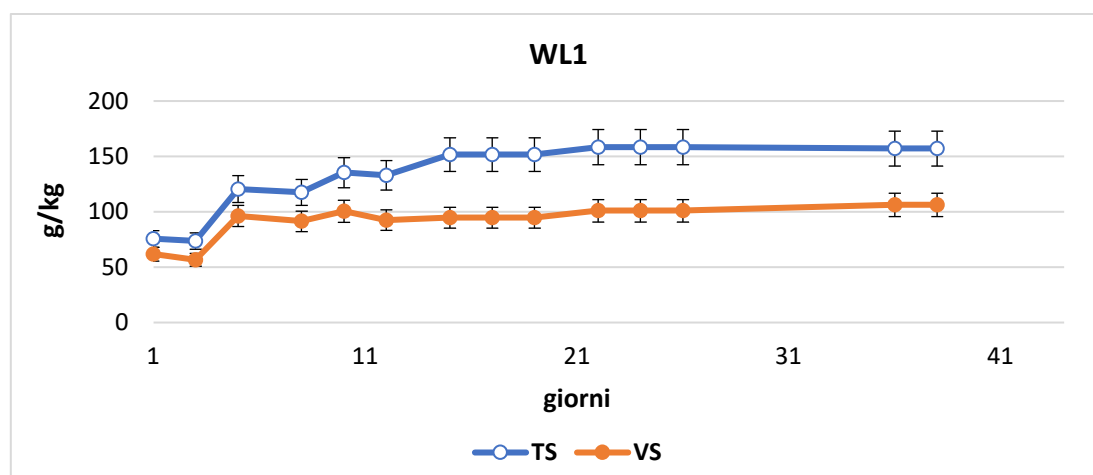
Durante le prove preliminari l'inoculo è stato acclimatato mantenendolo a 37 °C per una settimana all'interno del digestore mescolato e privo di alimentazione. Una volta confermata l'attività della biomassa il digestore è stato mantenuto sono condizioni di mesofilia (37 ± 2 °C) ed è stato alimentato quotidianamente con WL1 senza alcun pretrattamento o aggiunta di altro materiale. Campioni di WL1 sono stati analizzati periodicamente durante le prove preliminari e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 26.

Riguardo alle caratteristiche del substrato, come si può osservare dalla Figura 42, la feccia utilizzata tal quale presenta una quantità di solidi totali e solidi volatili abbastanza variabile. Ciò potrebbe essere stato causato dal mescolamento non ottimale all'inizio della fase sperimentale. Il rapporto percentuale tra VS and TS presenta un valore medio di 73%, il che fa presumere un buon potenziale di produzione di biogas.

Tabella 26. Caratteristiche chimico-fisiche della feccia WL1 utilizzata durante le prove preliminari.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	136 $\pm$ 29	74-158
VS	gVS/kg	93 $\pm$ 15	57-106
VS/TS	%	73 $\pm$ 7	62-82
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	882 $\pm$ 57	824-1011
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	88 $\pm$ 7	72-93
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	38 $\pm$ 16	27-61
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	354 $\pm$ 46	302-409
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	16 $\pm$ 12	4,8-31

Figura 42. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante le prove preliminari con la feccia WL1.



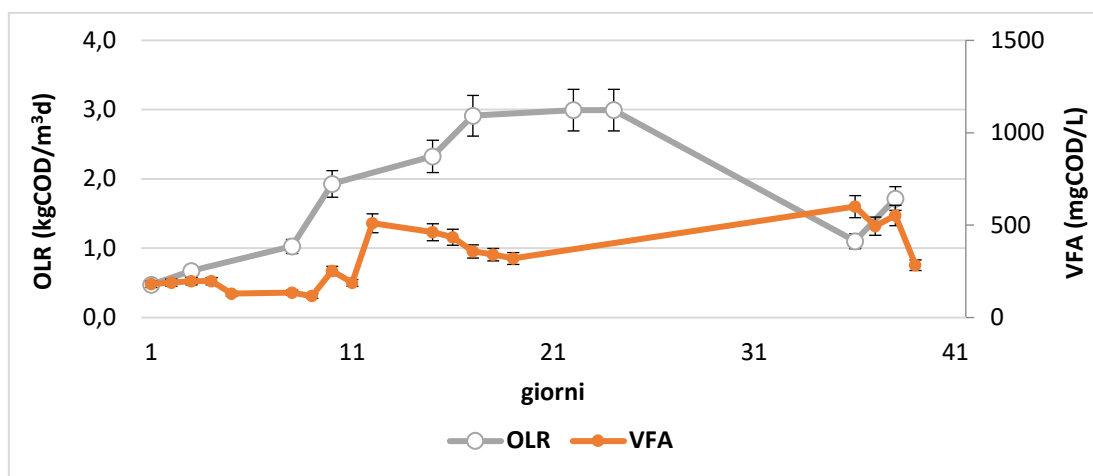
In Tabella 27 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla fase preliminare.

Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato progressivamente da 0,48 a 3,0 kgCOD/m<sup>3</sup>d in circa 30 giorni per successivamente ridurlo, in modo da studiare la sostenibilità del processo a medio carico utilizzando la feccia come singolo substrato (Figura



43). In questa fase di verifica di raggiungimento delle condizioni di carico medio sopportabili dal sistema, sono stati monitorati i parametri di stabilità della catena trofica, in particolare il contenuto in VFA. In Figura 43 sono riportati parallelamente l'andamento del carico organico applicato e il corrispondente incremento della concentrazione dei VFA nel permeato.

Figura 43. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con la feccia di cantina.



Si noti che applicando un carico intorno ai 3 kgCOD/m<sup>3</sup>d, il contenuto in acidi risulta piuttosto basso, ovvero sempre al di sotto dei 1000 mg/L.

In Figura 44 si possono osservare gli andamenti di pH e alcalinità parziale e totale. Si osservano variazioni di pH nell'intervallo tra 8,11 e 8,43. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 7,0 e 9,8 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 10,7 e 14,4 gCaCO<sub>3</sub>/L. La stabilità del processo è stata mantenuta sfruttando l'alcalinità dell'inoculo di partenza (Figura 44).

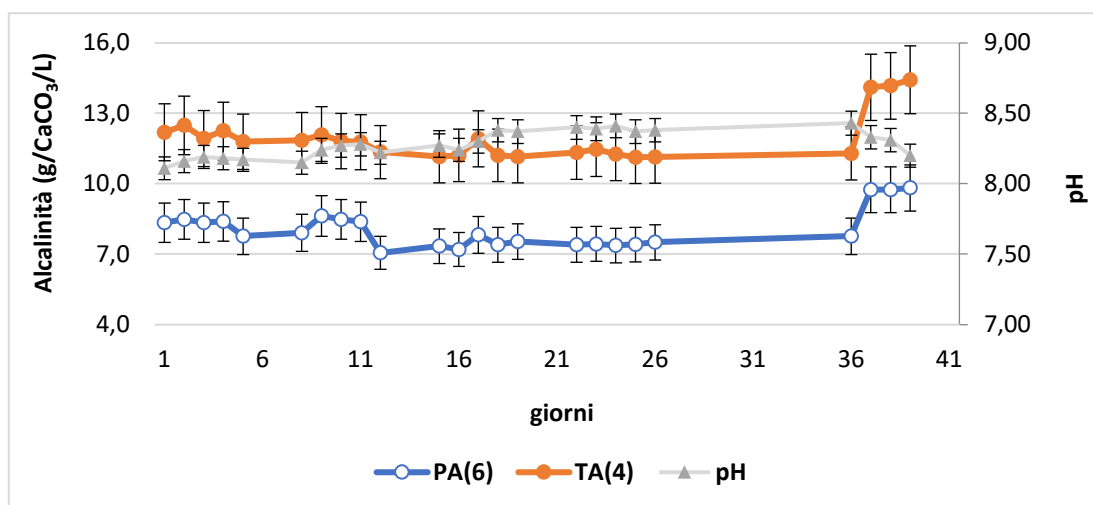
Tabella 27. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con la feccia di cantina.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	57 $\pm$ 5	53-68
VS	gVS/kg	23 $\pm$ 3	20-29
VS/TS	%	39 $\pm$ 1	38-42
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	479 $\pm$ 60	401-545
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	1976 $\pm$ 201	1731-2273
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	11 $\pm$ 3	8-16
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	107 $\pm$ 47	64-175
pH	-	8,25 $\pm$ 0,09	8,11-8,43
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	8,18 $\pm$ 0,88	6,97-9,82
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	12,08 $\pm$ 1,06	10,67-14,42
VFA	mgCOD/L	313 $\pm$ 156	117-601
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	1998 $\pm$ 118	1798-2156
SGP	m <sup>3</sup> /kgCOD	0,57 $\pm$ 0,09	0,13-0,64
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	1,04 $\pm$ 0,46	0,32-1,86
CH <sub>4</sub>	%	64 $\pm$ 2	61-69

Si noti che applicando un carico intorno ai 3 kgCOD/m<sup>3</sup>d, il contenuto in acidi risulta piuttosto basso, ovvero sempre al di sotto dei 1000 mg/L.

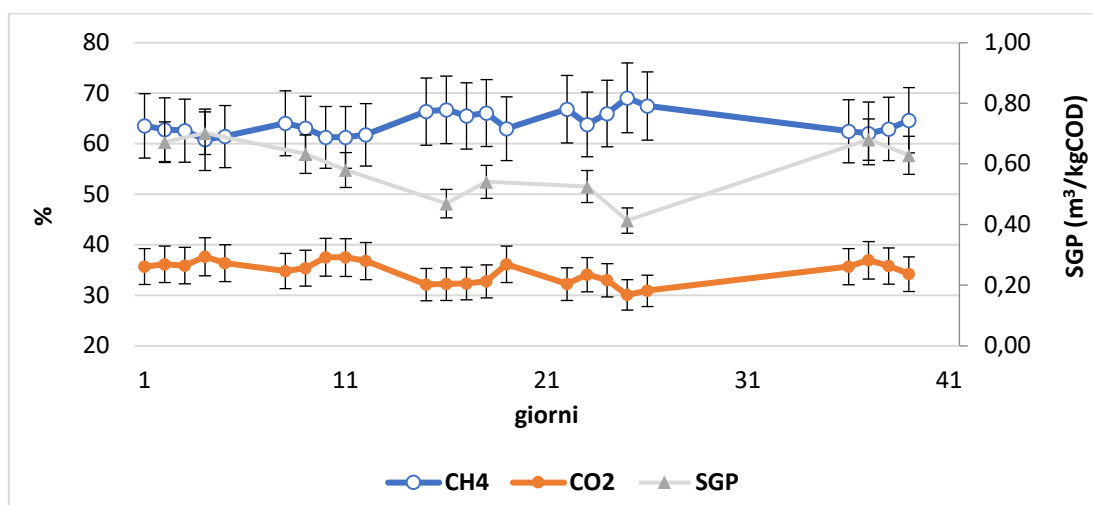
In Figura 44 si possono osservare gli andamenti di pH e alcalinità parziale e totale. Si osservano variazioni di pH nell'intervallo tra 8,11 e 8,43. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 7,0 e 9,8 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 10,7 e 14,4 gCaCO<sub>3</sub>/L. La stabilità del processo è stata mantenuta sfruttando l'alcalinità dell'inoculo di partenza (Figura 44).

Figura 44. Andamento dell'alcalinità parziale (PA) e totale (TA) e pH durante le prove preliminari con la feccia di cantina.



Durante le prove preliminari è stata monitorata anche la percentuale di metano presente nel biogas, che presenta valori compresi tra il 61 e 69%, con un valore medio di 64% (Figura 45). Il valore medio della produzione specifica di gas (SGP) è stato di 0,57 m<sup>3</sup>biogas/kgCOD. Esso dimostra che è possibile digerire questa matrice anaerobicamente e in digestione a fase unica con buoni risultati.

Figura 45. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO<sub>2</sub> e %CH<sub>4</sub>) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con la feccia di cantina.

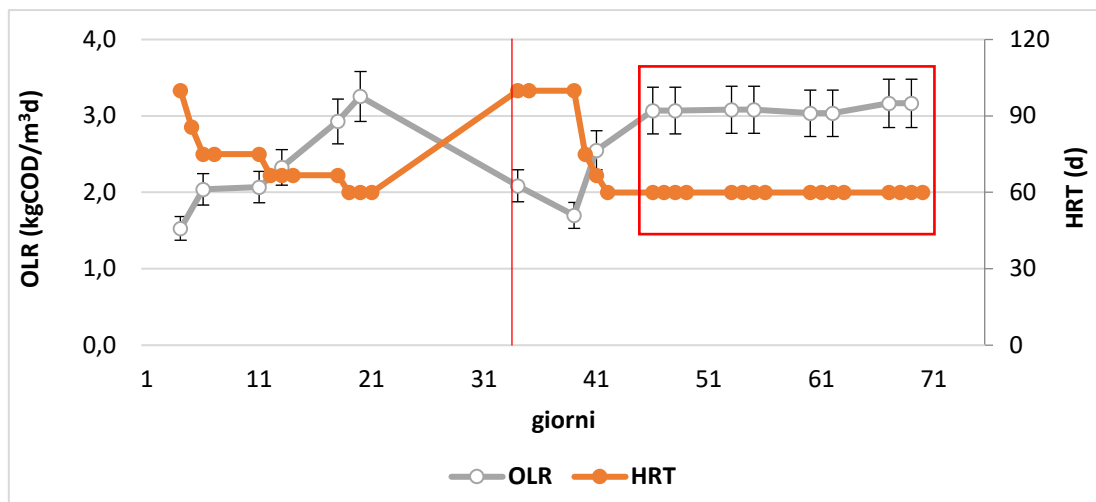


### 3.2.2.2 Periodi di esercizio

In seguito alle prove preliminari è stata sperimentata una condizione di esercizio con due diverse tipologie di feccia. Il primo substrato (WL2) è stato utilizzato nel periodo tra il 1° ed il 33° giorno, mentre il secondo (WL3) è stato impiegato tra il 34° ed il 71° giorno. La differenza sostanziale tra le due matrici risiede nel fatto che la seconda presenta un contenuto di solidi inerti molto più elevato della prima. Quest'ultima presenta condizioni di carico più stabili e, non avendo raggiunto i tempi di ritenzione idraulica richiesti al raggiungimento dello stato stazionario, viene preso in considerazione come stato pseudo-stazionario.

Durante l'esercizio la biomassa è stata acclimatata e successivamente il reattore è stato alimentato utilizzando WL tal quale. In base ai risultati ottenuti durante le prove preliminari il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,5 a 3,2 kgCOD/m<sup>3</sup>d e HRT tra 60 e 100 giorni (Figura 46).

Figura 46. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulica (HRT) durante l'esercizio con la feccia di cantina.



Campioni di WL2 e WL3 sono stati analizzati periodicamente durante le prove e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 28.

In Figura 47 si possono osservare notevoli variazioni nei quantitativi di solidi totali presenti nel substrato, con valori che variano tra 57 e oltre 150 gTS/kg. Analogamente, il contenuto di solidi volatili si presenta tra 41 e 66 gVS/kg.

Tabella 28. Caratteristiche chimico-fisiche della feccia utilizzata durante l'esercizio.

