



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Biotecnologie per
l'ambiente e lo sviluppo sostenibile

TESI DI LAUREA

“Comportamento di residui di bioplastiche nel
processo di biodegradazione anaerobica
termofila in fase unica”

Relatore

Prof. Paolo Pavan

Correlatore

Dott. Tiziano Bonato

Laureando

Roberto Borghesan

886811

Anno accademico

2021/2022

Indice

1 INTRODUZIONE	9
1.1 Le bioplastiche oggi	10
1.2 Le bioplastiche nel mondo	12
1.3 Le bioplastiche in Italia.....	15
1.4 Gli utilizzi delle bioplastiche	18
1.5 Problemi e normative associate	19
1.6 La digestione anaerobica	24
1.6.1 Parametri di gestione	28
1.6.2 I digestori	29
1.7 Stato dell'arte della degradazione delle bioplastiche in ambiente anaerobico	31
1.8 Scopo della tesi	33
2 MATERIALI E METODI	39
2.1 Il test BMP	39
2.2 Materiali testati	40
2.3 Gestione dell'inoculo	43
2.4 Il sistema AMPTS®	46
2.5 Preparazione delle prove da laboratorio	48
2.6 La pre-idrolisi.....	51
2.7 Calcolo della percentuale di degradazione dei materiali	54
2.8 L'OUR test.....	55
2.9 Preparazione OUR test	56
2.10 Setacciatura.....	61

3 RISULTATI E DISCUSSIONE63

3.1 Caratterizzazione materiali e inoculo.....63

3.2 Risultati digestione anaerobica.....64

3.3 Risultati setacciatura70

3.4 Risultati OUR test74

4 CONCLUSIONI79

GLOSSARIO81

BIBLIOGRAFIA83

SITOGRAFIA87

Indice delle figure

Figura 1: Destino ambientale dei rifiuti (fonte: European Bioplastics).....	11
Figura 2: Classificazione delle bioplastiche (fonte: immagine liberamente ispirata dal sito European Bioplastics)	12
Figura 3: Produzione globale di bioplastiche (fonte: European Bioplastics)	13
Figura 4: Distribuzione geografica della produzione di bioplastiche (fonte: European Bioplastics).....	14
Figura 5: Produzione delle bioplastiche nel 2021 (fonte: European Bioplastics)	14
Figura 6: Stima della produzione delle bioplastiche nel 2026 (fonte: European Bioplastics).....	15
Figura 7: Evoluzione del fatturato del settore bioplastiche in Italia (fonte: Polimerica.it).....	16
Figura 8: Evoluzione della produzione di prodotti compostabili in Italia (fonte: Polimerica.it).....	16
Figura 9: Andamento nazionale della produzione di plastica monouso (fonte: Polimerica.it).....	17
Figura 10: capacità produttiva globale per settori di mercato (fonte: immagine liberamente ispirata al sito European Bioplastics)	19
Figura 11: Sfruttamento area agricola mondiale (fonte: European Bioplastics)	20
Figura 12: Etichetta certificazione biobased (fonte: European Bioplastics)	22
Figura 13: Etichetta certificazione compostabile (fonte: European Bioplastics).....	23
Figura 14: Schema del processo di digestione anaerobica (fonte: Cecchi et al. 2005)	26
Figura 15: influenza della temperatura sulla cinetica di crescita	27
Figura 16: Schema di funzionamento reattore CSTR.....	29
Figura 17: Impianto di digestione anaerobica S.E.S.A ad Este (PD)	31

Figura 18: Rappresentazione del PLA.....	35
Figura 19: Miscele a base di amido.....	36
Figura 20: Rappresentazione del PHA.....	36
Figura 21: Bicchiere in PLA in pezzi 2x2 cm.....	41
Figura 22: Sacchetti dedicati all'umido in pezzi 2x2 cm.....	41
Figura 23: Shopper a base di amido in pezzi 2x2 cm.....	41
Figura 24: PHA in formato granulare.....	42
Figura 25: Cellulosa.....	42
Figura 26: Inoculo FORSU.....	44
Figura 27: pHmetro.....	44
Figura 28: Distillatore in corrente di vapore.....	45
Figura 29: sistema AMPTS® (Fonte: Bioprocess Control).....	47
Figura 30: Sistema di misurazione del biogas prodotto.....	47
Figura 31: Bagno termostatico.....	49
Figura 32: Tappo di chiusura reattori con braccio meccanico incorporato.....	50
Figura 33: Reattori batch pronti per la prova.....	51
Figura 34: Liquido di pre-idrolisi.....	52
Figura 35: miscela liquido di idrolisi - sacchetti in bioplastica a base di amido.....	53
Figura 36: Recipienti pronti per l'inizio del test.....	59
Figura 37: Esempio di un grafico derivante da OUR test.....	60
Figura 38: Sistema di filtrazione a vuoto (fonte: rocker.com).....	62
Figura 39: Produzione cumulativa di biogas.....	64
Figura 40: Shopper derivanti da amido trattenute nel setaccio a 5 mm.....	71
Figura 41: Shopper derivanti da amido trattenute nel setaccio a 2 mm.....	72
Figura 42: Frammento di PLA.....	73
Figura 43: Frammento di PLA.....	73
Figura 44: Prova dell'ago.....	73
Figura 45: Grafico OUR test digestato usato come bianco.....	75
Figura 46: Grafico OUR test digestato con PLA.....	76
Figura 47: Grafico OUR digestato con bioplastica a base di amido.....	77

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Quantità di inoculo e substrato nei reattori di prova:	49
Tabella 2 - Valori di SS e VS dei materiali testati:	63
Tabella 3 - Parametri di caratterizzazione del digestato:.....	63
Tabella 4 - Percentuali di degradazione e produzione di biogas dopo 30 giorni (i dati riportati rappresentano la media di prove in doppio):.....	65

1 INTRODUZIONE

Non c'è dubbio che la plastica rappresenti, con tutta probabilità, il materiale più importante, duttile e diffuso di questi ultimi 60 anni con la produzione globale che, nel 2021, si assesta sui 367 milioni di tonnellate all'anno (*Plasticseurope.org*). È chiaro, però, che la produzione di questi materiali basati su petrolio e altre fonti fossili non fanno altro che aumentare l'emissione di gas serra con conseguente rialzo della temperatura globale, rendendo sempre più distanti gli obiettivi stipulati con gli Accordi di Parigi per il 2030. In quest'ottica è giusto anche citare la "Plastic Strategy" del 2018, che prevede, sempre per il 2030, che tutti gli imballaggi in plastica immessi sul mercato in Europa debbano essere riutilizzabili o riciclabili "in modo efficiente sotto il profilo dei costi" (*Azzurro, 2021*). Inoltre, il loro smaltimento risulta essere un ulteriore processo critico, in quanto, di questi 367 milioni di tonnellate di materiale plastico, solo il 35% è stato riciclato, mentre il 42% ha visto il suo destino in un impianto di termovalorizzazione e ben il 23% è finito addirittura in discarica (*Plasticseurope.org*).

A livello europeo, il primo grande provvedimento per cercare di prevenire e ridurre l'impatto dei materiali plastici sull'ambiente e sulla salute umana è stato la Direttiva EU 2019/904, meglio conosciuta come "Direttiva SUP (Single Use Plastic)" pubblicata il 12 giugno 2019 ed entrata in vigore circa un mese dopo. In sintesi, essa impone agli stati membri di:

- Adottare misure volte alla riduzione del consumo di alcuni prodotti in plastica monouso quali ad esempio contenitori per l'asporto.
- Vietare l'immissione sul mercato di altri prodotti in plastica monouso tra cui ad esempio piatti, bicchieri, posate, contenitori per bevande ecc.
- Definire i requisiti di alcuni prodotti.
- Segnalare sul prodotto il corretto tipo di smaltimento di esso (obblighi di marcatura).

- Assicurare la raccolta differenziata.
- Istituire specifici regimi di responsabilità estesa per il produttore.
- Informare i consumatori e incentivarli a adottare un comportamento responsabile.

La soluzione adottata in Italia per il recepimento di questa normativa, seppur con qualche perplessità mostrata da più parti (Azzurro, 2021), prevede l'utilizzo di materiali con caratteristiche simili per quanto riguarda la comodità, la polivalenza e la facilità di utilizzo ma che siano, invece, totalmente differenti sia in termini di fonti per la produzione, prediligendo l'utilizzo di biomasse vegetali e quindi rinnovabili, sia per quanto riguarda il loro destino ambientale a fine vita, che dovrà essere necessariamente molto meno impattante di quanto lo siano le plastiche tradizionali di origine fossile.

1.1 Le bioplastiche oggi

Le bioplastiche comprendono una grande famiglia di plastiche che possono essere a base biologica (*biobased*), biodegradabili o possedere entrambe queste caratteristiche (*Europeanbioplastics.org*).