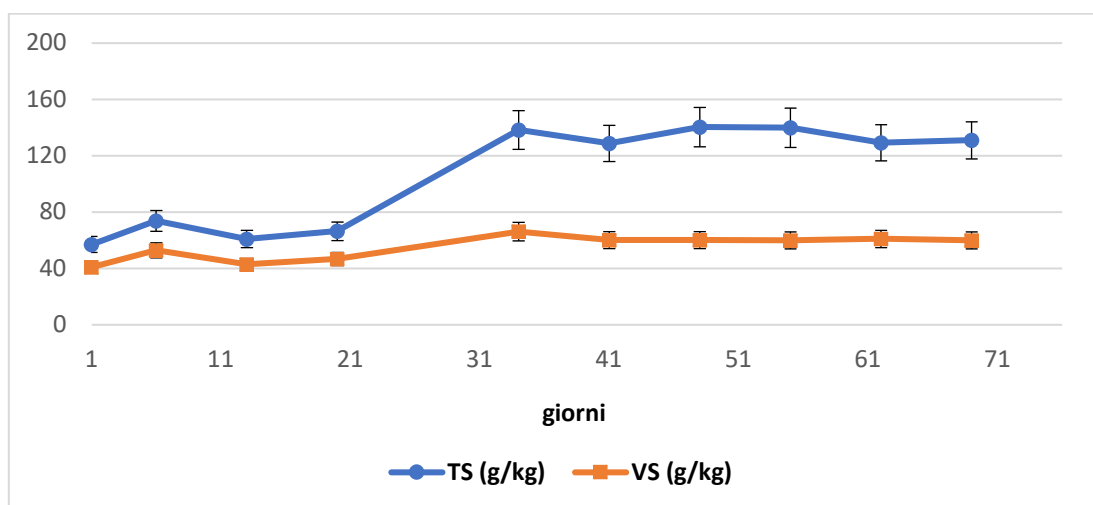
**WL2**

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	66 $\pm$ 6	57-74
VS	gVS/kg	47 $\pm$ 5	41-53
VS/TS	%	71 $\pm$ 1	70-72
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	714 $\pm$ 85	618-800
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	114 $\pm$ 20	94-147
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	40 $\pm$ 5	35-45
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	83 $\pm$ 2	81-85
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	4,2 $\pm$ 0,2	4,0-4,4

**WL3**

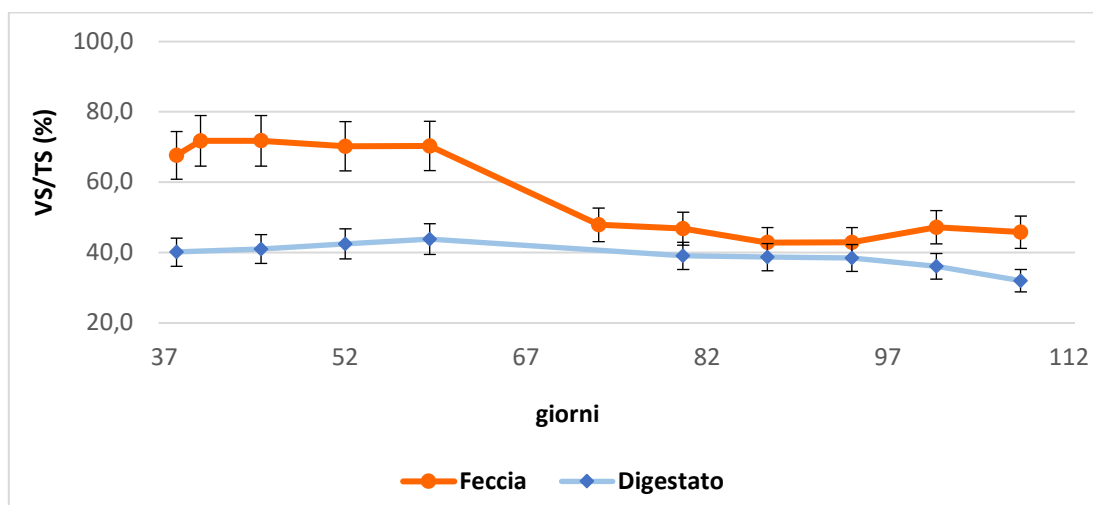
Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Valore minimo
TS	gTS/kg	134 $\pm$ 5	129-140
VS	gVS/kg	61 $\pm$ 2	60-66
VS/TS	%	46 $\pm$ 2	43-48
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	578 $\pm$ 44	515-612
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	109 $\pm$ 10	100-124
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	25 $\pm$ 2	23-28
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	84 $\pm$ 2	83-87
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	4,2 $\pm$ 1,3	1,9-5,3

Figura 47. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nella feccia di cantina durante l'esercizio.



Il rapporto tra VS e TV % indica la biodegradabilità del substrato. In Figura 48 si nota un rapporto tra 32 e 44% per il digestato, invece per quanto riguarda l'alimentazione il rapporto si presenta più variabile (tra 43 e 72%) a causa della variazione del substrato stesso. È palese quindi come la digestione operi un effetto di omogeneizzazione e stabilizzazione della matrice, convertendo parte del carbonio in fase gas. I dati indicano che il substrato presenta un potenziale di produzione di biogas di interesse.

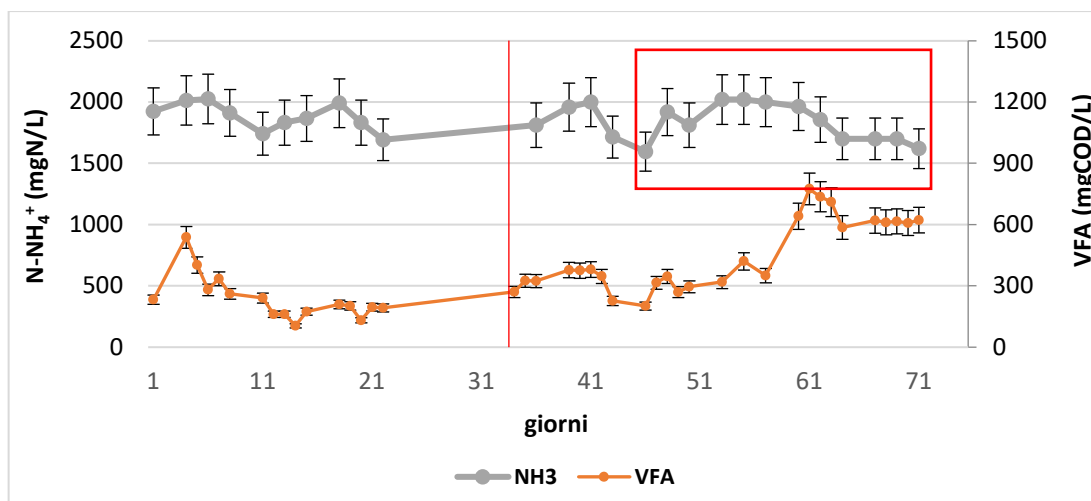
Figura 48. Andamento del rapporto percentuale tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) nella feccia e nel digestato durante l'esercizio.



Durante la prima fase la biomassa è stata acclimatata e successivamente il reattore è stato alimentato utilizzando WL2. In base ai risultati ottenuti durante le prove preliminari il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,5 a 3,1 kgCOD/m<sup>3</sup>d e HRT tra 60 e 100 giorni (Figura 46).

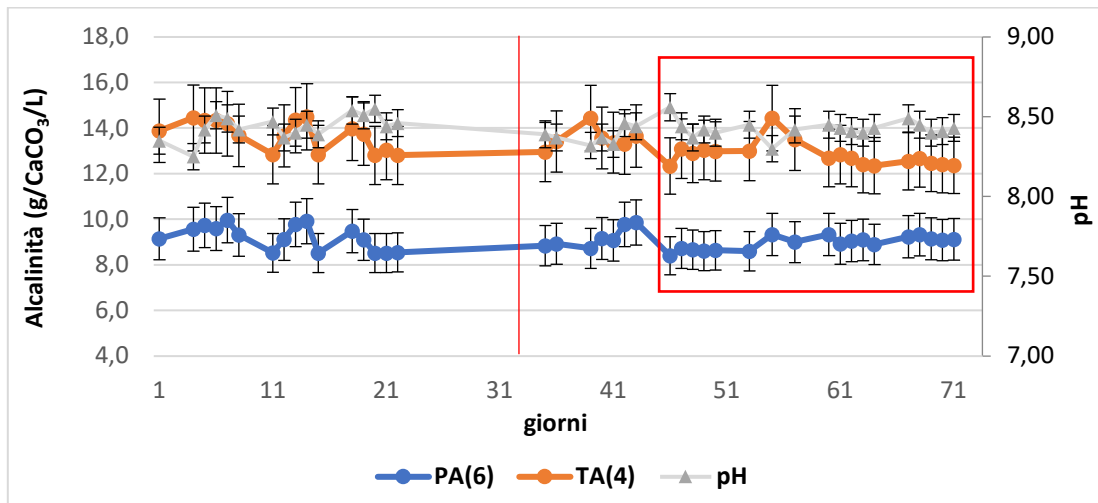
Si evince dalla Figura 49 che la concentrazione dei VFA inizialmente decresce, indicando adattamento della biomassa. I valori di concentrazione dei VFA si presentano al di sotto dei 1000 mgCOD/L durante tutta la prima fase sperimentale. Le concentrazioni di azoto ammoniacale variano tra 1692 e 2025 mgN/L e perciò non si sono verificati processi inibitori con conseguente accumulo dei VFA.

Figura 49. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) e azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) durante l'esercizio con la feccia di cantina.



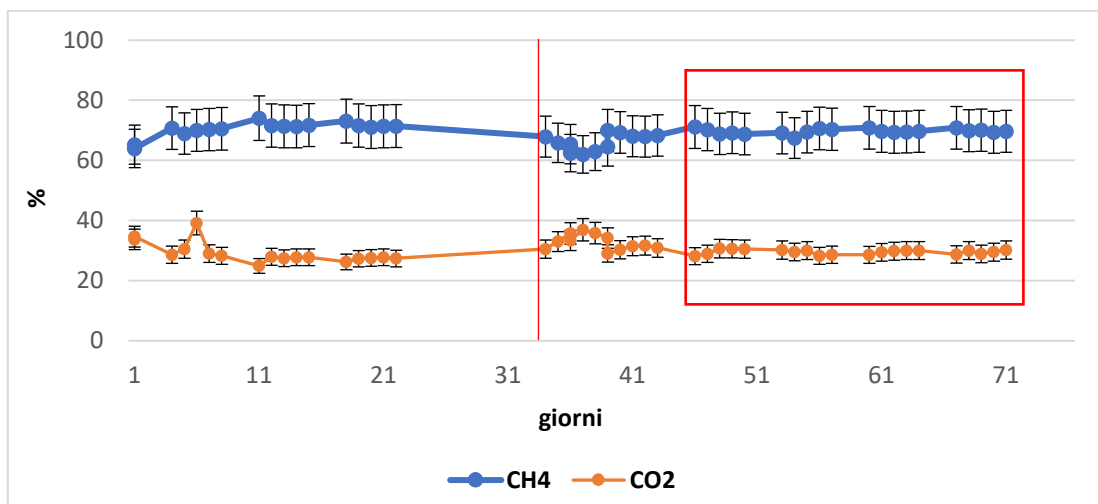
Durante la prima fase di esercizio, si sono osservate complessivamente variazioni di pH nell'intervallo tra 8,25 e 8,55. I valori di alcalinità sono rimasti elevati durante tutta la prima fase di esercizio, presentando valori tra 8,5 e 10,0 gCaCO<sub>3</sub>/L per l'alcalinità parziale (pH 6) e tra 12,8 e 14,5 gCaCO<sub>3</sub>/L per l'alcalinità totale (pH 4) (Figura 50). Si noti anche la sostanziale costanza del valore del pH durante l'esercizio. L'alcalinità quantifica l'effetto tamponante del mezzo, e valori così elevati assicurano circa la stabilità della catena trofica raggiunta in queste condizioni di esercizio. Anche l'andamento del pH sembra confermare questa evidenza.

Figura 50. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con la feccia di cantina.



La composizione del biogas si presenta stabile durante la prima fase di esercizio, con una percentuale media di metano di 71% (Figura 51).

Figura 51. Composizione del biogas durante l'esercizio con la feccia da cantina.



Durante la seconda fase il reattore è stato alimentato utilizzando WL3 tal quale. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,7 a 3,2 kgCOD/m<sup>3</sup>d e HRT tra 60 e 100 giorni (Figura 46).



I valori di concentrazione dei VFA si presentano al di sotto dei 1000 mgCOD/L durante tutta la seconda fase sperimentale. Le concentrazioni di azoto ammoniacale variano tra 1596 e 2020 mgN/L (Figura 50). La situazione di stato pseudo-stazionario è stata raggiunta con una concentrazione di azoto ammoniacale di circa 1800 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L, sostanzialmente inferiori al caso della pollina ed in linea con i normali intervalli considerati accettabili per il processo, e perciò la tecnica di strippaggio e ricircolo del permeato non si è applicata nella sperimentazione legata a questa tipologia di substrato.

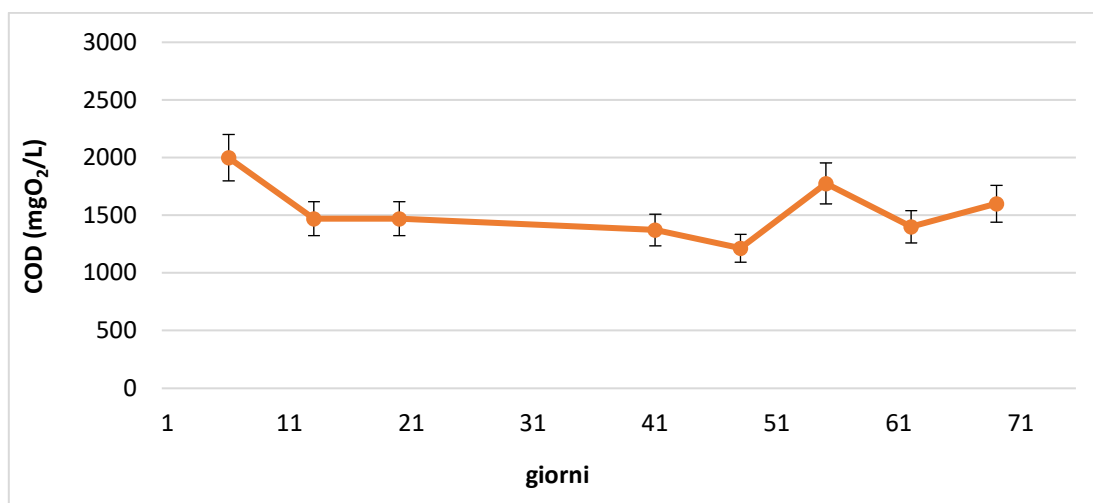
I valori minimi della percentuale di metano corrispondono ai picchi di concentrazione dell'ammoniaca, confermando la sua tossicità alla metanogenesi (Figura 49 e Figura 51). La composizione del biogas si presenta stabile durante quasi tutta la seconda fase di esercizio, con una percentuale media di metano di 70% durante la fase pseudo-stazionaria (Figura 51).

Si sono osservate complessivamente variazioni di pH nell'intervallo tra 8,30 e 8,56. I valori di alcalinità sono rimasti elevati durante tutto la seconda fase di esercizio, presentando valori tra 8,4 e 9,9 gCaCO<sub>3</sub>/L per l'alcalinità parziale (pH 6) e tra 12,3 e 14,4 gCaCO<sub>3</sub>/L per l'alcalinità totale (pH 4) (Figura 50). La stabilità del pH e gli elevati valori di alcalinità confermano l'evidente stabilità del processo.

Il valore medio della SGP durante la prima fase è stato di 0,74 mentre durante la seconda al raggiungimento dello stato stazionario è stato di 0,61 m<sup>3</sup>/kgCOD. Infatti, è stato osservato un abbattimento medio del COD del 85,7%.

Per quanto concerne il permeato, si osserva il mantenimento del contenuto di COD solubile al di sotto dei 2000 mgCOD/L indice di un buon abbattimento della sostanza organica durante il processo (Figura 52).

Figura 52. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con la feccia.



### 3.2.3 Digestione anaerobica del siero di latte

In questa sperimentazione è stato impiegato siero di latte (CW) come substrato per l'impianto AnMBR mantenuto sotto condizioni mesofile (37 °C) con diversi tempi di ritenzione idraulica (HRT), complessivamente considerando l'intervallo tra 40 e 150 giorni. Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 0,74 fino a 2,9 kgCOD/m<sup>3</sup>/d in modo da verificare il carico massimo sopportato dal sistema. Una volta individuate le condizioni ottimali di carico, è stata testata una condizione operativa in base ai parametri di stabilità riscontrati durante la sperimentazione, come riassunto in Tabella 29.

Tabella 29. Condizioni operative durante la sperimentazione con il siero di latte.

RUN	HRT	OLR	ALIMENTAZIONE
	d	kgCOD/m <sup>3</sup> /d	
<b>Prove preliminari</b>	40-150	0,74-2,9	CW1
<b>Fase di esercizio</b>	40-60	1,7-2,8	CW2

### 3.2.3.1 Prove preliminari

Durante le prove preliminari l'inoculo è stato acclimatato mantenendolo a 37 °C per una settimana all'interno del digestore mescolato e privo di alimentazione. Una volta confermata l'attività della biomassa il digestore è stato mantenuto sotto condizioni di mesofilia (37 ± 2 °C) ed è stato alimentato quotidianamente con CW1 senza alcun pretrattamento o aggiunta di altro materiale.

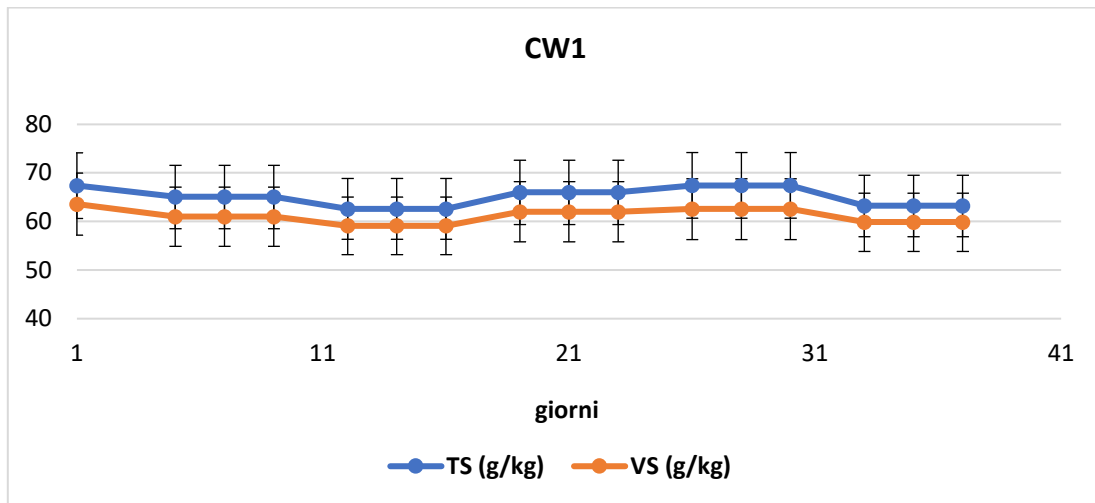
Campioni di CW1 sono stati analizzati periodicamente durante le prove preliminari e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 30.

*Tabella 30. Caratteristiche chimico-fisiche del siero di latte CW1 utilizzato durante le prove preliminari.*

Parametro	Unità di misura	Valore medio ± deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	65 ± 2	63-67
VS	gVS/kg	61 ± 1	59-64
VS/TS	%	94 ± 1	93-95
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	758 ± 44	698-810
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	62 ± 1	60-63
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	1357 ± 32	1302-1402
N-NH <sub>4</sub>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	256 ± 6	249-263
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	8,3 ± 0,8	7,0-9,2

Riguardo alle caratteristiche del substrato, come si può osservare dalla Figura 53, il siero utilizzato tal quale presenta una quantità di solidi totali e solidi volatili poco variabile. Il rapporto percentuale tra VS and TS presenta un valore medio di 94%, il che fa presumere un buon potenziale di produzione di biogas.

Figura 53. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato utilizzato durante le prove preliminari con il siero di latte.



In Tabella 31 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla fase preliminare.

Il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato progressivamente da 0,74 a 2,9 kgCOD/m<sup>3</sup>d in circa 30 giorni (Figura 54). In questa fase sono stati monitorati i parametri di stabilità della catena trofica, in particolare il contenuto in VFA. In Figura 54 sono riportati parallelamente l'andamento del carico organico applicato e il corrispondente incremento della concentrazione dei VFA nel permeato.

Figura 54. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) durante le prove preliminari con il siero di latte.

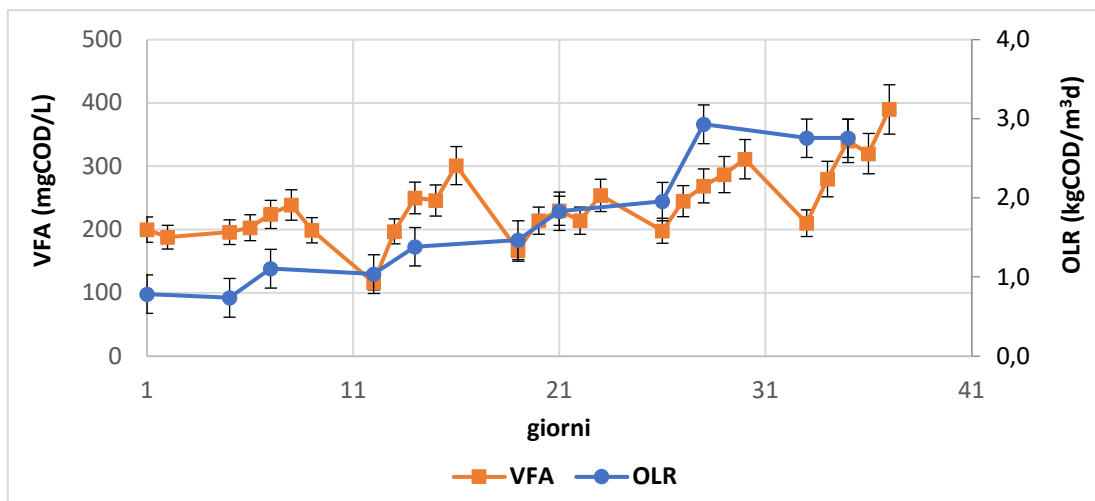


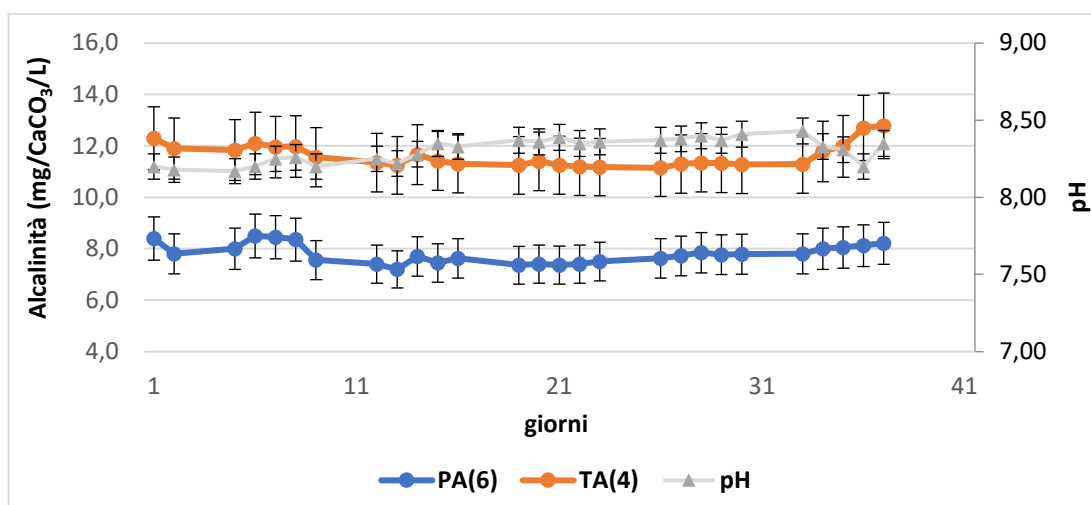
Tabella 31. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese durante le prove preliminari con il siero di latte.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	58 $\pm$ 4	54-63
VS	gVS/kg	23 $\pm$ 2	21-26
VS/TS	%	40 $\pm$ 4	33-43
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	464 $\pm$ 32	420-506
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	2,10 $\pm$ 0,15	1,86-2,30
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /gTS	9,3 $\pm$ 1,6	7,5-12,0
P <sub>tot</sub>	mgP/gTS	77 $\pm$ 12	60-91
pH	-	8,31 $\pm$ 0,08	8,17-8,43
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	7,79 $\pm$ 0,37	7,20-8,50
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	11,62 $\pm$ 0,46	11,15-12,79
VFA	mgCOD/L	240 $\pm$ 58	116-390
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	1986 $\pm$ 288	1647-2500
SGP	m <sup>3</sup> /kgCOD	0,51 $\pm$ 0,08	0,34-0,60
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	1,70 $\pm$ 0,81	0,74-2,93
CH <sub>4</sub>	%	64 $\pm$ 6	51-71

Si noti che applicando un carico al di sotto dei 3 kgCOD/m<sup>3</sup>d, il contenuto in acidi risulta piuttosto basso, ovvero al di sotto dei 500 mg/L.

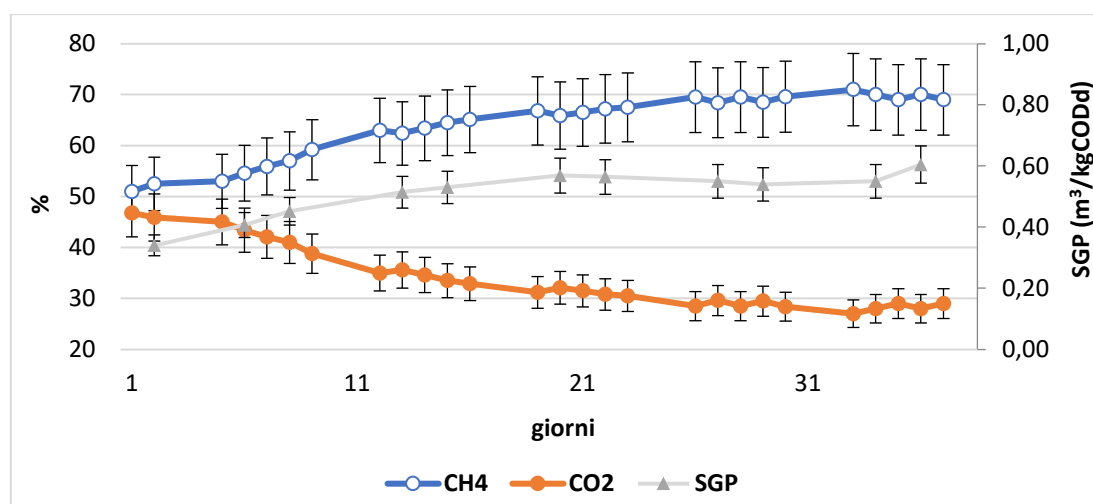
In Figura 55 si possono osservare gli andamenti di pH e alcalinità parziale e totale. Si osservano variazioni di pH nell'intervallo tra 8,17 e 8,43. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 7,2 e 8,5 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 11,2 e 12,8 gCaCO<sub>3</sub>/L. La stabilità del processo è stata mantenuta sfruttando l'alcalinità dell'inoculo di partenza (Figura 55).

Figura 55. Andamento dell'alcalinit  parziale (PA) e totale (TA) e pH durante le prove preliminari con il siero di latte.



Durante le prove preliminari   stata monitorata anche la percentuale di metano presente nel biogas, che presenta valori mediamente compresi tra il 51 e 71%, con un valore medio di 64% (Figura 56). Il valore medio a produzione specifica di gas (SGP)   stato di 0,51 m<sup>3</sup>biogas/kgCOD. Esso dimostra che   possibile digerire questa matrice anaerobicamente e in digestione a fase unica con buoni risultati.

Figura 56. Andamento della composizione del biogas prodotto (%CO<sub>2</sub> e %CH<sub>4</sub>) e produzione specifica di biogas (SGP) durante le prove preliminari con il siero di latte.

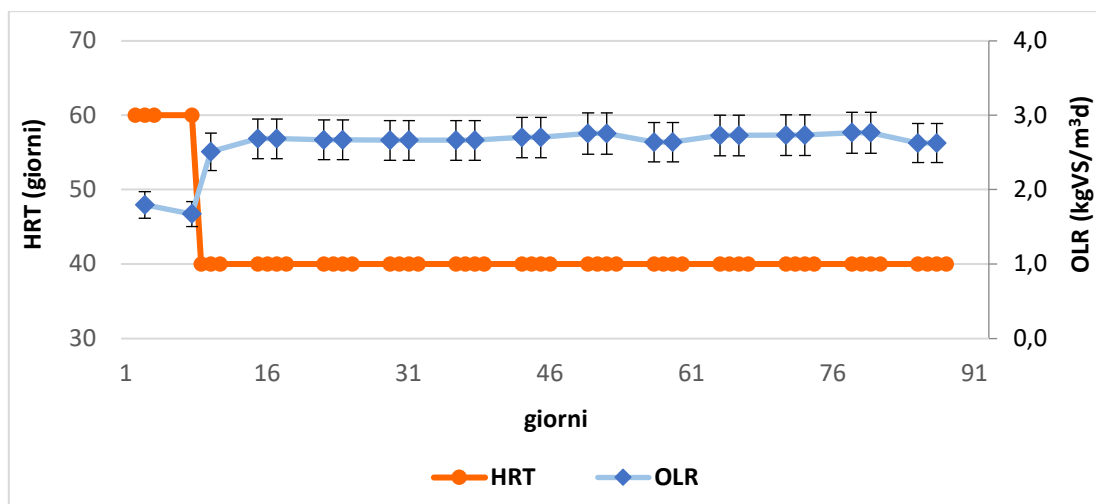


### 3.2.3.2 Periodo di esercizio

In seguito alle prove preliminari precedentemente condotte, è stata sperimentata una condizione di esercizio utilizzando CW2 come substrato per circa 90 giorni. Tale condizione è stata considerata relativamente stazionaria in base ai risultati delle analisi e le condizioni di stabilità del processo.

Durante l'esercizio la biomassa è stata acclimatata e successivamente il reattore è stato alimentato utilizzando CW2 tal quale (Tabella 29). In base ai risultati ottenuti durante le prove preliminari il carico organico volumetrico (OLR) è stato incrementato da 1,7 a 2,8 kgCOD/m<sup>3</sup>d e HRT tra 40 e 60 giorni (Figura 57).

Figura 57. Andamento del carico organico volumetrico (OLR) e del tempo di ritenzione idraulico (HRT) durante l'esercizio con il siero di latte.



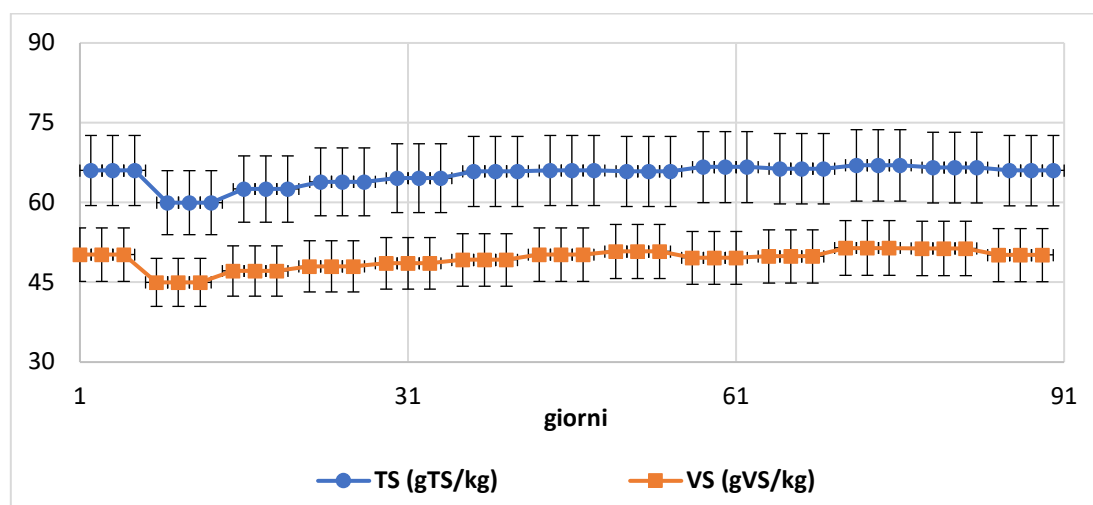
Campioni di CW2 sono stati analizzati periodicamente durante le prove e le loro caratteristiche chimico-fisiche sono riassunte in Tabella 32.

Tabella 32. Caratteristiche chimico-fisiche del siero di latte CW2 utilizzato durante l'esercizio.

Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	65 $\pm$ 2	60-67
VS	gVS/kg	49 $\pm$ 2	45-51
VS/TS	%	75 $\pm$ 1	74-77
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	791 $\pm$ 24	740-824
sCOD	gO <sub>2</sub> /L	56 $\pm$ 1	54-57
TKN	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	446 $\pm$ 16	420-461
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /L	126 $\pm$ 7	110-132
P <sub>tot</sub>	mgP/L	110 $\pm$ 13	95-130

Il substrato ha presentato contenuti di solidi totali tra 60 e 67 gTS/kg e contenuto di solidi volatili tra 45 e 51 gVS/kg (Figura 58).