Le bioplastiche a base biologica sono quelle derivanti (almeno in parte) da biomasse come mais, cellulosa o canna da zucchero, ad esempio. Esse sono identiche alle "sorelle" derivanti da fonte fossile e possono essere smaltite nei flussi di riciclo già esistenti per quest'ultime. Quelle biodegradabili, invece, possono essere trasformate in composti naturali come acqua, CO₂ e compost dai microrganismi presenti nei vari tipi di ambiente che le usano come fonte di sostentamento per la loro crescita (*Europeanbioplastics.org*) ed è quindi necessario che vengano conferite nella raccolta della frazione organica per subire un'altra tipologia di recupero [fig. 1]. Si capisce,

quindi, come la biodegradabilità di un materiale non dipende dalla materia prima che lo compone ma è, invece, legata alle sue caratteristiche chimiche (*Europeanbioplastics.org*).

Tra le plastiche a base biologica troviamo, ad esempio, il PET (polietilene tereftalato), il PP (polipropilene) o il PE (polietilene), le quali però non sono biodegradabili. Se si parla, invece, di PHA (poliidrossialcanoati), PBS (polibutilene succinato) o PLA (acido polilattico), queste sono definite sia *biobased* che biodegradabili, con quest'ultimo materiale in particolare che è uno tra i più utilizzati e conosciuti a livello commerciale [fig. 2]. Tra le plastiche che possiedono entrambe le caratteristiche si trovano anche i film plastici derivanti da amido che sono la materia prima dei sacchetti, comunemente chiamati "shopper", che vengono usati in tutti i supermercati per imbustare la spesa e che, grazie alle sempre più stringenti norme in materia ambientale, hanno subito una grandissima impennata nella loro produzione.



Figura 1: Destino ambientale dei rifiuti (fonte: European Bioplastics)

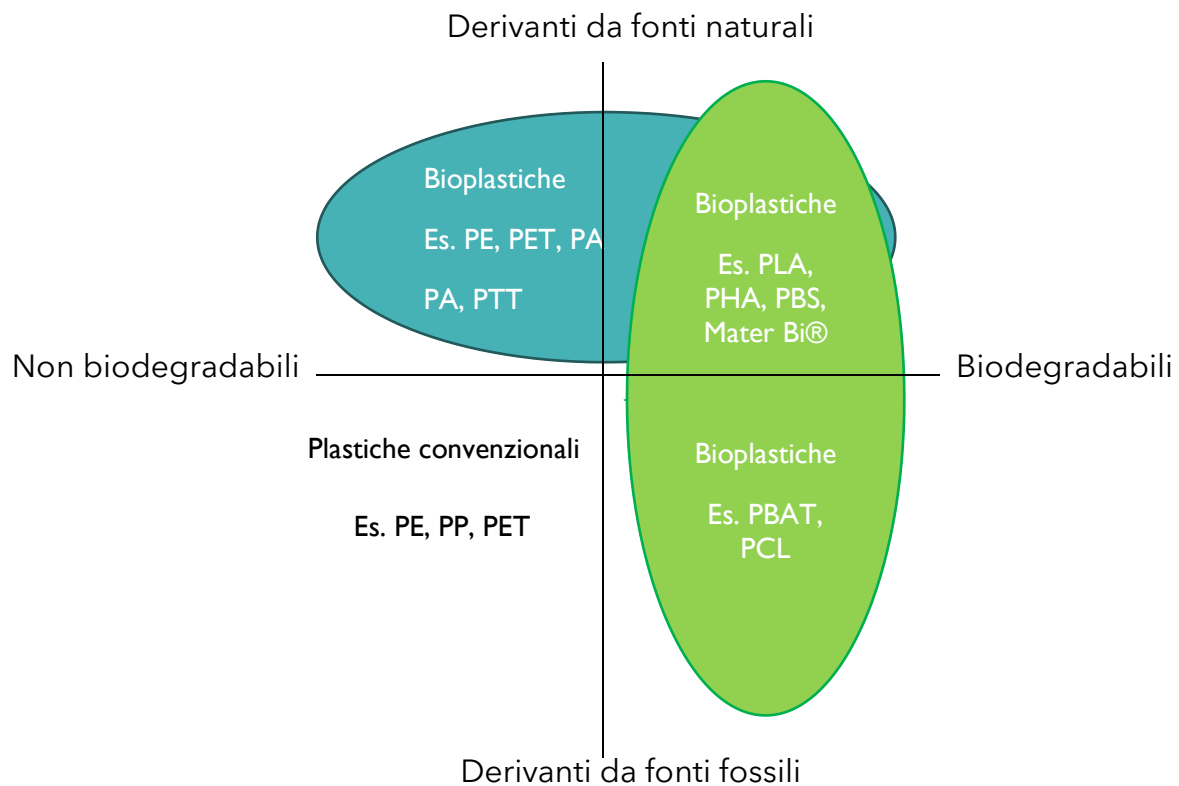


Figura 2: Classificazione delle bioplastiche (fonte: immagine liberamente ispirata dal sito European Bioplastics)

1.2 Le bioplastiche nel mondo

Il vantaggio principale dell'utilizzo delle bioplastiche rispetto alle plastiche tradizionali è, dunque, l'utilizzo di biomasse naturali che sono in grado di rigenerarsi continuamente, limitando la dipendenza da risorse non rinnovabili e diminuendo, quindi, il rilascio in atmosfera di gas ad effetto serra. Oltre a ciò, se conferita correttamente dai cittadini e quindi smaltita in maniera ottimale negli impianti, permette di ridurre di molto i costi legati alla gestione dei rifiuti.

Ai giorni nostri il mercato delle bioplastiche è in costante crescita ed è molto diversificato nei vari settori d'impiego a livello industriale. Si stima, infatti, che dalle

2.4 milioni di tonnellate di bioplastica prodotte nel mondo a fine 2021, si arriverà a circa a 7 milioni e mezzo di tonnellate nel 2026, con un incremento produttivo superiore al 210% (*Europeanbioplastics.org*) [fig. 3]. Questa fortissima crescita d'interesse e di produzione delle bioplastiche, inoltre, porterà inevitabilmente ad un aumento di posti di lavoro che prima non esistevano, con un rilevante effetto positivo anche a livello sociale; nel 2016 il settore delle bioplastiche dava lavoro a circa 23 mila persone e, secondo le stime della ricerca condotta da EuropaBio, questo numero potrebbe crescere oltre le 300 mila unità nel 2030 (*Europeanbioplastics.org*).



Figura 3: Produzione globale di bioplastiche (fonte: *European Bioplastics*)

A livello geografico, a farla da padrone in merito alla quantità di biopolimeri prodotti è il continente asiatico, occupando di fatto mezza fetta del mercato globale, seguito a ruota da Europa, dove il leader indiscusso è l'azienda italiana Novamont che ha brevettato il famosissimo Mater - Bi® e Nord America [fig. 4].



Figura 4: Distribuzione geografica della produzione di bioplastiche (fonte: European Bioplastics)

Se si scende nel dettaglio delle tipologie di bioplastiche, si può notare come, secondo le previsioni, nel prossimo quinquennio i materiali biodegradabili subiranno un aumento di produzione a discapito di quelli non biodegradabili, con un incremento sostanziale per quanto riguarda il PBAT (polibutirato adipato tereftalato) e il PBS (polibutilene succinato) [fig. 5-6] che vengono utilizzati, per la maggiore, come alternativa al polietilene nel packaging e nei teli per la pacciamatura. Essi possono essere sintetizzati sia da fonti organiche sia tramite policondensazione di glicoli semplici; questi ultimi dal punto di vista chimico, altro non sono che degli alcoli con i gruppi ossidrilici posti su due atomi di carbonio diversi (*Europeanbioplastics.org*).

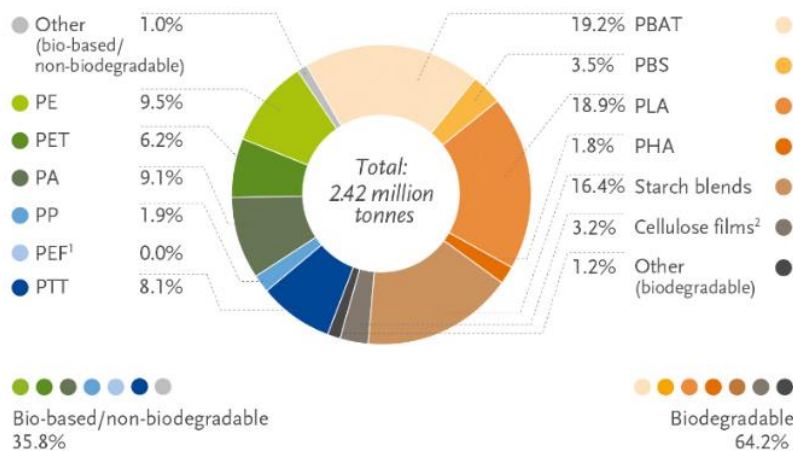


Figura 5: Produzione delle bioplastiche nel 2021 (fonte: European Bioplastics)

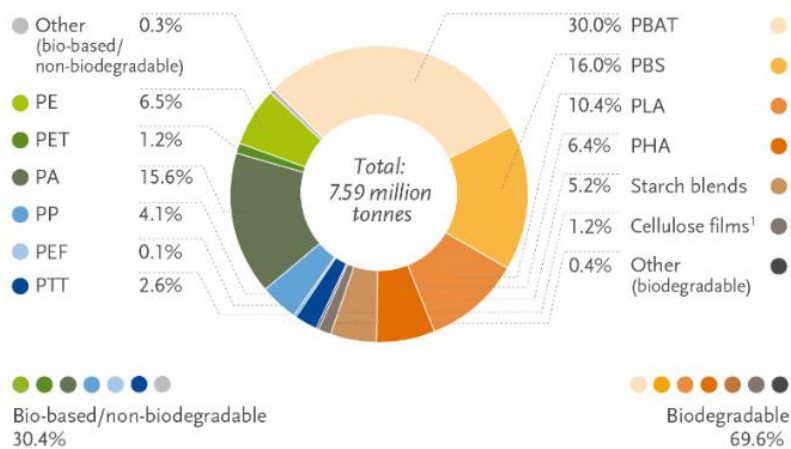


Figura 6: Stima della produzione delle bioplastiche nel 2026 (fonte: European Bioplastics)

1.3 Le bioplastiche in Italia

Concentrando l'attenzione sul nostro Paese, l'Assobioplastiche (Associazione Italiana delle bioplastiche e dei materiali biodegradabili e compostabili), rivela come nel 2021 il mercato italiano abbia abbattuto la barriera del miliardo di fatturato (1.061 miliardi per la precisione) a dispetto degli 815 milioni del 2020, con un incremento percentuale del 30% [fig. 7]; tale incremento risulta essere del 190% se viene confrontato con i 367 milioni di fatturato totale del 2012, anno della prima rilevazione.

Per quanto riguarda i volumi di produzione di prodotti compostabili, invece, si è registrato un incremento del 13.2% rispetto all'anno precedente, toccando quota 125 350 tonnellate prodotte (*Europeanbioplastics.org*) [fig. 8].

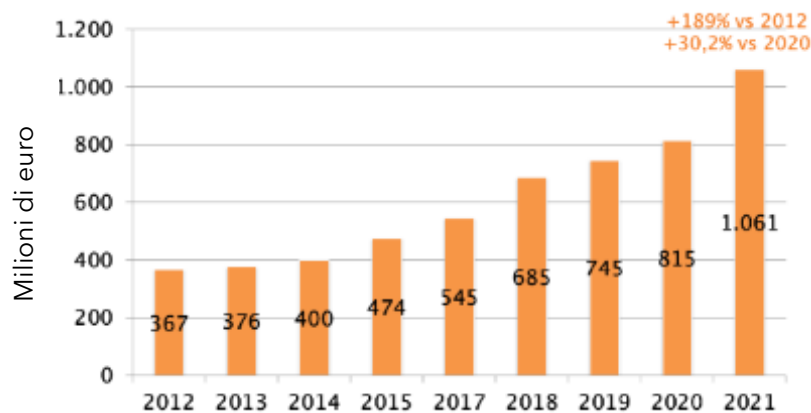


Figura 7: Evoluzione del fatturato del settore bioplastiche in Italia (fonte: Polimerica.it)

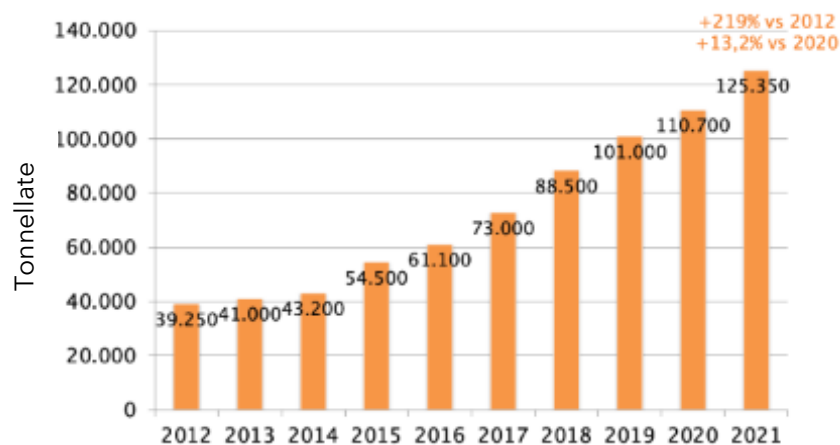


Figura 8: Evoluzione della produzione di prodotti compostabili in Italia (fonte: Polimerica.it)

I settori che hanno subito una maggior impennata riguardo l'uso di questi materiali sono i film per uso non alimentare (+57%) seguiti a ruota dagli articoli monouso (+40%) la cui crescita è stata spinta chiaramente dal recepimento della Direttiva SUP del 2019. Scendendo ancora più nel dettaglio, si può vedere come il volume totale del compostabile è aumentato dell'89% nel triennio 2018 - 2021. Ad onor del vero, è giusto sottolineare come i prodotti monouso in plastica tradizionale non siano del tutto scomparsi anche integrando le recenti normative; si registra, però, una diminuzione del 55% di bicchieri e posate derivanti da fonti fossili tra il 2016 e il 2021

e un abbassamento del 60% circa tra il 2010 e il 2021 per quanto riguarda gli shopper e i sacchetti vari, solitamente prodotti ancora utilizzando petrolio (*Polimerica.it*) [fig. 9].

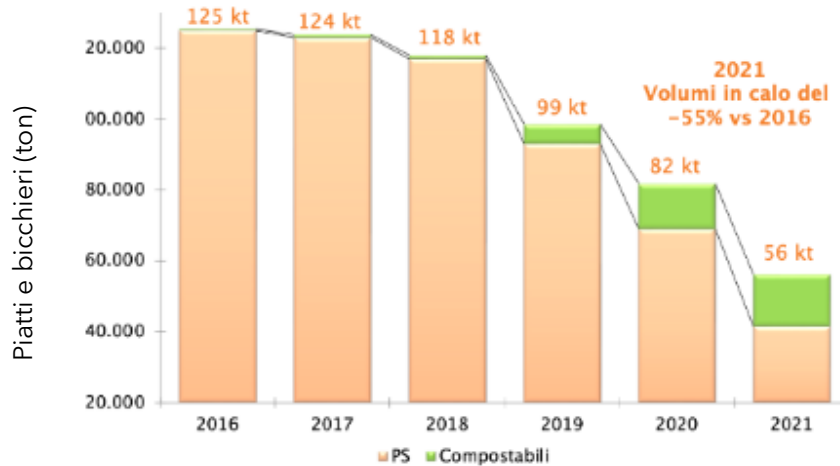


Figura 9: Andamento nazionale della produzione di plastica monouso (fonte: *Polimerica.it*)

Le previsioni comunque mostrano che tutti i materiali compostabili subiranno una crescita nei prossimi anni, con una particolare attenzione ai teli per la pacciamatura usati nelle tecniche di agricoltura biologica e per le stoviglie visto che, presumibilmente, riprenderanno i consumi fuori casa grazie all'allentamento delle misure restrittive causate dal COVID-19 (*Polimerica.it*).

Il raggiungimento di questi obiettivi è fortemente voluto dalle politiche italiane che, come è già stato detto, puntano in maniera forte e decisa alla sostituzione dei prodotti monouso in plastica tradizionale con quelli in bioplastica. Tra le altre misure, nel 2019 è stato introdotto nella Legge di Bilancio uno sgravio fiscale del 36% per le imprese che acquistano imballaggi biodegradabili e compostabili secondo la normativa UNI EN 13432:2002 (*Azzurro, 2021*). Per completezza di informazione, occorre dire che non tutti hanno accolto positivamente il varo di tali misure.

Anche riguardo al riciclo di questi materiali bioplastici compostabili l'Italia è uno dei Paesi più virtuosi in Europa, riuscendo a trattare in modo corretto il 51.9% degli imballaggi che vengono immessi sul mercato annualmente: nel 2021, infatti, sono stati prodotti imballaggi in bioplastica per un totale di 74 mila tonnellate di cui, 38 400 di queste sono state smaltite in modo organico. Questo può essere considerato un notevole risultato se si pensa che, con questi dati, si è già al di sopra dei limiti di legge riguardanti il riciclo per il 2025 (50%) e si è già molto vicini all'obiettivo del 55% fissato dall'Agenda 2030 (Abraham et al, 2021).