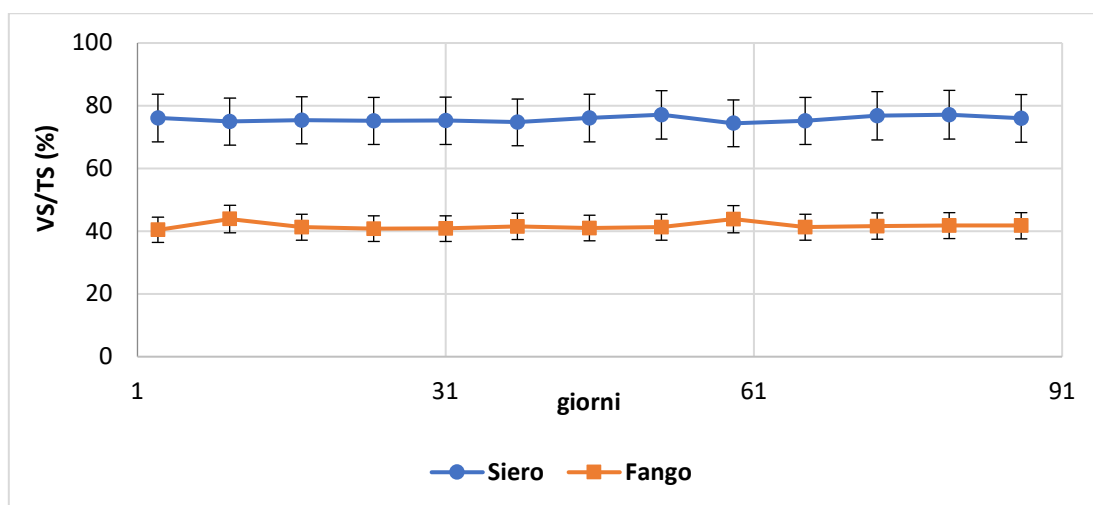
Figura 58. Andamento dei solidi totali (TS) e dei solidi volatili (VS) nel substrato stato durante l'esercizio con il siero di latte.





Il rapporto tra VS e TS % indica la biodegradabilità del substrato. In Figura 59 si nota un rapporto tra 40 e 44% per il digestato e tra 74 e 77% per quanto riguarda l'alimentazione. È palese quindi come la digestione operi un effetto di stabilizzazione della matrice, convertendo parte del carbonio in fase gas. I dati indicano che il substrato presenta un potenziale di produzione di biogas di interesse.

*Figura 59. Andamento del rapporto percentuale tra solidi volatili (VS) e solidi totali (TS) nella feccia e nel digestato durante le messe in marcia.*



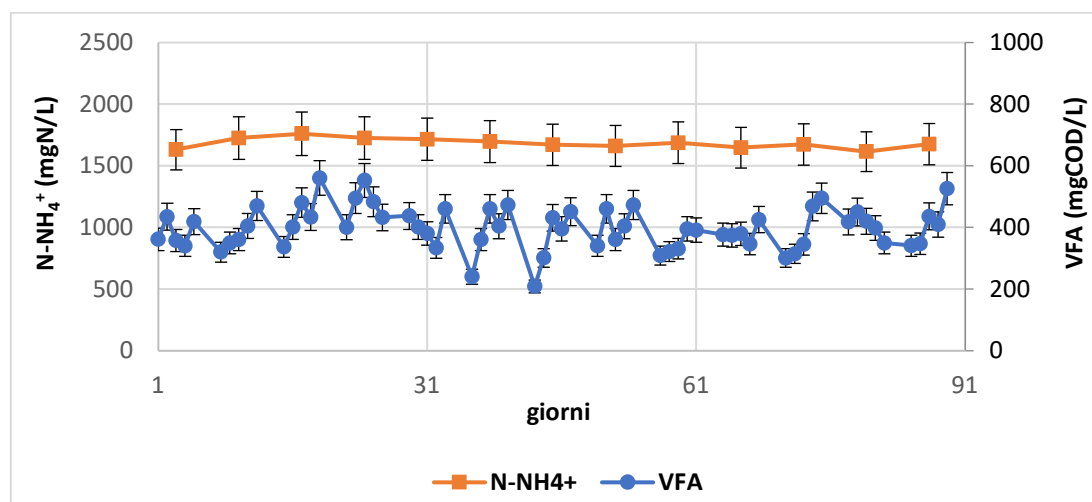
In Tabella 33 vengono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla fase di esercizio.

Si evince dalla Figura 60 che la concentrazione dei VFA si presenta stabile e al di sotto dei 1000 mgCOD/L durante tutta la fase sperimentale. Le concentrazioni di azoto ammoniacale variano tra 1631 e 1761 mgN/L e non si sono verificati processi inibitori con conseguente accumulo dei VFA. La situazione di stato pseudo-stazionario è stata raggiunta con una concentrazione di azoto ammoniacale di circa 1700 mg N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L, sostanzialmente inferiori al caso della pollina ed in linea con i normali intervalli considerati accettabili per il processo, e perciò la tecnica di strippaggio e ricircolo del permeato non è stata applicata nella sperimentazione legata a questa tipologia di substrato.

Tabella 33. Caratteristiche chimico-fisiche del digestato, parametri di stabilità e rese di produzione durante l'utilizzo di CW2.

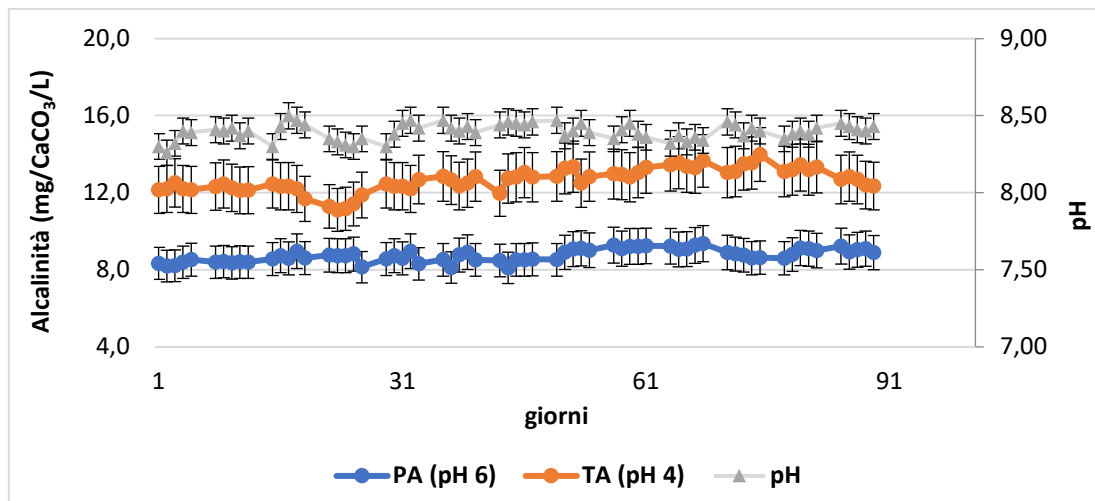
Parametro	Unità di misura	Valore medio $\pm$ deviazione standard	Min-Max
TS	gTS/kg	61 $\pm$ 4	56-68
VS	gVS/kg	25 $\pm$ 2	23-29
VS/TS	%	42 $\pm$ 1	40-44
COD	mgO <sub>2</sub> /gTS	498 $\pm$ 24	438-551
sCOD	mgO <sub>2</sub> /L	1908 $\pm$ 92	1798-2045
pH	-	8,39 $\pm$ 0,06	8,26-8,50
Alcalinità p.	gCaCO <sub>3</sub> /L	9,71 $\pm$ 0,35	8103-9361
Alcalinità t.	gCaCO <sub>3</sub> /L	12,52 $\pm$ 0,59	11113-13654
VFA	mgCOD/L	397 $\pm$ 69	209-561
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mgN/L	1692 $\pm$ 40	1631-1761
SGP	m <sup>3</sup> /kgCOD	0,57 $\pm$ 0,06	0,52-0,78
GPR	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> d	1,42 $\pm$ 0,12	1,00-1,56
CH <sub>4</sub>	%	69 $\pm$ 2	63-72

Figura 60. Andamento delle concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) e azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) durante l'esercizio con il siero di latte.



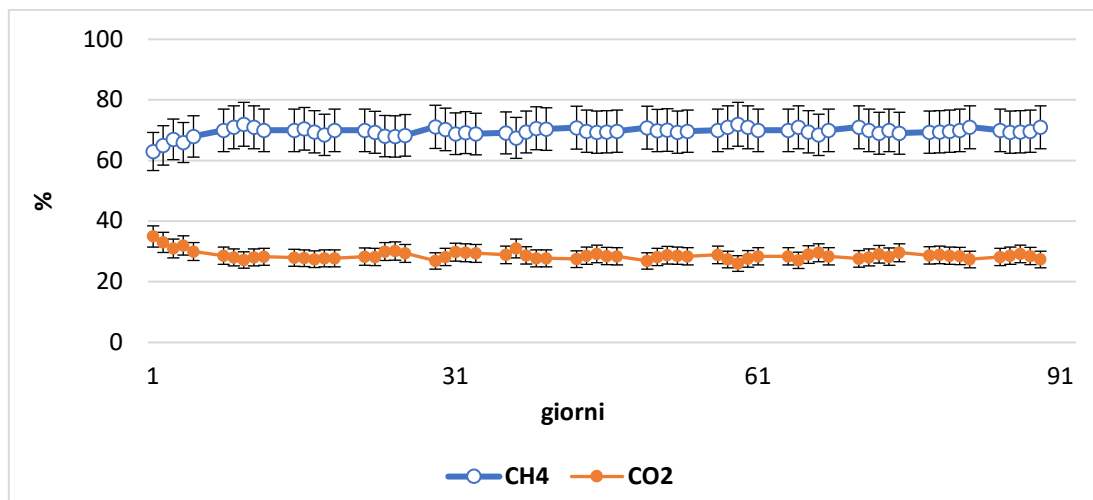
Durante l'esercizio, si sono osservate complessivamente variazioni di pH nell'intervallo tra 8,26 e 8,50. L'alcalinità parziale (pH 6) ha coperto l'intervallo tra 8,1 e 9,4 gCaCO<sub>3</sub>/L mentre l'alcalinità totale (pH 4) ha presentato valori superiori, tra 11,1 e 13,6 gCaCO<sub>3</sub>/L (Figura 61). Si noti infatti anche la sostanziale costanza del valore del pH durante l'esercizio. L'alcalinità quantifica l'effetto tamponante del mezzo, e valori così elevati assicurano circa la stabilità della catena trofica raggiunta in queste condizioni di esercizio. Anche l'andamento del pH sembra confermare questa evidenza. La stabilità dei parametri di stabilità indica il raggiungimento dello stato pseudo-stazionario.

*Figura 61. Andamento del pH e dell'alcalinità totale (TA) e parziale (PA) durante l'esercizio con il siero di latte.*



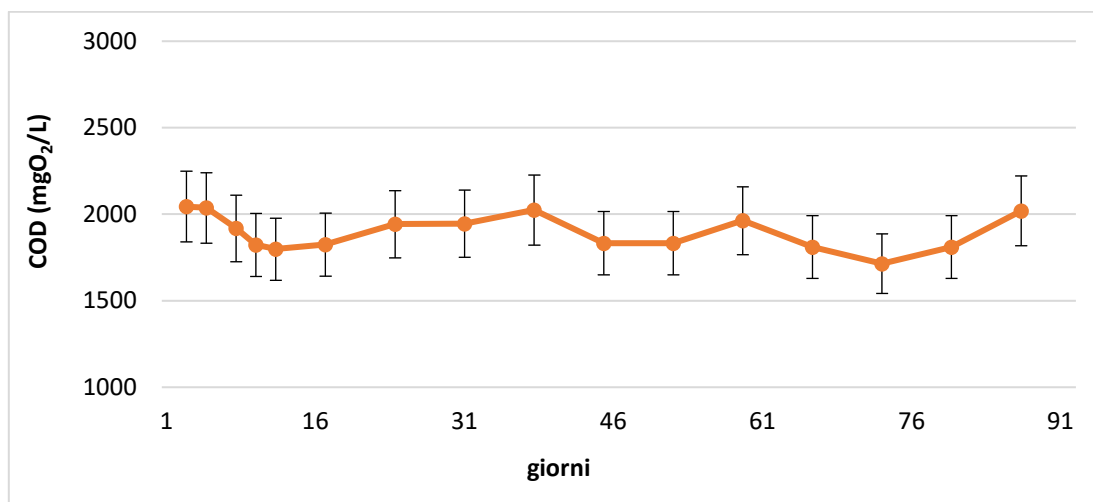
La composizione del biogas si presenta stabile durante l'esercizio, con una percentuale media di metano di 69,4% (Figura 62).

Figura 62. Composizione del biogas durante l'esercizio con il siero di latte.



Per quanto concerne il permeato, si osserva il mantenimento del contenuto medio di COD solubile al di sotto dei 2000 mgCOD/L indice di un buon abbattimento della sostanza organica durante il processo (Figura 63).

Figura 63. Contenuto di COD nel permeato durante l'esercizio con il siero di latte.



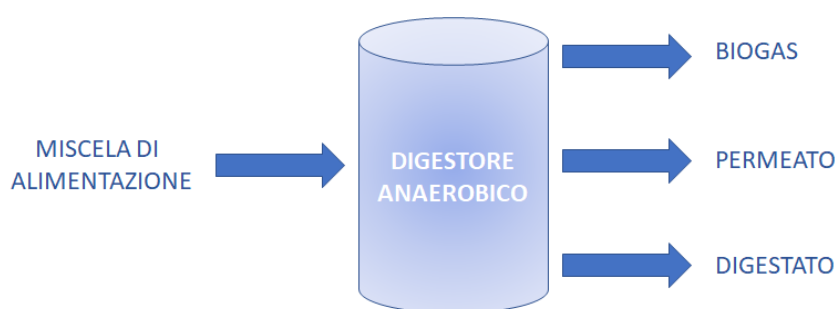
Il valore medio della SGP osservato durante l'esercizio è stato di 0,57 m<sup>3</sup>/kgCOD ed è stato osservato un abbattimento medio del 75,3% del COD.

### 3.3 BILANCIO DI MASSA E BILANCIO ENERGETICO

Il calcolo del bilancio di massa dell'impianto pilota coinvolto nello studio è stato eseguito impiegando i valori medi dei substrati in ingresso ed in uscita dal processo di digestione anaerobica.

Il bilancio di massa della fase di digestione è stato ricostruito sulla base dei dati sperimentali riscontrati durante la fase di esercizio al raggiungimento dello stato pseudo-stazionario. Le sostanze in ingresso al processo sono rappresentate dalla miscela di alimentazione mentre il flusso delle sostanze in uscita comprende il biogas prodotto, il permeato e il digestato (Figura 64).

*Figura 64. Schema dei flussi impiegati nel calcolo del bilancio di massa.*



I diversi flussi di massa sono stati espressi in termini di grammi di substrato al giorno ed il flusso di biogas prodotto è stato misurato in termini volumetrici ( $\text{m}^3/\text{d}$ ) alle condizioni sperimentali.

In Tabella 34 vengono riportati i bilanci di massa e le percentuali di rimozione rispetto ai solidi volatili e COD, durante l'esercizio con la pollina. Il periodo di riferimento è stato tra il 127° ed il 179° giorno di esercizio. I dati dimostrano che è stata raggiunta una rimozione di COD del 65% e un abbattimento medio dei solidi volatili del 57%. Inoltre, si è osservata una produzione di digestato del 22% e del 24% rispettivamente su base COD e VS alimentati in relazione al carico di ingresso.

Tabella 34. Bilancio di massa del carbonio durante l'esercizio con la pollina

BILANCIO DI MASSA DEL CARBONIO IN SOLIDI VOLATILI				
VS in ingresso	VS in uscita			
Alimentazione (gVS/d)	Permeato (gVS/d)	Biogas (gVS/d)	Fango di supero (gVS/d)	Errore (%)
49,0	1,7	27,8	11,7	
<b>100%</b>	<b>3,5%</b>	<b>56,8%</b>	<b>24,0%</b>	<b>15,7%</b>
BILANCIO DI MASSA DEL CARBONIO IN COD				
COD in ingresso	COD in uscita			
Alimentazione (gCOD/d)	Permeato (gCOD/d)	Biogas (gCOD/d)	Fango di supero (gCOD/d)	Errore (%)
55,3	2,3	36,1	12,1	
<b>100%</b>	<b>4,1%</b>	<b>65,4%</b>	<b>21,8%</b>	<b>8,8%</b>

In Tabella 35 viene riportato il bilancio di massa e le percentuali di rimozione rispetto al COD durante l'esercizio con la feccia. Il periodo di riferimento è stato tra il 78° ed il 110° giorno di esercizio. I dati riportati dimostrano che sono state raggiunte elevate efficienze di rimozione del COD con un abbattimento medio del 85,7% e una produzione di effluenti in uscita quasi nulla (Tabella 35).