1.4 Gli utilizzi delle bioplastiche

Riguardo agli effettivi utilizzi delle bioplastiche, invece, il settore dove questi materiali la fanno da padrone è, senza dubbio, quello del packaging, che occupa circa il 48% del totale degli impieghi attuali. In particolare, i biopolimeri più usati in questo settore sono il PLA il bio - PET e il bio - PE, che costituiscono la stragrande maggioranza di imballaggi per il cibo ma, ultimamente, anche quelli per trucchi e cosmetici.

Un altro settore molto incline all'utilizzo di bioplastiche è quello del *food service* dove è sempre più facile trovare posate, bicchieri, piatti e tovaglie realizzati con questi materiali. Chiaramente luoghi a sistema chiuso con la loro organizzazione in fatto di gestione dei rifiuti come eventi sportivi, fiere e alcune aziende ospedaliere sono i maggiori *stakeholder* verso l'uso di questo tipo di manufatti.

Anche l'agricoltura, con l'avvento dei teli per la pacciamatura realizzati, ad esempio, da composti a base di amido, si sta interessando all'utilizzo di questi nuovi materiali. Questo perché i teli in questione possono essere arati e lasciati a dimora per la loro successiva degradazione nel terreno, invece di venire raccolti e riciclati, rendendo

tutto il processo molto più veloce e più economico grazie ad una riduzione dei costi per la manodopera (*Europeanbioplastics.org*) [fig. 10].

Per la restante fetta di mercato, invece, le bioplastiche non sono ancora così competitive da essere sfruttate su larga scala e, come si può vedere dal grafico sottostante, coprono una ridotta percentuale dei materiali utilizzati in quei settori [fig. 10].



Figura 10: capacità produttiva globale per settori di mercato (fonte: immagine liberamente ispirata al sito *European Bioplastics*)

1.5 Problemi e normative associate

Appare quindi evidente dai dati che l'uso delle bioplastiche è, e sarà, in fortissima ascesa negli anni a venire, anche se, come tutte le novità, non sono immuni a polemiche e problematiche relative al loro uso massiccio. È noto, infatti, che il costo dei vari oggetti realizzati con questi materiali sia più alto rispetto agli equivalenti in

plastica tradizionale, a causa sia dell'elevata spesa per il processo di sintesi che dei più alti costi di trasporto della materia prima, oltre al fatto che il settore petrolchimico gode di un'economia consolidata nel tempo, al contrario di questo "nuovo" ramo. Oltre a questo fattore, i detrattori delle bioplastiche associano il loro sviluppo su scala globale al problema della deforestazione e in generale dello sfruttamento di terreni agricoli che servirebbero alla produzione di derrate alimentari, con quest'ultime che, di conseguenza, vedono aumentare i loro costi. In questo modo si assiste a rincari su generi alimentari fondamentali come pane e pasta, senza tener conto del consumo energetico (e relativo inquinamento) causato dall'attività di agricoltura delle biomasse vegetali. C'è da dire, comunque, che, stando a quanto viene riportato da fonti accreditate, la percentuale di terreni agricoli a disposizione per sostenere la capacità produttiva delle bioplastiche nel 2021 è solamente dello 0.013%, che aumenterà fino allo 0.058% nel 2026 [fig. 11]. Inoltre, la ricerca si sta concentrando sulla possibilità di usare colture non alimentari per la produzione di bioplastiche come la cellulosa e le alghe, in modo tale da superare questo tipo di problematica, anche se, chiaramente, si è ancora nelle prime fasi sperimentali (*Europeanbioplastics.org*).

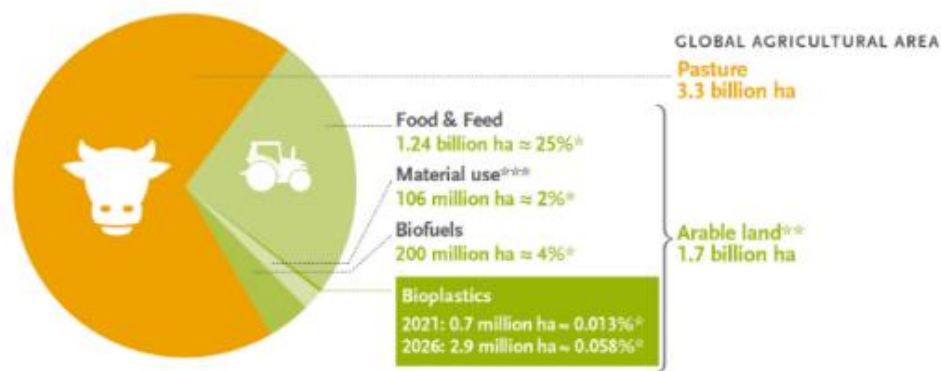


Figura 11: Sfruttamento area agricola mondiale (fonte: European Bioplastics)

Un ulteriore aspetto da tenere in considerazione riguarda l'informazione e l'educazione che i cittadini ricevono dalle autorità competenti circa il corretto

conferimento e degli oggetti in bioplastica. Essi, infatti, secondo quanto prevede la legge italiana, in particolare l'articolo 182 - ter del Decreto Legislativo n° 152/2006, devono essere gettati nell'umido e non nel tradizionale bidone della plastica, ma l'ignoranza su questo tema porta ad uno smaltimento difficile e non corretto, facendo in modo che tonnellate di materiali bioplastici si vengano a trovare in discarica e non possano quindi essere recuperati. Recenti prese di posizione di qualche associazione ambientalista, hanno posto l'attenzione sul fatto che i test effettuati in laboratorio per ottenere le varie certificazioni ambientali non rispecchierebbero ciò che poi avviene in realtà negli impianti anaerobici (ovvero quelli che trattano i rifiuti organici) i quali, non sarebbero in grado di trattare correttamente questi materiali, finendo così in discarica o a termovalorizzazione (*"Altro che compost!"*, 2022). Secondo questa prospettiva, infatti, le bioplastiche, soprattutto quelle utilizzate per il packaging che costituisce quasi la metà dell'intero mercato di questo settore, non sarebbero compatibili né con le condizioni né con i tempi previsti negli impianti su scala industriale. Infatti, la normativa UNI EN 13432 non fa riferimento a situazioni in cui si è in assenza di ossigeno anche se in realtà la FORSU viene trattata in queste condizioni e, non in tutti gli impianti, si ha anche un successivo e corretto processo di compostaggio.

È importante quindi stabilire se questi prodotti siano effettivamente conferibili nella raccolta dell'umido per un loro effettivo riciclaggio. È la stessa norma UNI EN 13432 del 2002 che stabilisce i requisiti per gli imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione. In particolare, prevede che per essere conforme un imballaggio deve:

- Essere identificato e caratterizzato in base ai suoi costituenti, alla presenza di sostanze pericolose e al contenuto di carbonio organico, residuo secco totale e solidi volatili.
- Essere intrinsecamente e definitivamente biodegradabile; ovvero raggiungere una biodegradazione minima del 90% in 6 mesi in condizioni aerobiche. Se necessario, è possibile eseguire una prova di degradazione anaerobica della

durata massima di 2 mesi in cui la biodegradazione, sulla base della produzione di biogas, deve essere pari al 50% del valore teorico del materiale di prova.

- Potersi disintegrare durante un trattamento biologico; cioè, dopo una prova di compostaggio su scala pilota di durata massima di 12 settimane, al massimo il 10% della sostanza secca del materiale di prova originale può passare attraverso un setaccio con maglie di 2 mm.
- Non avere un effetto negativo sulla qualità del compost; ovvero le piante di prova fatte crescere su di esso devono avere una velocità di germinazione pari almeno al 90% rispetto a quella del compost senza l'aggiunta dell'imballaggio.
- Essere riconoscibile come compostabile e degradabile dagli utilizzatori finali mediante opportuni mezzi (ad esempio etichettatura specifica) (UNI EN 13432, 2002).

A livello europeo, il principale ente di controllo che deve sincerarsi della natura di questi materiali e classificarli successivamente come "biobased" o "compostabili" è il TÜV Austria. Esso, seguendo le varie norme UNI e ISO di riferimento, come quella appena citata, rilascia degli appositi marchi con cui sono contraddistinti solo i prodotti effettivamente passati sotto il loro giudizio e che rappresentano, quindi, l'unica fonte certificata anche per il consumatore circa la natura di tale prodotto [fig. 12 - 13].



Figura 12: Etichetta certificazione biobased (fonte: European Bioplastics)



Figura 13: Etichetta certificazione compostabile (fonte: European Bioplastics)

Da ciò, però, si evince che quello che viene valutato, a parte casi specifici, è la capacità degradativa di questi materiali in condizioni di compostaggio, ovvero in presenza di ossigeno. Da un punto di vista puramente pratico, però, è importante, se non necessario, andare a studiare il comportamento dei manufatti in bioplastica in condizioni anaerobiche. Questo perché, essendo materiali che, almeno secondo le leggi italiane, vengono conferiti nella raccolta dell'umido, seguiranno lo stesso percorso che segue la frazione organica, ovvero un primo step di digestione anaerobica in impianto a cui seguirà solo dopo il processo completo di compostaggio. Inoltre, viste le recenti leggi italiane del gennaio 2018 che impongono a tutti i supermercati di utilizzare borse e sacchetti biodegradabili e compostabili sia per insacchettare la spesa che per trasportare ortaggi e altri alimenti, c'è stato di anno in anno un aumento esponenziale di questi materiali ritrovati negli impianti di rifiuti poiché vengono comunemente riutilizzati per la raccolta domestica dell'umido da parte dei cittadini.

1.6 La digestione anaerobica

È risaputo ormai che l'obiettivo principale della gestione dei rifiuti negli ultimi decenni è quello di migliorare le matrici utilizzate e, soprattutto, quello di minimizzare la produzione di scarti al fine di ridurre il più possibile l'impatto sull'ambiente. A tal proposito, la raccolta differenziata, che oramai è divenuta obbligatoria ai sensi di legge, il riciclaggio e la valorizzazione dei rifiuti sono diventati i cardini fondamentali per un corretto approccio all'economia circolare.

Particolare attenzione merita la frazione organica dei rifiuti solidi urbani, chiamata comunemente umido: essa è composta principalmente da scarti di cucina e residui alimentari, ai quali si aggiungono i residui di sfalci di aree verdi, e costituisce poco più del 40 % in peso del totale dei rifiuti raccolti in Italia (Cecchi et al, 2005). Oltre che da un punto di vista quantitativo, però, questa tipologia di rifiuto è importantissima in quanto, grazie all'elevato contenuto di materia organica presente in essa, può essere trattata in impianti di digestione anaerobica producendo biogas. Quest'ultimo è un gas formato solitamente dal 50 - 60% di metano (può essere utilizzato come fonte di energia per l'impianto stesso oppure come biocarburante) e per la restante parte da anidride carbonica (può essere rivenduta, ad esempio, ai grandi produttori di bibite gassate). Oltre a questi prodotti in forma gassosa, il suddetto processo anaerobico fornisce anche una parte che viene chiamata digestato il quale, dopo un ulteriore processo di compostaggio o essiccamento, può essere utilizzato come ammendante in agricoltura. Per correttezza, è comunque giusto specificare che, ad oggi, il digestato proveniente da matrici come la FORSU non è ancora sfruttato per l'attività agricola, dove viene invece già usato il sottoprodotto della digestione anaerobica eseguita su residui agricoli, appunto. È chiaro, dunque, che un processo di questo tipo assume un ruolo chiave in un'ottica di economia circolare, in quanto è in grado di soddisfare appieno sia la richiesta di diminuzione del volume di rifiuti che quella di valorizzazione e recupero energetico.

Procedendo più nel dettaglio si può osservare come la degradazione della sostanza organica in condizioni di anaerobiosi (in assenza di ossigeno molecolare o legato ad altri elementi) è un processo molto complesso e con un equilibrio delicatissimo legato alla presenza di numerose e diverse comunità microbiche coinvolte nella degradazione. La digestione anaerobica porta alla formazione di vari prodotti, i più importanti dei quali si trovano, come già detto, in forma gassosa: metano e anidride carbonica. La formazione di questi prodotti di degradazione avviene in tre step fondamentali [fig. 14]:

1. **Idrolisi:** è la fase in cui il materiale organico (proteine, carboidrati e lipidi) viene decomposto da batteri idrolitici ed enzimi extracellulari, che portano alla formazione di composti più semplici come amminoacidi, acidi grassi e monosaccoridi. È possibile che questo processo avvenga anche solo a causa delle elevate temperature di esercizio.
2. **Fermentazione / ossidazione anaerobica:** è la fase in cui i batteri fermentanti chiamati acidogeni trasformano la materia organica in acido acetico (il 20% circa), idrogeno e anidride carbonica (il 5% circa) e tutta la restante parte (75% circa) in acidi grassi volatili (VFA) e acidi grassi a catena corta. Questi ultimi verranno demoliti dai batteri acetogeni per formare acido acetico, anidride carbonica ed acqua, attraverso la via dell'omacetogenesi o quella dell'acetogenesi sintrofica (Cecchi et al, 2005). La prima prevede la produzione di acido acetico tramite la riduzione dell'ossigeno ed utilizzando l'idrogeno come accettore di elettroni ($2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$), la seconda invece prevede l'ossidazione dei VFA ad opera dei cosiddetti batteri OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*) (ad esempio: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2$)
3. **Metanogenesi:** è l'ultimo e fondamentale passaggio in cui i batteri metanigeni producono metano e anidride carbonica a partire dai diversi substrati; per questo la metanogenesi si divide in acetoclastica, in cui l'acido acetico si disproporziona in metano e anidride carbonica ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$), e

idrogenotrofa in cui anidride carbonica e, per l'appunto, idrogeno vengono convertiti sempre in CH_4 e CO_2 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) (Rosato, 2015).

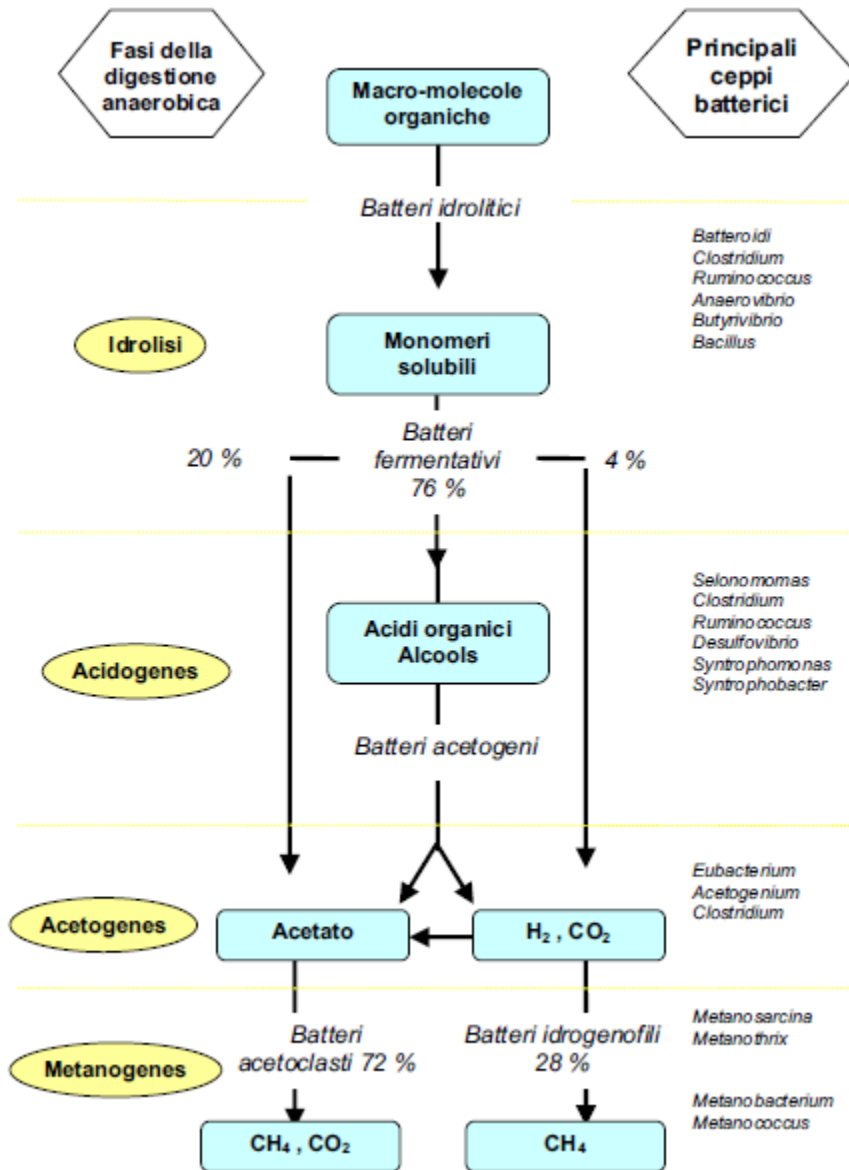


Figura 14: Schema del processo di digestione anaerobica (fonte: Cecchi et al. 2005)

La convivenza tra i numerosi ceppi batterici coinvolti, i quali hanno diverse condizioni ottimali di crescita, è la parte più difficile nella gestione di un processo di digestione anaerobica. In particolare, per una corretta coesistenza tra batteri acetogeni e

metanigeni, è necessario che si creino delle associazioni simbiotiche tra di loro, al fine di operare in condizioni ottimali. Quella più importante è, probabilmente, la simbiosi che lega i batteri acetogeni OHPA e i metanigeni idrogenotrofi, la quale fa in modo che la degradazione degli acidi grassi ad H_2 sia possibile, nonostante venga energeticamente sfavorita la produzione di idrogeno stesso (Cecchi et al, 2005). Il corretto consumo da parte dei batteri idrogenotrofi, infatti, mantiene la pressione parziale di idrogeno ai giusti livelli per far avanzare la reazione di fermentazione: se ciò non accadesse, si assisterebbe ad un accumulo di acidi grassi (dovuti alla lenta fase fermentativa) che porterebbe ad una diminuzione del valore di pH all'interno del digestore (Metcalf & Eddy, 2006). Chiaramente anche la via acetoclastica per la produzione di metano sarebbe condizionata dall'accumulo di acidi, in particolare dell'acido acetico, causando il cosiddetto fenomeno dell'inibizione da substrato.