Tabella 35. Bilancio di massa del carbonio in COD durante l'esercizio con la feccia.

BILANCIO DI MASSA DEL CARBONIO IN COD				
COD in ingresso	COD in uscita			
Alimentazione (gCOD/d)	Permeato (gCOD/d)	Biogas (gCOD/d)	Fango di supero (gCOD/d)	Errore (%)
89,7	0,7	76,8	0	
<b>100%</b>	<b>0,8%</b>	<b>85,7%</b>	<b>0%</b>	<b>13,5%</b>

In Tabella 36 viene riportato il bilancio di massa e le percentuali di rimozione rispetto al COD durante l'esercizio con il siero di latte. Il periodo di riferimento è stato tra il 47° ed il 128° giorno di esercizio. I dati riportati dimostrano che sono state raggiunte elevate efficienze di rimozione del COD con un abbattimento medio del 75,4% e una produzione di effluenti in uscita quasi nulla (Tabella 36).

*Tabella 36. Bilancio di massa del carbonio in COD durante l'esercizio con il siero di latte.*

BILANCIO DI MASSA DEL CARBONIO IN COD				
COD in ingresso	COD in uscita			
Alimentazione (gCOD/d)	Permeato (gCOD/d)	Biogas (gCOD/d)	Fango di supero (gCOD/d)	Errore (%)
80,8	1,2	60,9	0,1	
<b>100%</b>	<b>1,4%</b>	<b>75,4%</b>	<b>0,1%</b>	<b>23,1%</b>

L'analisi del bilancio energetico degli impianti è stata svolta con l'obiettivo di quantificare gli effettivi benefici energetici prodotti dal processo di digestione anaerobica della biomassa, al netto dei consumi associati al processo stesso.

Il processo di digestione anaerobica della biomassa richiede energia termica per mantenere l'ambiente all'interno del reattore ad una temperatura idonea alla crescita batterica. Quindi la progettazione dell'impianto deve prevedere la quantificazione della richiesta energetica complessiva, ossia l'energia richiesta per il riscaldamento della miscela di alimentazione fino al raggiungimento della temperatura di esercizio e l'energia richiesta per compensare le perdite di calore come dispersione attraverso le pareti del reattore.

Considerando l'energia termica necessaria per il riscaldamento del digestore come calcolo del calore sensibile:

$$Q_{R1} = C_p \times W \times \Delta T \quad (\text{Eq. 13})$$

dove  $Q_{R1}$  è l'energia termica necessaria per il riscaldamento dell'alimentazione [W],  $C_p$  è il calore specifico dell'acqua a pressione costante [4,8 J/g °C],  $W$  è la portata di alimentazione

in ingresso [ $\text{m}^3/\text{d}$ ] e  $\Delta T$  è la variazione di temperatura tra temperatura di partenza e temperatura di esercizio [ $^{\circ}\text{C}$ ].

Invece per il calcolo delle perdite di calore come dispersione attraverso le pareti del digestore si utilizza come prima approssimazione un digestore di forma cilindrica ed interrato per un terzo della sua altezza. Inoltre, si considera un rapporto tra altezza e larghezza di 1,4. Noto il volume e la forma del digestore si determinano le superfici delle pareti esterne, interrate e del fondo. Vengono presi in considerazione non solo la superficie di scambio ma anche la variazione di temperatura ed il coefficiente di scambio termico, parametro solitamente fornito dal costruttore e dipendente dal materiale utilizzato e dal suo spessore:

$$Q_{R2} = C_{ST} \times S \times \Delta T \quad (\text{Eq. 14})$$

dove  $Q_{R2}$  è il calore disperso attraverso le pareti del digestore [W],  $C_{ST}$  è il coefficiente di scambio termico [ $\text{W}/\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$ ],  $S$  è la superficie di scambio termico [ $\text{m}^2$ ] e  $\Delta T$  è la variazione di temperatura tra temperatura esterna e temperatura di esercizio [ $^{\circ}\text{C}$ ].

La somma di questi due contributi sarà approssimativamente l'energia richiesta per il funzionamento dell'impianto. Buona parte dell'energia recuperata dai cogeneratori e caldaie alimentati a biogas viene quindi autoconsumato per il processo, mentre la restante quota è resa disponibile ad eventuali utenze termiche presenti in zona o facilmente raggiungibili. Qualora il calore recuperato non fosse sufficiente per mantenere il processo alla temperatura richiesta, viene prodotto ulteriore calore mediante caldaie di integrazione.

Considerando i rendimenti medi dei motori cogenerativi in commercio, si può assumere che circa il 90% dell'energia contenuta nel biogas venga effettivamente valorizzata, circa 40% come energia elettrica e circa 50% come energia termica. Invece con le caldaie si può ottenere soltanto energia termica con una resa di circa 90% (Valentino, et al., 2018 e Tchobanoglous et al., 2003).

L'energia elettrica prodotta dalle unità può essere in parte impiegata direttamente per alimentare le utenze elettriche dell'impianto. Le eccedenze vengono cedute alla rete elettrica nazionale e rappresentano l'effettivo utile energetico prodotto dal processo. Il calore recuperato viene autoconsumato dall'impianto e l'eccesso può essere utilizzato in altri processi.

Il Progetto AGRIBIOFUEL è stato un'attività di ricerca e sviluppo dedicata allo sviluppo di un nuovo processo finalizzato all'ottenimento sia di un nuovo servizio da porre sul mercato sia per l'ottenimento di prodotti che potranno essere direttamente sfruttati (biometano e



fertilizzanti). Tale tecnologia è stata sviluppata soprattutto per le medie aziende agricole e perciò il bilancio energetico è stato calcolato prendendo in considerazione un digestore cilindrico da 600 m<sup>3</sup>. In Tabella 37 vengono riassunti i parametri di riferimento e le condizioni operative utilizzate nel calcolo del bilancio energetico.

*Tabella 37. Parametri di riferimento e condizioni operative utilizzate nel calcolo del bilancio energetico.*

Parametro	Unità di misura	Valore
<b>DIGESTORE</b>		
Volume	m <sup>3</sup>	600
Forma costruttiva	-	cilindrica
Diametro	m	10,22
Altezza	m	7,3
<b>COMBINED HEAT AND POWER – CHP (Valentino, et al., 2018)</b>		
Resa energia termica	-	0,5
Resa energia elettrica	-	0,4
Resa totale	-	0,9
<b>CONDIZIONI OPERATIVE</b>		
Temperatura di esercizio del processo di DA	°C	37
Temperatura del mix di alimentazione	°C	15
Temperatura dell'aria	°C	18
Temperatura del suolo	°C	15
<b>COEFFICIENTI DI SCAMBIO TERMICO (Tchobanoglous et al., 2003)</b>		
Pareti esterne in calcestruzzo coibentate (spessore 30 mm)	W/(m <sup>2</sup> °C)	0,7
Pareti interrato in calcestruzzo (spessore 30 mm – in contatto con il terreno umido)	W/(m <sup>2</sup> °C)	1,2
Fondo piano in calcestruzzo (spessore 30 mm – in contatto con il terreno umido)	W/(m <sup>2</sup> °C)	2,85

Prendendo in considerazione la digestione anaerobica della pollina alle condizioni di esercizio al raggiungimento dello stato pseudo-stazionario, per alimentare un reattore da 600 m<sup>3</sup> con un carico organico di 1,7 kgVS/m<sup>3</sup>d e un tempo di ritenzione idraulica di 21 giorni, vengono impiegate 6,5 t/g di pollina. In Tabella 38 vengono riportati i dati riscontrati del bilancio energetico della digestione anaerobica della pollina. I dati mostrano un bilancio

positivo del processo di digestione anaerobica della pollina nelle condizioni precedentemente menzionate.

*Tabella 38. Bilancio energetico durante l'esercizio con la pollina.*

BILANCIO ENERGETICO (W)	
Richiesta energetica per il riscaldamento del mix di alimentazione	30,75 kW
Richiesta energetica per compensare la dispersione del reattore	10,39 kW
Richiesta energetica totale	<b>41,14 kW</b>
Energia generata tramite caldaia	144,35 kW
Energia generata tramite CHP	Rend. Termico: 80,20 kW
	Rend. Elettrico: 64,16 kW

Un impianto di questo tipo potrebbe essere utilizzato ad esempio in sede ad un allevamento di ovaiole in gabbia. Tale allevamento, impiegando tecniche di preidratazione e comportando circa 65000 capi acquistati per partita, facente cicli da 45 giorni, produrrebbe circa 2470 tonnellate di pollina all'anno (Coldiretti Campania).

Prendendo in considerazione la digestione anaerobica della feccia alle condizioni di esercizio al raggiungimento dello stato pseudo-stazionario, per alimentare un reattore da 600 m<sup>3</sup> con un carico organico di 2,75 kgCOD/m<sup>3</sup>d e un tempo di ritenzione idraulica di 66 giorni, vengono impiegate 9 t/g di feccia. In Tabella 39 vengono riportati i dati riscontrati del bilancio energetico della digestione anaerobica della feccia. I dati mostrano un bilancio positivo del processo di digestione anaerobica della feccia nelle condizioni summenzionate.

*Tabella 39. Bilancio energetico durante l'esercizio con la feccia.*

BILANCIO ENERGETICO (W)	
Richiesta energetica per il riscaldamento del reattore	9,63 kW
Richiesta energetica per compensare la dispersione del reattore	10,39 kW
Richiesta energetica totale	<b>20,02 kW</b>
Energia generata tramite caldaia	233,51 kW
Energia generata tramite CHP	Rend. Termico: 229,73 kW
	Rend. Elettrico: 103,78 kW

Un impianto di questo tipo potrebbe essere utilizzato ad esempio in sede ad una cooperativa di piccoli produttori locali di vino. Tale stabilimento sarebbe in grado di trattare circa 2920 t/a di feccia.

Prendendo in considerazione la digestione anaerobica del siero alle condizioni di esercizio al raggiungimento dello stato pseudo-stazionario, per alimentare un reattore da 600 m<sup>3</sup> con un carico organico di 2,54 kgCOD/m<sup>3</sup>d e un tempo di ritenzione idraulica di 42 giorni, vengono impiegate 14 t/g di siero. In Tabella 40 vengono riportati i dati riscontrati del bilancio energetico della digestione anaerobica del siero. I dati mostrano un bilancio positivo del processo di digestione anaerobica del siero nelle condizioni summenzionate.

*Tabella 40. Bilancio energetico durante l'esercizio con il siero.*

BILANCIO ENERGETICO (W)	
Richiesta energetica per il riscaldamento del reattore	15,05 kW
Richiesta energetica per compensare la dispersione del reattore	10,39 kW
Richiesta energetica totale	<b>25,44 kW</b>
Energia generata tramite caldaia	208,37 kW
Energia generata tramite CHP	Rend. Termico: 115,76 kW
	Rend. Elettrico: 92,61 kW

Un impianto di questo tipo potrebbe essere utilizzato ad esempio in sede ad un medio caseificio. Tale stabilimento sarebbe in grado di trattare circa 5000 t/a di siero di latte.

Oltre alla combustione in caldaia e alla cogenerazione il biogas prodotto può anche essere utilizzato per l'autotrazione previo upgrading.

## 4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

---

La digestione anaerobica di substrati quali pollina, feccia di cantina e siero di latte è stata studiata in scala pilota. Il presente sistema integrato ha permesso di digerire anaerobicamente detti substrati singolarmente in stadio unico con buoni risultati, ottenendo biogas caratterizzato da percentuali in metano tra 60 e 75% per la pollina, tra 62 e 74% per la feccia e tra 63 e 72% per il siero.

Durante l'esercizio con la pollina è stato possibile abbattere oltre il 90% dell'azoto ammoniacale nel permeato tramite strippaggio e successivamente riciclarlo, mantenendo la concentrazione a circa 200 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/L. Invece durante l'esercizio con gli altri due substrati non è stato necessario abbattere l'azoto ammoniacale in quanto non è stata superata la soglia di tossicità dei 3000 mgN/L. Il basso contenuto di azoto, l'assenza di solidi sospesi ed il contenuto di COD inferiore a 3000 mgO<sub>2</sub>/L facilitano ulteriori trattamenti dell'effluente oltre a favorire il suo riutilizzo per l'irrigazione o altri scopi.

I risultati ottenuti durante le condizioni di esercizio con la pollina, caratterizzate dall'adozione dello strippaggio sulla linea di ricircolo, indicano che la SGP media (0,55 e 0,59 m<sup>3</sup>biogas/kgVS) è superiore a quella riscontrata durante il primo periodo, dove non veniva applicata la logica dello strippaggio dell'ammoniaca (0,44 m<sup>3</sup>biogas/kgVS). Ciò dimostra che il ricircolo del permeato previo strippaggio dell'ammoniaca ed un corretto bilanciamento tra fase solida e liquida migliorano la complessiva produzione specifica di biogas. Invece per quanto riguarda la feccia di cantina i risultati ottenuti durante la seconda fase dell'esercizio hanno mostrato che la SGP media pari a 0,61 m<sup>3</sup>biogas/kgCOD al raggiungimento del periodo pseudo-stazionario. Infine, i risultati ottenuti durante l'esercizio con il siero hanno mostrato che la SGP media pari a 0,57 m<sup>3</sup>biogas/kgCOD.

Durante la digestione della pollina è stata raggiunta una rimozione di COD del 65% e un abbattimento medio dei solidi volatili del 57% insieme ad una produzione di biogas stabile. Inoltre, si è osservato un una produzione di digestato del 22% e del 24% rispettivamente su base COD e VS alimentati in relazione al carico di ingresso. Il processo impiegando matrici liquide quali feccia e siero ha mostrato un abbattimento medio del COD del 85,7% e del 75,4% rispettivamente.

Utilizzare matrici liquide ad elevato contenuto di COD porta a ottime rese di processo ma il processo richiede tempi di ritenzione idraulica più lunghi e ciò richiede l'utilizzo di digestori con maggiori volumi.

Potrebbe essere interessante valutare la codigestione di diversi substrati in base alla loro disponibilità stagionale, sfruttando al meglio le loro peculiarità per ottenere un processo ottimale nel tempo. Inoltre, andrebbero approfondite tematiche quali ottimizzazione del processo di filtrazione a membrana e riduzione degli eventuali problemi di *fouling*, ottimizzazione dei parametri di stripping dell'ammoniaca o utilizzo di altre tecniche per il recupero dell'azoto, studio di metodi utilizzabili di upgrading e valorizzazione del biometano.

I principali vantaggi di questo approccio di processo, ossia digestione con eventuale ricircolo del permeato previo stripping dell'ammonio, sono la sostenibilità ambientale e l'efficienza energetica. Nella tecnologia impiegata un reattore a membrane di ultrafiltrazione sostituisce il digestore tradizionale permettendo così di minimizzare le dimensioni del sistema e di ottenere risultati più performanti. Il processo consente di ottenere una buona produzione di biogas, con percentuali di metano appropriate, sottoprodotti utilizzabili in agricoltura, assenza di odori, produzione di minori quantità di digestato, l'ottenimento di effluenti con minor tenore di azoto e carbonio con conseguente possibilità di trattamento più agevole e meno costosa.