Dal punto di vista impiantistico, il fattore chiave nel processo di digestione anaerobica riguarda la temperatura alla quale si lavora; è chiaro, infatti, che le tipologie di comunità microbiche presenti nel reattore dipendono proprio da questo fattore.

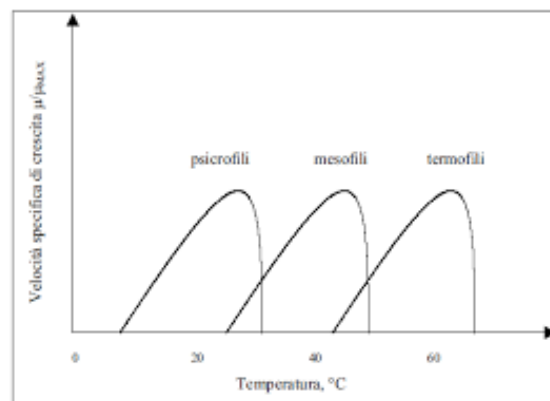


Figura 15: influenza della temperatura sulla cinetica di crescita

Operando, come nel caso di questo lavoro di tesi, in termofilia (50 - 55°C) le cinetiche di reazione sono spinte al massimo; ne consegue quindi che il processo è più rapido

rispetto all'utilizzo di condizioni psicrofile o mesofile [fig.15]. Tra gli altri vantaggi dell'utilizzo delle alte temperature c'è l'alto tasso di abbattimento dei solidi volatili insieme ad una maggior efficienza di rimozione di organismi patogeni (*Apples et al, 2008*). Tuttavia, l'utilizzo delle condizioni termofile presenta anche degli svantaggi, tra cui quello più significativo è sicuramente l'aumento di ammoniaca libera nel mezzo di reazione, la quale è in grado di inibire il processo di digestione anaerobica. Chiaramente un altro svantaggio è legato al fattore economico, in quanto servirà più energia per il funzionamento dei reattori che si traduce in un aumento dei costi. Infine, è giusto ricordare che i microrganismi termofili, solitamente, risentono di più alle variazioni di temperatura, rendendo quindi il processo più instabile rispetto a quelli operati in altre condizioni (*Apples et al, 2008*).

1.6.1 Parametri di gestione

Il processo di digestione anaerobica viene controllato attraverso la definizione di alcuni parametri operativi riguardanti la gestione del reattore dove avviene la reazione. Questi sono:

- **HRT**: è il tempo di ritenzione idraulica. È definito come il rapporto tra il volume del reattore (il digestore in questo caso) e la portata di alimentazione del reattore stesso. Nella pratica, quindi, rappresenta il tempo di permanenza medio dei vari elementi presenti nell'alimentazione (*Cecchi et al, 2005*).

$$HRT = \frac{V}{Q}$$

- **OLR**: è definito come il carico organico volumetrico con cui lavora il digestore. Esso è espresso come la quantità di substrato che entra nel reattore (S) in riferimento al volume del reattore stesso (V) e al tempo (d) (*Cecchi et al. 2005*).

$$OLR = \frac{Q \times S}{V}$$

- **SGP**: è la produzione specifica di gas ed è definita come la quantità di gas prodotta in relazione alla quantità di sostanza in ingresso al reattore (Cecchi et al. 2005).

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q \times S}$$

- **GPR**: indica la velocità di produzione del biogas ed è definita come il rapporto tra la portata di biogas e il volume del reattore, in relazione al tempo.

$$GPR = \frac{Q_{biogas}}{V}$$

1.6.2 I digestori

A livello industriale, gli impianti di trattamento anaerobico sono formati, il più delle volte, da digestori che operano come dei reattori CSTR chiusi ermeticamente. Essi sono quelli più utilizzati in quanto sono i più semplici e la continua miscelazione della materia organica, unita ad un ricircolo del digestato prodotto, assicura un'alta resa di biogas.

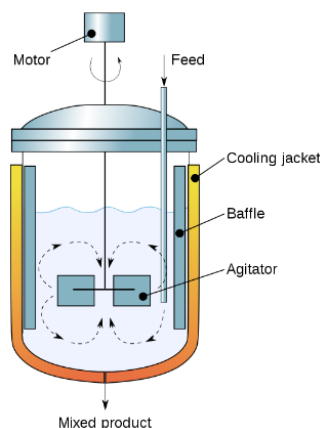


Figura 16: Schema di funzionamento reattore CSTR

La temperatura e il carico volumetrico riferito ai solidi sono i due parametri fondamentali per la gestione operativa dei digestori. Solitamente, digestori a basso carico ($0.2 - 0.5 \text{ kgVS/m}^3 \times \text{d}^{-1}$) sono associati a temperature di esercizio basse come quelle ambientali. Quelli ad alto carico ($3 - 6 \text{ kgVS/m}^3 \times \text{d}^{-1}$) sono muniti, invece, sistemi di riscaldamento, come caldaie o CHP, per arrivare a temperature fino a 55°C al fine di lavorare in condizioni termofile. Quest'ultima tipologia di digestori ha visto una crescente espansione dagli anni '90 in poi, a discapito dell'utilizzo di digestori operanti in regime di mesofilia, a causa dei benefici che ha introdotto (Cecchi et al, 2005). La differenza tra i due tipi di tecnologia sta, appunto, nella differenza di temperatura ($30 - 35^\circ\text{C}$ per i digestori mesofili e $50 - 55^\circ\text{C}$ per quelli termofili) che si traduce in una differenza della comunità microbica che agisce sulla biomassa entrante. In linea di massima si è visto che, pur dovendo affrontare una maggior spesa energetica per far lavorare i digestori ad alte temperature, questa viene ripagata da una miglior resa in biogas e di degradazione (Cecchi et al, 2005). Anche la miscelazione del mezzo da digerire è importantissima ai fini della resa finale del processo; essa, infatti, permette un contatto omogeneo tra il materiale e i microrganismi presenti nel digestore ma è in grado anche di uniformare le condizioni di temperatura di tutto il mezzo, oltre che favorire la liberazione delle bolle di biogas e diminuire, quindi, il fenomeno del *foaming*. In generale è possibile dire che i sistemi di miscelazione che si trovano negli impianti sono:

- Sistemi ad agitazione meccanica: utilizzano principalmente turbine o miscelatori a bassa velocità
- Sistemi a pompaggio meccanico: sono fundamentalmente pompe ad elica installate in tubazioni ad aspirazione o pompe centrifughe o assiali esterne al digestore.
- Sistemi ad insufflazione di biogas: possono essere sistemi confinati che prelevano il biogas e lo insufflano all'interno della vasca grazie a diffusori di fondo o lance che si trovano sulla sommità della vasca stessa, oppure sistemi

non confinati che prelevano il biogas e lo inviano a tubazioni esterne andando a movimentare la biomassa grazie all'effetto *gas lifter*.



Figura 17: *Impianto di digestione anaerobica S.E.S.A ad Este (PD)*

1.7 Stato dell'arte della degradazione delle bioplastiche in ambiente anaerobico

Lo studio del comportamento delle bioplastiche in condizioni anaerobiche è un argomento abbastanza recente ma che vede già diversi studi condotti a causa del suo forte interesse.

I materiali da sempre più studiati sono PLA e miscele a base di amido, in quanto sono quelli più usati e quindi quelli che si ritrovano in misura maggiore nella FORSU, dove nel 2019 costituivano circa il 3-4% del peso totale.

Negli studi pubblicati, ci sono due vie possibili per andare a calcolare la percentuale di degradazione delle bioplastiche in condizioni anaerobiche: nella prima si va semplicemente a recuperare il campione dopo il test ed effettuare una differenza

della massa perduta durante il processo, ma è un metodo spesso difficile da eseguire a causa della difficoltà nel separare il campione dal mezzo. L'altro metodo, più usato, prevede invece di calcolare la degradazione considerando la produzione di biogas nel reattore chiuso e rapportarla alla produzione teorica di biogas stesso (*Vardar et al, 2022*).