## 5 BIBLIOGRAFIA

---

- Al-Hashimia, M., Abbas, T. R., & Jasema, Y. I. (2013). Performance of sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) system in hospital wastewater treatment and reuse. *Eur. Sci. J.*, 9, p. 169-180.
- Ali, I., Barrington, S., Bonnell, R., Whalen, J., & Martinez, J. (2007). Surface irrigation of dairy farm effluent, Part II: System design and operation. *Biosystems Engineering*, 96(1), p. 65-77. doi:10.1016/j.biosystemseng.2006.09.001
- Altinbas, M., & Cicek, O. A. (2018). Anaerobic co-digestion of chicken and cattle manures: Free ammonia inhibition. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41(9), p. 1097-1109. doi:10.1080/15567036.2018.1539143
- Amon, Amon, & Kryvoruchko. (2007). Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Bioresource Technology*, 98, 3204 – 3212.
- Andrade, L. H., Mendes, F. D., Espindola, J. C., & Amaral, M. C. (2013). Internal versus external submerged membrane bioreactor configurations for dairy wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), p. 2920-2932. doi:10.1080/19443994.2013.799048
- Angelidaki, I., & Ahring, B. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: The effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38(4), p. 560–564. doi:10.1007/bf00242955
- Angelidaki, I., & Ahring, B. (1994). Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research*, 28(3), p. 727-731. doi:10.1016/0043-1354(94)90153-8
- (s.d.). *APHA–AWWA–WEF, 1998. Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewaters, 20th edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC, U.S.A.*
- Aslan, M., Saatçi, Y., Hanay, Ö., & Hasar, H. (2013). Membrane fouling control in anaerobic submerged membrane bioreactor. *Desalination and Water Treatment*, 52(40-42), p. 7520-7530. doi:10.1080/19443994.2013.831790
- Bai, Z., Jin, B., Li, Y., Chen, J., & Li, Z. (2008). Utilization of winery wastes for *Trichoderma viride* biocontrol agent production by solid state fermentation. *Journal of Environmental Sciences*, 20(3), p. 353-358. doi:10.1016/s1001-0742(08)60055-8
- Baker, R. W., & Lokhandwala, K. (2008). Natural Gas Processing with Membranes: An Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(7), p. 2109-2121. doi:10.1021/ie071083w
- Barcia, M. T., Pertuzatti, P. B., Rodrigues, D., Gómez-Alonso, S., Hermosín-Gutiérrez, I., & Godoy, H. T. (2014). Occurrence of low molecular weight phenolics in *Vitis vinifera* red grape cultivars and their winemaking by-products from São Paulo (Brazil). *Food Research International*, 62, p. 500-513. doi:10.1016/j.foodres.2014.03.051
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., & Cecchi, F. (1997). Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results. *Water Research*, 31(11), p. 2925-2929. doi:10.1016/s0043-1354(97)0013
- Bertran, E. (2004). Composting winery waste: Sludges and grape stalks. *Bioresource Technology*, 95(2), p. 203-208. doi:10.1016/j.biortech.2003.07.012

- Björnsson, L., Murto, M., & Mattiasson, B. (2000). Evaluation of parameters for monitoring anaerobic co-digestion process. *Applied Microbiology Biotechnology*, 54(6), 844-849. doi:10.1007/s002530000471
- Bonmatí, A., & Flotats, X. (2003). Air stripping of ammonia from pig slurry: Characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. *Waste Management*, 23(3), p. 261-272. doi:10.1016/s0956-053x(02)00144-7
- Borja, R., & Banks, C. J. (1995). Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. *Journal of Biotechnology*, 39(3), p. 251-259. doi:10.1016/0168-1656(95)00021-h
- Borja, R., Sánchez, E., & Weiland, P. (1996). Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Process Biochemistry*, 31(5), p. 477-483. doi:10.1016/0032-9592(95)00099-2
- Bornare, J., Kalyanraman, V., & Sonde, R. R. (2014). Chapter 10 — Application of anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for low-strength wastewater treatment and energy generation. In *Ind. Wastewater Treat. Recycl. Reuse, Butterworth-* (p. 399–434). Butterworth-Heinemann, Oxford: V.V.R.M. Bhandari.
- Boulton, R. B., Singleton, V. L., Bisson, L. F., & Kunkee, R. E. (1995). The physical and chemical stability of wine. . In *Principles and Practices of Winemaking* (p. 720). Davis, CA: University of California.
- Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., & Cenkowski, S. (2000). High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76(1), p. 51-60. doi:10.1006/jaer.2000.0529
- Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., & Cenkowski, S. (2000). High Solid Anaerobic Digestion of Chicken Manure. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76(1), p. 51-60. doi:10.1006/jaer.2000.0529
- Bustamante, M., Moral, R., Paredes, C., Pérez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., & Pérez-Murcia, M. (2008). Agrochemical characterisation of the solid by-products and residues from the winery and distillery industry. *Waste Management*, 28(2), p. 372-380. doi:10.1016/j.wasman.2007.01.013
- Bustamante, M., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Pérez-Murcia, M., Pérez-Espinosa, A., & Bernal, M. (2007). Co-composting of distillery and winery wastes with sewage sludge. *Water Science and Technology*, 56(2), p. 187-192. doi:10.2166/wst.2007.488
- Bustamante, M., Paredes, C., Morales, J., Mayoral, A., & Moral, R. (2009). Study of the composting process of winery and distillery wastes using multivariate techniques. *Bioresource Technology*, 100(20), p. 4766-4772. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.033
- Bustamante, M., Said-Pullicino, D., Paredes, C., Cecilia, J., & Moral, R. (2010). Influences of winery–distillery waste compost stability and soil type on soil carbon dynamics in amended soils. *Waste Management*, 30(10), p. 1966-1975. doi:10.1016/j.wasman.2010.03.012
- Bustos, G., Moldes, A. B., Cruz, J. M., & Domínguez, J. M. (2004). Evaluation of vinification lees as a general medium for lactobacillus strains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(16), p. 5233-5239. doi:10.1021/jf049763m
- Bustos, G., Moldes, A. B., Cruz, J. M., & Domínguez, J. M. (2004). Production of lactic acid from vine-trimming wastes and viticulture lees using a simultaneous saccharification fermentation



method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(3), p. 466-472. doi:10.1002/jsfa.2004

- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., & Yenigun, O. (2005). Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. , 40(3-4). *Process Biochemistry*, 40(3-4), p. 1285-1292. doi:10.1016/j.procbio.2004.05.008
- Campos, J. L., Vázquez-Padín, J. R., Figueroa, M., Fajardo, C., Mosquera-Corral, A., & Méndez, R. (2010). Novel biological nitrogen-removal processes: applications and perspectives. Canton KW, Fluid waste disposal, Nova Science Publishers Inc.
- Carreon, M. A., Li, S., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2008). Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 130(16), p. 5412-5413. doi:10.1021/ja801294f
- Cecchi , F., Mata-Alvarez, J., & Pohland, F. G. (1992, April 14-17). Anaerobic digestion of solid waste. *International symposium on anaerobic digestion of solid waste*. Venice.
- Cecchi, F., Battistoni, P., Pavan, P., Bolzonella, D., & Innocenti, L. (2005). *Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue*. APAT, Manuali e linee guida; 13, Roma IT.
- Chávez-Fuentes, J. J., Capobianco, A., Barbušová, J., & Hutňan, M. (2017). Manure from Our Agricultural Animals: A Quantitative and Qualitative Analysis Focused on Biogas Production . *Waste and Biomass Valorization*, 8(5), p. 1749-1757. doi:10.1007/s12649-017-9970-5
- Checchi, F., & Cavinato, C. (2015). Anaerobic digestion of bio-waste: A mini-review focusing on territorial and environmental aspects. *Waste Management & Research*, 33(5), 429-438. doi:10.1177/0734242x14568610
- Chen, Cheng, & Creamer. (2008). Inibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 9, 4044 - 4064.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, 99(10), p. 4044-4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Christian, S., Grant, S., Wilson, D., Mccarthy, P., Mills, D., & Kolakowski, M. (2010). The First Two Years of Full-Scale Anaerobic Membrane Bioreactor (Anmbr) Operation Treating a High Strength Industrial Wastewater at Kens Foods Inc. *Proceedings of the Water Environment Federation*(13), p. 4019-4033. doi:10.2175/193864710798182231
- Conde, E., Moure, A., Domínguez, H., & Parajó, J. (2011). Production of antioxidants by non-isothermal autohydrolysis of lignocellulosic wastes. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), p. 436-442. doi:10.1016/j.lwt.2010.08.006
- Consorzio Italiano Biogas. (2015). *Lo sviluppo del biometano e la strategia di decarbonizzazione in Italia, Position Paper, CIB-SNAMCONFAGRICOLTURA*.
- Côté, P., & Thompson, D. (2000). Côté, P., & Thompson, D. Wastewater treatment using membranes: The North American experience. *Water Science and Technology*, 41(10-11), p. 209-215. doi:10.2166/wst.2000.0644
- Couras, C., Louros, V., Grilo, A., Leitão, J., Capela, M., Arroja, L., & Nadais, M. (2014). Effects of operational shocks on key microbial populations for biogas production in UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reactors. *Energy*, 73, p. 866-874. doi:10.1016/j.energy.2014.06.098

- de Hullu, J., Maassen, J. W., van Meel, P. A., Shazad, S., & Vaessen, J. P. (2008). *Comparing Different Biogas Upgrading Techniques*. (E. U. Technology, A cura di) Tratto da <https://www.scribd.com/document/46650259/Comparing-Different-Biogas-Upgrading-Techniques>
- Deowan, S. A., Bouhadjar, S. I., & Hoinkis, J. (2015). Membrane bioreactors for water treatment. In S. A. Deowan, S. I. Bouhadjar, & J. Hoinkis, *Adv. Membr. Technol. Water Treat.* (p. 155–184). Oxford; Woodhead Publishing: Basile, A., Rastogi, A. C. K.;
- Dereli, R. K., Heffernan, B., Grelot, A., Zee, F. P., & Lier, J. B. (2015). Influence of high lipid containing wastewater on filtration performance and fouling in AnMBRs operated at different solids retention times. *Separation and Purification Technology*, 139, p. 43-52. doi:10.1016/j.seppur.2014.10.029
- Diaz, M., Madejón, E., López, F., López, R., & Cabrera, F. (2002). Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process. *Process Biochemistry*, 37(10), p. 1143-1150. doi:10.1016/s0032-9592(01)00327-2
- Diez, V., Ramos, C., & Cabezas, J. L. (2012). Treating wastewater with high oil and grease content using an Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR). Filtration and cleaning assays. *Water Science and Technology*, 65(10), p. 1847-1853. doi:10.2166/wst.2012.852
- Dimou, C., Kopsahelis, N., Papadaki, A., Papanikolaou, S., Kookos, I. K., Mandala, I., & Koutinas, A. A. (2015). Wine lees valorization: Biorefinery development including production of a generic fermentation feedstock employed for poly(3-hydroxybutyrate) synthesis *Food Res. Int.* 73, .
- Dorset. (consultato il 03/07/2019). <https://www.dorset.nu/wp-content/uploads/2018/06/IT-IT-Sistema-LGL-Strippaggio-dell-ammoniaca.pdf>.
- Dvořák, L., Gómez, M., Dolina, J., & Černín, A. (2015). Anaerobic membrane bioreactors—a mini review with emphasis on industrial wastewater treatment: Applications, limitations and perspectives. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), p. 19062-19076. doi:10.1080/19443994.2015.1100879
- Dvořák, L., Gómez, M., Dvořáková, M., Růžičková, I., & Wanner, J. (2011). The impact of different operating conditions on membrane fouling and EPS production. *Bioresource Technology*, 102(13), p. 6870-6875. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.061
- Ebrahimi, A., Najafpour, G. D., Mohammadi, M., & Hashemiyeh, B. (2010). Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor followed a three-stage RBC. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 16(2), p. 175-182. doi:10.2298/ciceq100315025e
- Ersu, C., & Ong, S. K. (2008). Treatment of wastewater containing phenol using a tubular ceramic membrane bioreactor. *Environmental Technology*, 29(2), p. 225-234. doi:10.1080/09593330802029012
- Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11(4), p. 325-341. doi:10.1007/s11157-012-9277-8
- European Biogas Association*. (2014). Tratto da EBA Biogas Report 2014: <http://european-biogas.eu/members-only/eba-publications/>.
- European Biogas Association*. (2016). Tratto da EBA Biogas Report 2016.: <http://european-biogas.eu/members-only/eba-publications/>

- Fabbri, Soldano, & Piccinini. (2011). Il biogas accelera la corsa verso il 2020. *L'Informatore agrario*, 26, 15-20.
- Fengel, & Wegener. (1984). *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter.
- Fenu, A., Roels, J., Wambecq, T., Gussem, K. D., Thoeye, C., Gueldre, G. D., & Steene, B. V. (2010). Energy audit of a full scale MBR system. *Desalination*, 262((1-3)), p. 121-128. doi:10.1016/j.desal.2010.05.057
- Ferchichi, M., Crabbe, E., Gil, G., Hintz, W., & Almadily, A. (2005). Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *Journal of Biotechnology*, 120(4), p. 402-409. doi:10.1016/j.jbiotec.2005.05.017
- Fernandes, T. V., Keesman, K. J., Zeeman, G., & Lier, J. B. (2012). Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin. *Biomass and Bioenergy*, 47, p. 316-323. doi:10.1016/j.biombioe.2012.09.029
- Fernandes, T., Bos, G. K., Zeeman, G., Sanders, J., & Lier, J. V. (2009). Effects of thermo-chemical pre-treatment on anaerobic biodegradability and hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 100(9), p. 2575-2579. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.012
- Ferrer, J., Paez, G., Marmol, Z., Ramones, E., Chandler, C., Marin, M., & Ferrer, A. (2001). Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. *Bioresource Technology*, 76(1), p. 39-44. doi:10.1016/s0960-8524(00)00076-6
- Fotidis, I. A., Karakashev, D., Kotsopoulos, T. A., Martzopoulos, G. G., & Angelidaki, I. (2012). Effect of ammonium and acetate on methanogenic pathway and methanogenic community composition. *FEMS Microbiology Ecology*, 83(1), p. 38-48. doi:10.1111/j.1574-6941.2012.01456.x
- Friargiu, M. (2015). *Produzione di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> da frazioni biodegradabili di rifiuti urbani e da siero lattiero-caseario*.
- Fuchs, W., Wang, X., Gabauer, W., Ortner, M., & Li, Z. (2018). Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 97, p. 186-199. doi:10.1016/j.rser.2018.08.038
- Gallander, J. F., & Peng, A. C. (1980). Lipid and fatty acid compositions of different grape types. *Am. J. Enol. Vit.*, 31(1), p. 24-27.
- Gallert, C., Bauer, S., & Winter, J. (1998). Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50(4), p. 495-501. doi:10.1007/s002530051326
- Gao, W. J., Lin, H., Leung, K., & Liao, B. (2010). Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 45(8), p. 1279-1287. doi:10.1016/j.procbio.2010.04.018
- Gioannis, G. D., Friargiu, M., Massi, E., Muntoni, A., Poletini, A., Pomi, R., & Spiga, D. (2014). Biohydrogen production from dark fermentation of cheese whey: Influence of pH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36), p. 20930-20941. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.10.046
- Gómez, M. E., Igartuburu, J. M., Pando, E., Luis, F. R., & Mourente, G. (2004). Lipid composition of lees from sherry wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(15), p. 4791-4794. doi:10.1021/jf030499r

- Grady, J., Daigger, G., & Lim, H. (1999). *Biological wastewater treatment*. New York: Marcel Dekker.
- Hafner, S. D., & Bisogni, J. J. (2009). Modeling of ammonia speciation in anaerobic digesters. *Water Research*, 43(17), p. 4105-4114. doi:10.1016/j.watres.2009.05.044
- Hallenbeck, P. C., & Ghosh, D. (2009). Advances in fermentative biohydrogen production: The way forward? *Trends in Biotechnology*, 27(5), p. 287-297. doi:10.1016/j.tibtech.2009.02.004
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic Digestion Of Swine Manure: Inhibition By Ammonia. *Water Research*, 32(1), p. 5-12. doi:10.1016/s0043-1354(97)00201-7
- Hansen, K. H., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1998). Anaerobic Digestion Of Swine Manure: Inhibition By Ammonia. *Water Research*, 32(1), p. 5-12. doi:10.1016/s0043-1354(97)00201-7
- Hashimoto, A. G. (1986). Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. *Agricultural Wastes*, 17(4), p. 241-261. doi:10.1016/0141-4607(86)90133-2
- Hejnfelt, A., & Angelidaki, I. (2009). Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. *Biomass and Bioenergy*, 33(8), p. 1046-1054. doi:10.1016/j.biombioe.2009.03.004
- Hendriks, & Zeeman. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 10-18.
- Hobson, P., & Shaw, B. (1976). Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicum*. *Water Research*, 10(10), p. 849-852. doi:10.1016/0043-1354(76)90018-x
- Ingelmo, F., Canet, R., Ibañez, M., Pomares, F., & García, J. (1998). Use of MSW compost, dried sewage sludge and other wastes as partial substitutes for peat and soil. *Bioresource Technology*, 63(2), p. 123-129. doi:10.1016/s0960-8524(97)00105-3
- ISSAC Project report. (2016). Tratto da <http://www.isaac-project.it/>
- Janczukowicz, W., Zieliński, M., & Dębowski, M. (2008). Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production. *Bioresource Technology*, 99(10), p. 4199-4205. doi:10.1016/j.biortech.2007.08.077
- Jaxybayeva, A., Yangin-Gomec, C., Cetecioglu, Z., Ozbayram, E. G., Yilmaz, F., & Ince, O. (2014). Bioenergy production from diluted poultry manure and microbial consortium inside Anaerobic Sludge Bed Reactor at sub-mesophilic conditions. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(10), p. 775-785. doi:10.1080/03601234.2014.929911
- Jensen, P., Yap, S., Boyle-Gotla, A., Janoschka, J., Carney, C., Pidou, M., & Batstone, D. (2015). Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 97, p. 132-141. doi:10.1016/j.bej.2015.02.009
- Jeong, E., Kim, H., Nam, J., Ahn, Y., & Shin, H. (2010). Effects of the hydraulic retention time on the fouling characteristics of an anaerobic membrane bioreactor for treating acidified wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 18(1-3), p. 251-256. doi:10.5004/dwt.2010.1781
- Jiang, A., Zhang, T., Zhao, Q., Li, X., Chen, S., & Frear, C. S. (2014). Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. *Biosystems Engineering*, 119, p. 117-126. doi:10.1016/j.biosystemseng.2013.10.008