Per quanto riguarda il PLA, in generale si può dire che esso risente molto dell'andamento della temperatura; si evidenzia, infatti, come in condizioni termofile esso abbia un tasso di degradazione nettamente migliore rispetto alle condizioni di mesofilia. Si può passare infatti da un 7% di degradazione in 90 giorni a 37 °C (*Yagi et al, 2014*) fino al 90 o 94 % di degradazione in 60 giorni ad una temperatura di 55 °C (*Vardar et al, 2022*) (*Bernat et al, 2021*). Lo stesso andamento lo si ritrova per la produzione di biogas che aumenta anche fino al 51% in più in condizioni termofile rispetto a quelle mesofile (*Cazaudehore et al, 2021*) (*Kakadellis et al, 2022*). Dagli studi fin qui condotti, dunque, si può concludere dicendo che questo materiale ha bisogno di lunghi tempi per degradarsi che non sono compatibili con gli HRT e le condizioni degli attuali impianti industriali. Tornando al PLA, inoltre, si può dire che esso non offre un contributo significativo alla produzione di biogas, ma al contempo non causa neanche problemi di inibizione di questa (*Vardar et al, 2022*).

Anche per le miscele a base di amido in letteratura sono stati ritrovati diversi studi e a volte discordanti gli uni dagli altri, soprattutto a causa dei diversi tipi di materiali e additivi plastificanti che vengono aggiunti all'amido per formare le varie tipologie di sacchetti. Ad esempio, il materiale più studiato in letteratura, il Mater - Bi®, è formato per il 70% da PBAT, per il 20% da amido e per il restante 10% da additivi. Esso ha una biodegradabilità piuttosto bassa che, secondo alcuni studi, non supererebbe il 10% (*Dolci et al, 2022*). Anche in questo caso, comunque, la temperatura ha un effetto positivo sulla degradazione, seppur in maniera minore rispetto a quanto visto con il PLA. Molti di questi studi, però, evidenziano come le condizioni di digestioni anaerobica non siano ottimali per il trattamento di tali sacchetti in queste condizioni, con la percentuale degradativa che arriva ad un massimo del 44.7% in 30 giorni

(Calabrò et al, 2020) o del 57% in 35 giorni (Dolci et al, 2021). Anche per quanto riguarda la resa in biogas ci sono risultati discordanti come nel caso della degradazione, con alcuni studi che dimostrano che le condizioni termofile ne fanno diminuire la produzione (Calabrò et al, 2020) e altri in cui invece la resa aumenta sensibilmente (Dolci et al 2021).

Il materiale meno diffuso dei tre, ma forse più interessante grazie alle sue caratteristiche è il PHA. Esso, infatti pare avere una grandissima degradabilità in tempi brevissimi in condizioni mesofile (93% in 7 giorni) (Yagi et al, 2014) che lo rende perfettamente adeguato agli HRT richiesti dai digestori anaerobici industriali. Un'altra particolarità riscontrata negli studi fin qui condotti è che la degradabilità di questo materiale viene favorita dalle condizioni di mesofilia rispetto alle alte temperature (Kakadellis et al, 2022), arrivando fino ad una degradazione massima del 70% in 11 giorni (Yagi et al, 2014). Sembrerebbe, inoltre, che la produzione di biogas segua la stessa tendenza delle miscele a base di amido, in quanto è maggiore in condizioni mesofile rispetto a quelle termofile (Vardar et al, 2022).

Nella maggior parte degli studi citati e consultati, però, le condizioni degli esperimenti effettuati si discostano troppo dalla realtà dei fatti e anche gli stessi metodi per valutare l'effettiva degradazione delle bioplastiche sono diversi e a volte lasciano qualche dubbio sulla possibilità di comparare tra loro i dati.

1.8 Scopo della tesi

Quello che si vuole, quindi, valutare con questo lavoro è se le principali bioplastiche che arrivano negli impianti per la gestione della FORSU possono causare dei problemi al processo di trattamento dei rifiuti o se, al contrario, possono anche rivelarsi una risorsa aggiuntiva in termini di ulteriore quantità di biogas prodotto e quindi creare una miglior resa energetica dell'impianto. A tale scopo si valuta

l'effettiva degradazione e quindi la compatibilità di questi materiali su scala industriale, visto e considerato che, come già detto, tutti i test eseguiti su di essi per ricevere le varie etichettature e certificazioni ambientali vengono eseguiti in condizioni non del tutto simili a quelle impiantistiche.

Alla fine di queste prove di digestione anaerobica verrà anche eseguito un test respirometrico, chiamato OUR test, sul digestato recuperato dai reattori batch per valutare se i materiali bioplastici testati possano, in qualche modo, influenzarne la stabilità.

I biopolimeri che più facilmente è possibile trovare nella raccolta della frazione organica dei rifiuti, sono:

1) PLA: L'acido polilattico (PLA) è il polimero dell'acido lattico ed è sintetizzato a partire da monomeri di quest'ultimo, il quale può essere prodotto a costi contenuti a partire dalla fermentazione batterica del glucosio (*Cucina et al, 2022*) ottenuto tramite idrolisi da biomasse come il grano e il frumento oppure dal lattosio o dal saccarosio. Una volta ottenuti i monomeri basta eseguire una semplice condensazione diretta per arrivare ad avere il prodotto finito da immettere in commercio (*Abraham et al, 2021*).

Un altro metodo per la produzione del PLA prevede una polimerizzazione catalitica per apertura dell'anello (ROP) del lattide che è, appunto, il dimero intermedio a forma di anello dell'acido lattico. È una via molto utilizzata a livello industriale perché permette di produrre PLA ad alto peso molecolare (*Vardar et al, 2022*).

Questo materiale ha buone proprietà meccaniche rispetto ai materiali termoplastici standard, come durezza, rigidità, resistenza all'urto ed elasticità che lo rendono simile al PET sia come caratteristiche che, come applicazioni di mercato, (food and beverage packaging); proprio in questo settore, infatti, la fa da padrone con un'incidenza sulla produzione globale delle bioplastiche del 18.9% [fig. 18]. Grazie ai numerosi investimenti sul PLA che si stanno facendo

attualmente soprattutto in Cina e Stati Uniti, le previsioni dicono che esso sarà il materiale bioplastico più prodotto a livello mondiale nel 2025 (Cucina et al, 2021).

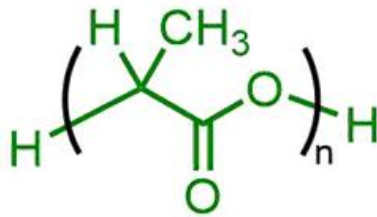


Figura 18: Rappresentazione del PLA

2) MISCELE A BASE DI AMIDO (*starch blends*): L'amido utilizzato come materia prima per la produzione di bioplastiche è noto soprattutto per il Mater-Bi®, ovvero il materiale brevettato da Novamont, che viene prodotto, appunto, a partire da amido di mais, che si può trovare anche in piantagioni di grano e patate.

L'amido si accumula soprattutto nei semi, nei tuberi e nelle radici delle piante e la maggior parte di esso prodotto a livello mondiale deriva appunto dal mais. Esso è formato da due molecole, amilosio (20 - 25%) e amilopectina (75 - 80%), che sono composte entrambe da glucosio e si producono solitamente durante la fotosintesi (Abraham et al, 2021).

I polimeri da amido sono i più diffusi sul mercato, ad oggi, a causa anche del loro costo relativamente basso, oltre che per la loro grande versatilità: infatti è possibile trovare sia oggetti flessibili come teli per la pacciamatura agricola sia manufatti con una certa resistenza come le normali borse per la spesa del supermercato.

I film plastici derivanti dall'amido però sono difficili da maneggiare e non sono adatti a tutte le applicazioni, in quanto sono fortemente dipendenti dall'umidità. Questo problema è risolto andando ad aggiungere acido citrico, glicerolo o sorbitolo come agenti plastificanti, fino a circa il 30% in peso, che

vanno a spezzare i legami ad idrogeno dell'amido e crearne di più solidi tra l'amido e i plastificanti stessi (Abraham et al, 2021).

Anche in questo caso, comunque, il mercato dell'imballaggio è il maggior utilizzatore di questi materiali con circa il 70% del totale dei prodotti derivanti da amido che vengono impiegati in questo settore (Europeanbioplastica.org).