- Jiang, Y., Simonsen, J., & Zhao, Y. (2010). Compression-molded biocomposite boards from red and white wine grape pomaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(5), p. 2834-2846. doi:10.1002/app.32961
- JRC Scientific and policy reports. (2014). *End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals*. Luxemburg Publication Office of the European Union 2014. Luxemburg: H. Saveyn H. and Eder P.
- Judd, S. (2016). The status of industrial and municipal effluent treatment with membrane bioreactor technology. *Chemical Engineering Journal*, 305, p. 37-45. doi:10.1016/j.cej.2015.08.141
- Judd, S., & Judd, C. (2013). *The MBR book: Principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*. Amsterdam: Lightning Source UK.
- Karakashev, D., Batstone, D. J., & Angelidaki, I. (2005). Influence of Environmental Conditions on Methanogenic Compositions in Anaerobic Biogas Reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(1), p. 331-338. doi:10.1128/aem.71.1.331-338.2005
- Kayhanian, M. (1994). Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(4), p. 349-352. doi:10.1002/jctb.280590406
- Krakat, N., Demirel, B., Anjum, R., & Dietz, D. (2017). Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: A review. *Water Science and Technology*, 76(8), p. 1925-1938. doi:10.2166/wst.2017.406
- Kroeker, E. J., Schulte, D. D., Sparling, A. B., & Lapp, H. M. (1979). Kroeker E. J., Schulte D. D., Sparling A. B., Lapp H. M. Anaerobic treatment process stability. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 51, p. 718-727.
- Laureni, M., Palatsi, J., Llovera, M., & Bonmatí, A. (2013). Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(9), p. 1654-1662. doi:10.1002/jctb.4016
- Lauterböck, B., Ortner, M., Haider, R., & Fuchs, W. (2012). Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor. *Water Research*, 46(15), p. 4861-4869. doi:10.1016/j.watres.2012.05.022
- Le-Clech, P. (2010). Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 88(6), p. 1253-1260. doi:10.1007/s00253-010-2885-8
- Lei, X., Sugiura, N., Feng, C., & Maekawa, T. (2007). Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), p. 391-397. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.027
- Leonhartsberger, Bauer, Machmüller, Kryvoruchko, Bodiroza, Milovanovic, . . . Amon. (2008). 13th international conference of the FAO ESCORENA network on recycling of agricultural, municipal and industrial residues in agriculture.
- Lew, B., Tarre, S., Beliavski, M., Dosoretz, C., & Green, M. (2009). Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for domestic wastewater treatment. *Desalination*, 243, p. 251-257.
- Li, N. L., Fane, A. G., Winston, W. S., & Matsuura, H. T. (2008). *Advanced Membrane Technology and application*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.

- Li, C., Strömberg, S., Liu, G., Nges, I. A., & Liu, J. (2017). Assessment of regional biomass as co-substrate in the anaerobic digestion of chicken manure: Impact of co-digestion with chicken processing waste, seagrass and Miscanthus. *118*, p. 1-10. doi:10.1016/j.bej.2016.11.008
- Li, C., Strömberg, S., Liu, G., Nges, I. A., & Liu, J. (2017). Assessment of regional biomass as co-substrate in the anaerobic digestion of chicken manure: Impact of co-digestion with chicken processing waste, seagrass and Miscanthus. *Biochemical Engineering Journal*, *118*, p. 1-10. doi:10.1016/j.bej.2016.11.008
- Li, Y., Liu, C., & Chiou, C. (2004). Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, *273*(1), p. 95-101. doi:10.1016/j.jcis.2003.12.051
- Liao, P. H., & Lo, K. V. (1985). Two-phase thermophilic anaerobic digestion of screened dairy manure. *Biomass*, *8*(3), p. 185-194. doi:10.1016/0144-4565(85)90046-0
- Lin, H., Liao, B., Chen, J., Gao, W., Wang, L., Wang, F., & Lu, X. (2011). New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge. *Bioresource Technology*, *102*(3), p. 2373-2379. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.103
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H., & Zhang, Y. (2013). A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives. *Desalination*, *314*, p. 169-188. doi:10.1016/j.desal.2013.01.019
- Liu, J. G., Wang, Q. H., Ma, H. Z., & Wang, S. (2010). Effect of Pretreatment Methods on L-Lactic Acid Production from Vinasse Fermentation. *Advanced Materials Research*, *113-116*, p. 1302-1305. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.113-116.1302
- Lyu, T., He, K., Dong, R., & Wu, S. (2018). The intensified constructed wetlands are promising for treatment of ammonia stripped effluent: Nitrogen transformations and removal pathways. *Environmental Pollution*, *236*, p. 273-282. doi:10.1016/j.envpol.2018.01.056
- Marais, D. (2001). *The development of an audit procedure and treatment technologies for Rupert and Rothschild Vignerons' winery wastewater, Masters Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Stellenbosch.*
- Martinez-Sosa, D., Helmreich, B., Netter, T., Paris, S., Bischof, F., & Horn, H. (2011). Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) for municipal wastewater treatment under mesophilic and psychrophilic temperature conditions. *Bioresource Technology*, *102*(22), p. 10377-10385. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.012
- Mata-Alvarez, J., Dosa, J., Macé, S., & Astals, S. (2011). Codigestion of solid wastes: a review of its uses and perspectives including modeling. *Critical Reviews in Biotechnology*, *31*(2), p. 99-111. doi:10.3109/07388551.2010.525496
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M. S., Fonoll, X., Peces, M., & Astals, S. (2014). A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *36*, p. 412-427. doi:10.1016/j.rser.2014.04.039
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Lladrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, *74*(1), p. 3-16. doi:10.1016/s0960-8524(00)00023-7
- Max, B., Torrado, A. M., Moldes, A. B., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2009). Ferulic acid and p-coumaric acid solubilization by alkaline hydrolysis of the solid residue obtained after acid

prehydrolysis of vine shoot prunings: Effect of the hydroxide and pH. *Biochemical Engineering Journal*, 43(2), p. 129-134. doi:10.1016/j.bej.2008.09.015

- McCarty, P. L. (1964). *Anaerobic waste treatment fundamentals III*. . Public Works 95.
- Meabe, E., Déléris, S., Soroa, S., & Sancho, L. (2013). Performance of anaerobic membrane bioreactor for sewage sludge treatment: Mesophilic and thermophilic processes. *Journal of Membrane Science*, 446, p. 26-33. doi:10.1016/j.memsci.2013.06.018
- Mendes, A. A., & Castro, H. F. (2005). Effect on the enzymatic hydrolysis of lipids from dairy wastewater by replacing gum arabic emulsifier for sodium chloride. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(Spe), p. 135-142. doi:10.1590/s1516-891320050004
- Meng, F., Chae, S., Drews, A., Kraume, M., Shin, H., & Yang, F. (2009). Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research*, 43(6), p. 1489-1512. doi:10.1016/j.watres.2008.12.044
- Moldes, A. B., Bustos, G., Torrado, A., & Domíngue, J. M. (2007). Comparison between different hydrolysis processes of vine-trimming waste to obtain hemicellulosic sugars for further lactic acid conversion. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 143(3), p. 244-256. doi:10.1007/s12010-007-8021-2
- Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., & Braccio, G. (2013). Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel*, 103, p. 1003-1009. doi:10.1016/j.fuel.2012.07.070
- Monteleone, G., Carewska, M., Galli, S., & Naticchioni, V. (2011). *Stato dell'arte dei processi di upgrading del biogas*. ENEA, Report RdS/2011/267.
- Mota, V. T., Santos, F. S., & Amaral, M. C. (2013). Two-stage anaerobic membrane bioreactor for the treatment of sugarcane vinasse: Assessment on biological activity and filtration performance. *Bioresource Technology*, 146, p. 494-503. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.110
- Müller, T., Walter, B., Wirtz, A., & Burkovski, A. (2006). Ammonium toxicity in bacteria. *Current Microbiology*, 52(5), p. 400-406. doi:10.1007/s00284-005-0370-x
- Nakakubo, R., Møller, H. B., Nielsen, A. M., & Matsuda, J. (2008). Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion. *Environmental Engineering Science*, 25(10), p. 1487-1496. doi:10.1089/ees.2007.0282
- Nallathambi. (1997). Anaerobic Digestion of biomass for methan production: a review. *Biomass and Bioenergy*, 13, 83-114.
- Naziri, E., Mantzouridou, F., & Tsimidou, M. Z. (2012). Recovery of Squalene from Wine Lees Using Ultrasound Assisted Extraction—A Feasibility Study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(36), p. 9195-9201. doi:10.1021/jf301059y
- Naziri, E., Nenadis, N., Mantzouridou, F. T., & Tsimidou, M. Z. (2014). Valorization of the major agrifood industrial by-products and waste from Central Macedonia (Greece) for the recovery of compounds for food applications. *Food Research International*, 65, p. 350-358. doi:10.1016/j.foodres.2014.09.013
- Ng, K. K., Shi, X., Tang, M. K., & Ng, H. Y. (2014). A novel application of anaerobic bio-entrapped membrane reactor for the treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*, 132, p. 634-643. doi:10.1016/j.seppur.2014.06.021

- Nie, H., Jacobi, H. F., Strach, K., Xu, C., Zhou, H., & Liebetrau, J. (2015). Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresource Technology*, 178, p. 238-246. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.029
- Nie, H., Jacobi, H. F., Strach, K., Xu, C., Zhou, H., & Liebetrau, J. (2015). Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate. *Bioresource Technology*, 178, p. 238-246. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.029
- Nielsen, H. B., & Angelidaki, I. (2008). Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*, 99(17), p. 7995-8001. doi:10.1016/j.biortech.2008.03.049
- Nitayavardhana, S., & Khanal, S. K. (2010). Innovative biorefinery concept for sugar-based ethanol industries: Production of protein-rich fungal biomass on vinasse as an aquaculture feed ingredient. *Bioresource Technology*, 101(23), p. 9078-9085. doi:10.1016/j.biortech.2010.07.048
- Nogales, R., Cifuentes, C., & Benítez, E. (2005). Vermicomposting of winery wastes: A laboratory study. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 40(4), p. 659-673. doi:10.1081/pfc-200061595
- Northup, R. R., Dahlgren, R. A., & Mccoll, J. G. (1998). Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: A positive feedback? *Plant-induced Soil Changes: Processes and Feedbacks*, p. 189-220. doi:10.1007/978-94-017-2691-7\_10
- Oliveira, M., & Duarte, E. (2014). Integrated approach to winery waste: Waste generation and data consolidation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 10(1), p. 168-176. doi:10.1007/s11783-014-0693-6
- Orner, K., Cools, C., Balaguer-Barbosa, M., Zalivina, N., Mihelcic, J. R., Chen, G., & Cunningham, J. A. (2019). Energy Recovery and Nitrogen Management from Struvite Precipitation Effluent via Microbial Fuel Cells. *Journal of Environmental Engineering*, 145(3), p. 04018145. doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001500
- Ozgun, H., Dereli, R. K., Ersahin, M. E., Kinaci, C., Spanjers, H., & Lier, J. B. (2013). ChemInform Abstract: A Review of Anaerobic Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment: Integration Options, Limitations and Expectations. *ChemInform*, 44(50). doi:10.1002/chin.201350274
- Pandey, A., & Singh, R. K. (2014). Industrial waste water treatment by membrane bioreactor system. *Elixir Chem. Eng.*, 70, p. 23772–23777.
- Pantaleo, A., Gennaro, B. D., & Shah, N. (2013). Assessment of optimal size of anaerobic co-digestion plants: An application to cattle farms in the province of Bari (Italy). *20*, p. 57-70. doi:10.1016/j.rser.2012.11.068
- Paradelo, R., Moldes, A. B., & Barral, M. T. (2010). Utilization of a factorial design to study the composting of hydrolyzed grape marc and vinification lees. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), p. 3085-3092. doi:10.1021/jf9037584
- Pardo, A., Perona, M., & Pardo, J. (2007). Indoor composting of vine by-products to produce substrates for mushroom cultivation. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 5(3), p. 417. doi:10.5424/sjar/2007053-260
- Park, J., Yoon, J., Kumar, G., Jin, Y., & Kim, S. (2018). Effects of acclimation and pH on ammonia inhibition for mesophilic methanogenic microflora. *Waste Management*, 80, p. 218-223. doi:10.1016/j.wasman.2018.09.016



- Pedizzi, C., Lema, J. M., & Carballa, M. (2018). A combination of ammonia stripping and low temperature thermal pre-treatment improves anaerobic post-digestion of the supernatant from organic fraction of municipal solid waste treatment. *Waste Management*, 78, p. 271-278. doi:10.1016/j.wasman.2018.05.051
- Pérez-Bibbins, B., Salgado, J. M., Torrado, A., Aguilar-Uscanga, M. G., & Domínguez, J. M. (2013). Culture parameters affecting xylitol production by *Debaryomyces hansenii* immobilized in alginate beads. *Process Biochemistry*, 48(3), p. 387-397. doi:10.1016/j.procbio.2013.01.006
- Pérez-Serradilla, J., & Castro, M. L. (2008). Role of lees in wine production: A review. *Food Chemistry*. 111(2), p. 447-456. doi:10.1016/j.foodchem.2008.04.019
- Pérez-Serradilla, J., & Castro, M. L. (2011). Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract . *Food Chemistry*, 124(4), p. 1652-1659. doi:10.1016/j.foodchem.2010.07.046
- Petersson, A., & Wellinger, A. (2009). Biogas upgrading technologies - developments and innovations. IEA-Task 37, 20 .
- Ping, L., Brosse, N., Chrusciel, L., Navarrete, P., & Pizzi, A. (2011). Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives. *Industrial Crops and Products*, 33(1), p. 253-257. doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.007
- Ponsá, S., Gea, T., & Sánchez, A. (2010). The effect of storage and mechanical pretreatment on the biological stability of municipal solid wastes. *Waste Management*, 30(3), p. 441-445. doi:10.1016/j.wasman.2009.10.020
- Portilla, O. M., Rivas, B., Torrado, A., Moldes, A. B., & Domínguez, J. M. (2008). Revalorisation of vine trimming wastes using *Lactobacillus acidophilus* and *Debaryomyces hansenii*. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 88(13), p. 2298-2308. doi:10.1002/jsfa.3351
- Portilla, O., Moldes, A. B., Torrado, A. M., & Domínguez, J. M. (2007). Lactic acid and biosurfactants production from hydrolyzed distilled grape marc. *Process Biochemistry*, 42(6), p. 1010-1020. doi:10.1016/j.procbio.2007.03.011
- Portilla-Rivera, O. M., Torrado, A. M., Domínguez, J. M., & Moldes, A. B. (2010). Stabilization of kerosene/water emulsions using bioemulsifiers obtained by fermentation of hemicellulosic sugars with *Lactobacillus pentosus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(18), p. 10162-10168. doi:10.1021/jf101585e
- (2014). *Progetto RiducaReflui, Regione Veneto, Nitrati da problema a risorsa, stato dell'arte e opportunità dalle esperienze di progetto, riduzione del carico inquinante generato dai reflui zootecnici nell'area del bacino scolante della laguna veneta. Cap 4, 66-1.*
- Provolo, G., Perazzolo, F., Mattachini, G., Finzi, A., Naldi, E., & Riva, E. (2017). Nitrogen removal from digested slurries using a simplified ammonia stripping technique. *Waste Management*, 69, p. 154-161. doi:10.1016/j.wasman.2017.07.047
- Qiao, W., Takayanagi, K., Shofie, M., Niu, Q., Yu, H. Q., & Li, Y. (2013). Thermophilic anaerobic digestion of coffee grounds with and without waste activated sludge as co-substrate using a submerged AnMBR: System amendments and membrane performance. *Bioresource Technology*, 150, p. 249-258. doi:10.1016/j.biortech.2013.10.002
- Rajagopal, R., Massé, D. I., & Singh, G. (2013). A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology*, 143, p. 632-641. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.030

- Ramos, C., García, A., & Diez, V. (2014). Performance of an AnMBR pilot plant treating high-strength lipid wastewater: Biological and filtration processes. *Water Research*, 67, p. 203-215. doi:10.1016/j.watres.2014.09.021
- Rapporto statistico GSE. (2017). Tratto da <https://www.gse.it/dati-e-scenari/statistiche>
- Rapporto Statistico GSE. (2017). Tratto da <https://www.gse.it/dati-e-scenari/statistiche>
- Rivas, B., Torrado, A., Moldes, A. B., & Domínguez, J. M. (2006). Tartaric acid recovery from distilled lees and use of the residual solid as an economic nutrient for lactobacillus. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), p. 7904-7911. doi:10.1021/jf061617o
- Rodríguez, L., Toro, M., Vazquez, F., Correa-Daneri, M., Gouiric, S., & Vallejo, M. (2010). Bioethanol production from grape and sugar beet pomaces by solid-state fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), p. 5914-5917. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.112
- Ros, C. D., Cavinato, C., Bolzonella, D., & Pavan, P. (2016). Ros, C. D., Cavinato, C., Bolzonella, D., & Pavan, P. Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. *Biomass and Bioenergy*, 91, p. 150-159. doi:10.1016/j.biombioe.2016.05.017
- Ros, C. D., Cavinato, C., Cecchi, F., & Bolzonella, D. (2014). Anaerobic co-digestion of winery waste and waste activated sludge: Assessment of process feasibility. *Water Science and Technology*, 69(2), p. 269-277. doi:10.2166/wst.2013.692
- Saddoud, A., Hassaïri, I., & Sayadi, S. (2007). Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey. *Bioresource Technology*, 98(11), p. 2102-2108. doi:10.1016/j.biortech.2006.08.013
- Salgado, J. M., Rodríguez, N., Cortés, S., & Domínguez, J. M. (2010). Improving downstream processes to recover tartaric acid, tartrate and nutrients from vinasses and formulation of inexpensive fermentative broths for xylitol production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90(13), p. 2168-2177. doi:10.1002/jsfa.4065
- Sánchez, A., Ysunza, F., Beltrán-García, M. J., & Esquerda, M. (2002). Biodegradation of viticulture wastes by pleurotus: A source of microbial and human food and its potential use in animal feeding. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(9), p. 2537-2542. doi:10.1021/jf011308s
- Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, 98(12), p. 2369-2385. doi:10.1016/j.biortech.2006.11.013
- Santos, A., & Judd, S. (2010). The Commercial Status of Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater. *Separation Science and Technology*, 45(7), p. 850-857. doi:10.1080/01496391003662337
- Santos, M., Diáñez, F., Cara, M. D., & Tello, J. (2008). Possibilities of the use of vinasses in the control of fungi phytopathogens. *Bioresource Technology*, 99(18), p. 9040-9043. doi:10.1016/j.biortech.2008.04.032
- Saviozzi, A., Levi-Minzi, R., Riffaldi, R., & Cardelli, R. (1994). Suitability of a winery-sludge as soil amendment. *Bioresource Technology*, 49(2), p. 173-178. doi:10.1016/0960-8524(94)90081-7
- Seco, A., Mateo, O., Zamorano-López, N., Sanchis-Perucho, P., Serralta, J., Martí, N., . . . Ferrer, J. (2018). Exploring the limits of anaerobic biodegradability of urban wastewater by AnMBR

- technology. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(11), p. 1877-1887. doi:10.1039/c8ew00313k
- Shanmugam, P., & Horan, N. (2009). Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW. *Bioresource Technology*, 100(18), p. 4117-4120. doi:10.1016/j.biortech.2009.03.052
- Silva, C. F., Arcuri, S. L., Campos, C. R., Vilela, D. M., Alves, J. G., & Schwan, R. F. (2011). Using the residue of spirit production and bio-ethanol for protein production by yeasts. *Waste Management*, 31(1), p. 108-114. doi:10.1016/j.wasman.2010.08.015
- Sirianuntapiboon, S., Jeeyachok, N., & Larplai, R. (2005). Sequencing batch reactor biofilm system for treatment of milk industry wastewater. *Journal of Environmental Management*, 76(2), p. 177-183. doi:10.1016/j.jenvman.2005.01.018
- Siso, M. (1996). The biotechnological utilization of cheese whey: A review. *Bioresource Technology*, 57(1), p. 1-11. doi:10.1016/0960-8524(96)00036-3
- Song, M., Shin, S. G., & Hwang, S. (2010). Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater. *Bioresource Technology*, 101(1). doi:10.1016/j.biortech.2009.03.054
- Spagni, A., Casu, S., Crispino, N., Farina, R., & Mattioli, D. (2010). Filterability in a submerged anaerobic membrane bioreactor. *Desalination*, 250(2), p. 787-792. doi:10.1016/j.desal.2008.11.042
- Srl, D. (s.d.). <https://www.dorset.nu/wp-content/uploads/2018/06/IT-IT-Sistema-LGL-Strippaggio-dell-ammoniaca.pdf>.
- Stuckey, D. C. (2012). Recent developments in anaerobic membrane reactors. *Bioresource Technology*, 122, p. 137-148. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.138
- Sundberg, C., Al-Sound, W. A., Larsson, M., Alm, E., Yekta, S. S., Svensson, B. H., . . . Karlsson, A. (2013). Pyrosequencing analyses of bacterial and archaeal richness in 21 full-scale biogas digesters. *FEMS Microbiology Ecology*, 85(3), p. 612-626. doi:10.1111/1574-6941.12148
- Sung, S., & Liu, T. (2003). Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, 53(1), p. 43-52. doi:10.1016/s0045-6535(03)00434-x
- Taiz. (2009). *Fisiologia Vegetale*. Piccin.
- Tao, Y., Gao, D. -W., Fu, Y., Wu, W. -M., & Ren, N. -Q. (2012). Impact of reactor configuration on anammox process start-up: MBR versus SBR. *Bioresour. Technol.*, 104, p. 73-80.
- Thorngate, J. H., & Singleton, V. L. (1994). Localization of procyanidins in grape seeds. *Am. J. Enol. Vitic. Am. J. Enol. Vitic.*, 45, p. 259-262.
- Törnwall, E., Pettersson, H., Thorin, E., & Schwede, S. (2017). Post-treatment of biogas digestate – An evaluation of ammonium recovery, energy use and sanitation. *Energy Procedia*, 142, p. 957-963. doi:10.1016/j.egypro.2017.12.153
- Ukwuani, A. T., & Tao, W. (2016). Developing a vacuum thermal stripping – acid absorption process for ammonia recovery from anaerobic digester effluent. *Water Research*, 106, p. 108-115. doi:10.1016/j.watres.2016.09.054
- Utilitalia/ISPRA. (2019, Aprile). Tratto da <https://www.certifico.com/ambiente/documenti-ambiente/8153-rapporto-sul-recupero-energetico-da-rifiuti-in-italia>

- Valdez-Vazquez I., R.-L. E.-G.-V. (2005). Valdez-Vazquez I., Rios-Leal E., Esparza-Garcia F., Cecchi Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H<sub>2</sub> production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime. *International journal of hydrogen energy*.
- Vallini, G., Briglia, M., & Bianchin, L. (1987). Vallini G., Briglia M. e Bianchin L. Metanogenesi: aspetti microbiologici e biochimici della degradazione anaerobica di substrati organici complessi. *Acqua-Aria*, p. 949-954.
- Vatai, T., Škerget, M., & Knez, Ž. (2009). Extraction of phenolic compounds from elder berry and different grape marc varieties using organic solvents and/or supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, 90(2), p. 246-254. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.06.028
- Versari, A., Castellari, M., Spinabelli, U., & Galassi, S. (2001). Recovery of tartaric acid from industrial enological wastes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76(5), p. 485-488. doi:10.1002/jctb.412
- Vietor, & Newman. (2002). Conformational features of crystal-surface cellulose from higher plants. *Plant Journal*, 721-731.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38(4), p. 992-1002. doi:10.1016/j.watres.2003.10.040
- Vrieze, J. D., Hennebel, T., Brande, J. V., Bilad, R. M., Bruton, T. A., Vankelecom, I. F., & Boon, N. (2014). Anaerobic digestion of molasses by means of a vibrating and non-vibrating submerged anaerobic membrane bioreactor. *Biomass and Bioenergy*, 68, p. 95-105. doi:10.1016/j.biombioe.2014.06.009
- Vyrides, I., & Stuckey, D. (2009). Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): Effects of activated carbon addition and biogas-sparging time. *Water Research*, 43(4), p. 933-942. doi:10.1016/j.watres.2008.11.054
- Walker, M., Iyer, K., Heaven, S., & Banks, C. (2011). Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. *Chemical Engineering Journal*, 178, p. 138-145. doi:10.1016/j.cej.2011.10.027
- Wallace, J. M., & Safferman, S. I. (2014). Anaerobic membrane bioreactors and the influence of space velocity and biomass concentration on methane production for liquid dairy manure. *Biomass and Bioenergy*, 66, p. 143-150. doi:10.1016/j.biombioe.2014.02.021
- Wang, G., Xu, X., Zhou, L., Wang, C., & Yang, F. (2017). A pilot-scale study on the start-up of partial nitrification-anammox process for anaerobic sludge digester liquor treatment. *Bioresourc Technology*, 241, p. 181-189. doi:10.1016/j.biortech.2017.02.125
- Wang, W., Yang, Q., Zheng, S., & Wu, D. (2013). Anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) for bamboo industry wastewater treatment. *Bioresourc Technology*, 149, p. 292-300. doi:10.1016/j.biortech.2013.09.068
- Wang, X., Gabauer, W., Li, Z., Ortner, M., & Fuchs, W. (2018). Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to extract ammonia. *Bioresourc Technology*, 268, p. 811-814. doi:10.1016/j.biortech.2018.08.027
- Wang, X., Gabauer, W., Li, Z., Ortner, M., & Fuchs, W. (2018). Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to

- extract ammonia. *Bioresource Technology*, 268, p. 811-814. doi:10.1016/j.biortech.2018.08.027
- Wang, X., Gabauer, W., Li, Z., Ortner, M., & Fuchs, W. (2018). Improving exploitation of chicken manure via two-stage anaerobic digestion with an intermediate membrane contactor to extract ammonia. *Bioresource Technology*, 268, p. 811-814. doi:10.1016/j.biortech.2018.08.027
- Waqas, M., Almeelbi, T., & Nizami, A. (2017). Resource recovery of food waste through continuous thermophilic in-vessel composting. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(6), p. 5212-5222. doi:10.1007/s11356-017-9358-x
- Weiland, P. (2009). Weiland, P. Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), p. 849-860. doi:10.1007/s00253-009-2246-7
- Wiegant, W., & Zeeman, G. (1986). The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. *Agricultural Wastes*, 16(4), p. 243-253. doi:10.1016/0141-4607(86)90056-9
- Wijekoon, K. C., Visvanathan, C., & Abeynayaka, A. (2011). Effect of organic loading rate on VFA production, organic matter removal and microbial activity of a two-stage thermophilic anaerobic membrane bioreactor. *Bioresource Technology*, 102(9), p. 5353-5360. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.081
- Williamson, J. C., Taylor, M., Torrens, R., & Vojvodic-Vukovic, M. (1998). Reducing nitrogen leaching from dairy farm effluent-irrigated pasture using dicyandiamide: A lysimeter study. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 69(1), p. 81-88. doi:10.1016/s0167-8809(98)00099-1
- Wu, J., Lin, J., Wang, C., Jong, T., Yang, H., Hsu, S., & Chang, C. J. (2009). Extraction of antioxidative compounds from wine lees using supercritical fluids and associated anti-tyrosinase activity. *The Journal of Supercritical Fluids*, 50(1), p. 33-41. doi:10.1016/j.supflu.2009.04.010
- Xie, Z., Wang, Z., Wang, Q., Zhu, C., & Wu, Z. (2014). An anaerobic dynamic membrane bioreactor (AnDMBR) for landfill leachate treatment: Performance and microbial community identification. *Bioresource Technology*, 161, p. 29-39. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.014
- Yadav, D. N., Anand, T., Navnidhi, & Singh, A. K. (2013). Co-extrusion of pearl millet-whey protein concentrate for expanded snacks . *International Journal of Food Science & Technology*, 49(3), p. 840-846. doi:10.1111/ijfs.12373
- Yenigün, O., & Demirel, B. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*. 48(5-6), p. 901-911. doi:10.1016/j.procbio.2013.04.012
- Yu, L., Zhang, Y., Zhang, B., Liu, J., Zhang, H., & Song, C. (2013). Preparation and characterization of HPEI-GO/PES ultrafiltration membrane with antifouling and antibacterial properties. *Journal of Membrane Science*, 447, p. 452-462. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.042
- Zeeman, G., Wiegant, W., Koster-Treffers, M., & Lettinga, G. (1985). The influence of the total-ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. *Agricultural Wastes*, 14(1), p. 19-35. doi:10.1016/s0141-4607(85)80014-7
- Zhang, X., Yue, X., Liu, Z., Li, Q., & Hua, X. (2015). Impacts of sludge retention time on sludge characteristics and membrane fouling in a submerged anaerobic–oxic membrane bioreactor. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99(11), p. 4893-4903. doi:10.1007/s00253-015-6383-x

## RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine di quest'avventura desidero ringraziare tutti coloro che diretta o indirettamente hanno contribuito all'avverarsi di questo sogno.

Si ringrazia l'Università Ca' Foscari, Control of Pollution srl e Regione Veneto per aver co-finanziato questa ricerca.

Vorrei ringraziare il Prof. Paolo Pavan, per avermi dato la possibilità di intraprendere questo percorso.

Ringrazio Roberto per avermi ospitato a "casa" sua per questi tre anni, Paola per il sostegno e tutto lo staff di CP e Intec per le pause caffè e le uscite in "team building". Grazie in particolare a Simone, Maurizio e Loris per la condivisione di gioie e bestemmie in laboratorio a Mira.

Ringrazio inoltre tutto il gruppo di ricerca di Treviso: Cinzia, Giulia, Marco, Vincenzo e Francesco per il vostro supporto, per le risate e per la spala nei momenti di sconforto.

Ringrazio la mia grande famiglia: quella brasiliana per aver creduto in me anche quando non ci credevo neanche io, per gli spintoni che mi hanno fatto andare avanti e per la comprensione riguardo la mia assenza in questi anni. Invece quell'italiana per aver ascoltato le mie lamentele e aver sopportato la mia stanchezza perenne.

Agli amici ringrazio per gli aperitivi bevuti insieme e mi scuso per quegli mancati a causa dei vari impegni. Ringrazio per gli abbracci, le chiacchiere e la compagnia.

Ringrazio i nuovi colleghi di CDM per avermi fatto sentire a casa sin dal primo giorno, per avermi fatto conoscere una realtà nuova e stimolante e per avermi fatto capire che esiste vita al di fuori dell'Università!

Ma soprattutto devo ringraziare loro due: Francesco e Vittoria. Francesco perché quando andavo a casa sfinita ed arrabbiata era sempre pronto ad accogliermi e a dirmi di stare tranquilla, che ce l'avrei fatta, che sarebbe andato tutto bene e che sarebbe stato sempre al mio fianco...e così è stato. A Vittoria per avermi permesso di lavorare anche quando avrei dovuto portarla al parco o fare la guerra con i cuscini. Per avermi regalato le gioie più grandi della vita, per essere stata sempre dolce e coccolona, per avermi lasciato i disegni fatti a tradimento sull'agenda, per avermi amato immensurabilmente anche se ero sempre assente. Questo è il vero amore: grazie cucciola mia, un giorno tu raggiungerai dei grandi traguardi e spero di essere al tuo fianco per gioire con te così come fai tu con me adesso.