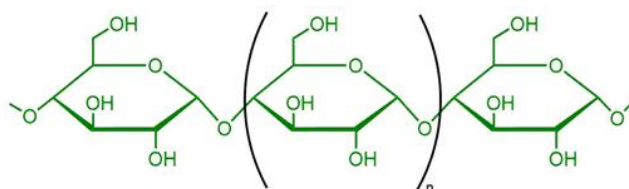


Figura 19: Miscela a base di amido

3) PHA: I polidrossialcanoati sono una classe di poliesteri sintetizzati da numerosi batteri (*Bacillus*, *Rhodococcus*, *Ralstonia* e *Pseudomonas*) con la funzione di riserva energetica e che vengono accumulati nel citoplasma sottoforma di granuli, fino al 90% in peso secco (xpolymers,it).

La loro formula chimica è quella rappresentata in figura 20, ma grazie alla grande varietà di catene laterali R essi possono assumere altrettanta variabilità fisica; inoltre, è proprio in base alla lunghezza della loro catena che essi possono essere classificati in corti, medi o lunghi (Abraham et al, 2021) (Vardar et al, 2022).

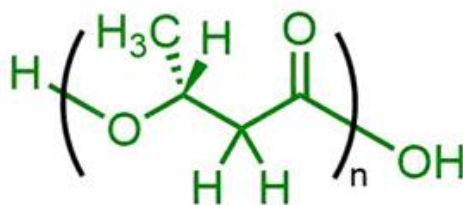


Figura 20: Rappresentazione del PHA

Essi vengono prodotti per via fermentativa in condizioni di stress causate dall'assenza di nutrienti (azoto, fosforo e zolfo), di accettori o donatori di elettroni e dall'eccesso di carbonio, che solitamente viene fornito sottoforma di glucosio (*Abraham et al, 2021*) (*UNI EN 16087-1*). In particolare, la fermentazione dura circa 48 ore, a cui fa seguito una concentrazione, un'asciugatura e una estrazione con solvente a caldo delle cellule, al fine di purificare il PHA. Attraverso una separazione solido-liquido vengono rimosse le cellule dal solvente, il quale contiene i polidrossialcanoati. A questo punto il PHA viene fatto precipitare e recuperato attraverso un altro processo di separazione solido-liquido. Per migliorarne la qualità esso viene poi lavato e lasciato asciugare sottovuoto per poi essere solitamente trasformato in granuli. Il problema principale legato a questi materiali è il prezzo elevato, per questo i nuovi approcci per la loro sintesi si basano sull'utilizzo di colture microbiche miste e reflui organici a basso costo come substrati, oltre ovviamente a porre particolare attenzione su estrazione e purificazione dei granuli (*downstream process*) (*Cucina et al, 2021*).

Essi, comunque, hanno in generale buone proprietà termiche, sono insolubili in acqua e sono resistenti all'idrolisi, oltre ad essere sicuri dal punto di vista tossicologico. Possono essere usati in prodotti di igiene usa e getta, imballaggi di vario tipo e in agricoltura come teli per la pacciamatura biodegradabili.

A causa dei loro elevati costi di produzione, però, essi non sono ancora troppo utilizzati a livello industriale e, nel 2021, rappresentano solamente l'1,8% della produzione globale di materiali bioplastici. (*Abraham et al, 2021*) [fig.5].

In questo studio, quindi, si cerca di replicare in laboratorio tutte le condizioni presenti in un processo di digestione anaerobica a livello industriale, lavorando alle stesse temperature e riproducendo gli stessi passaggi (compreso uno step di pre-idrolisi acida) che avvengono, in questo caso particolare, nell'impianto dell'azienda

padovana S.E.S.A. situato ad Este (PD). Ricade in questo senso anche la scelta del metodo da utilizzare per il calcolo della percentuale degradativa dei materiali bioplastici testati, avendo scelto come riferimento la norma europea UNI EN ISO 15985 del 2018 e non la già citata 13423:2002. Tale direttiva, infatti, è specifica per determinare la degradazione di materiali plastici in condizioni di digestione anaerobica con elevata concentrazione di solidi (simulando quindi le condizioni tipiche di un digestore industriale per il trattamento della FORSU) valutando la quantità di biogas prodotto a fine prova. In pratica, quello che viene svolto, seguendo tale normativa, è un calcolo della percentuale di carbonio, presente nel materiale di partenza, che viene convertita in metano e anidride carbonica, oltre al calcolo per conoscere la velocità di tale processo. I dettagli in riferimento alle operazioni da eseguire sono precisati meglio al paragrafo 2.7.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Il test BMP

Tutto il lavoro effettuato in questo studio si basa sull'esecuzione del test BMP; da definizione, BMP significa *Biochemical Methane Potential* e altro non è che "la quantità netta di metano prodotto dalla fermentazione di un'unità di massa in un dato tempo" (Rosato, 2015).

In pratica quindi si testa, in batch, l'effettivo potenziale metanigeno di un substrato in condizioni anaerobiche ad umido per un periodo di tempo che, salvo la presenza di un numero al pedice nella sigla BMP, ha una durata standard di 30 giorni.

L'unità di misura utilizzata per esprimerne i risultati, solitamente è Nml/g VS o NI/Kg VS o, in aggiunta, Nm³/t VS.

Nel caso specifico di questo lavoro di tesi, però, dovendo simulare, come già stato detto, le condizioni che avvengono nella realtà impiantistica si è reso necessario effettuare delle modifiche alla norma UNI/TS 11703:2018, la quale solitamente è presa come riferimento per la messa in atto del test BMP e che fornisce le linee guida per la sua realizzazione. Essa, infatti, prevede che le prove vengano eseguite in un range di temperatura mesofilo, cioè compreso tra 35 e 42°C, mentre nel nostro caso la temperatura scelta è di 55°C, ovvero quella di un impianto operante in condizioni termofile. Inoltre, vista la finalità di questo lavoro, si è deciso di valutare la quantità totale di biogas prodotta e non solo, quella del metano, includendo, quindi, anche la percentuale di anidride carbonica che, nei normali test BMP, non viene tenuta in considerazione.

2.2 Materiali testati

I biopolimeri con cui si è deciso di lavorare sono quelli che più facilmente vengono ritrovati nella raccolta della frazione organica dei rifiuti e quindi il PLA, sottoforma di bicchieri, e i sacchetti a base di amido. Inoltre, è stato deciso di effettuare delle prove anche sul PHA in quanto è considerato un materiale fortemente degradabile e candidato in futuro ad essere molto utilizzato per la fabbricazione di manufatti. Attualmente, però, a causa degli altri prezzi che non lo rendono competitivo rispetto ai materiali sopracitati è molto difficile trovare in commercio oggetti di uso comune in PHA, quindi, per questo studio si è deciso di utilizzare poliidrossialcanoati estrusi in formato granulare.

I sacchetti testati sono di due tipi: i primi hanno dimensioni molto grandi (70 x 120 cm) e sono utilizzati appositamente per la raccolta dell'umido nelle attività commerciali come bar e ristoranti; anche da un punto di vista puramente tattile, difatti, risultano abbastanza spessi e resistenti in modo tale da contenere una quantità importante di scarti alimentari. La seconda tipologia di sacchetti, invece sono dei normali *shopper* che vengono usati nei supermercati per imbustare la spesa e che, nella stragrande maggioranza dei casi, vengono riutilizzati dai cittadini per la raccolta della frazione organica domestica, essendo classificati come compostabili secondo la norma UNI EN 13432:2002.

Sia i bicchieri che i sacchetti sono stati tagliati manualmente in piccoli pezzi di dimensioni 2 x 2 cm per le prove di digestione anaerobica eseguite nei reattori batch in laboratorio [fig. 21-22-23]. Per quanto riguarda il PHA, invece, essendo già in formato granulare, è stato possibile utilizzarlo tal quale senza ulteriori modifiche [fig. 24].



Figura 21: Bicchiere in PLA in pezzi 2x2 cm



Figura 22: Sacchetti dedicati all'umido in pezzi 2x2 cm



Figura 23: Shopper a base di amido in pezzi 2x2 cm



Figura 24: PHA in formato granulare

Per il corretto svolgimento della prova, inoltre, è utile testare lo stato di salute dei batteri necessari alla degradazione della materia organica, utilizzando un substrato di riferimento, facile da degradare, e di cui si conosce già il potenziale metanigeno. In questo caso, si è deciso di utilizzare della cellulosa in polvere [fig. 25] che, per considerare valida la prova, deve avere un valore di BMP di $0.335 \pm 25\% \text{ Nm}^3/\text{Kg VS}$.



Figura 25: Cellulosa

Per ciascuno di questi materiali sono stati calcolati sia la percentuale di sostanza secca (SS) che i solidi volatili (VS), entrambi parametri necessari successivamente per la corretta gestione delle prove di laboratorio. Per il calcolo dei primi, si procede

ponendo un campione di materiale in una capsula in ceramica, misurandone tara (T) e peso umido netto (PU). Successivamente la capsula verrà posta in stufa a 105°C per 24 ore, al termine delle quali, dopo circa 30 minuti in cui viene lasciata raffreddare in essiccatore sottovuoto, verrà registrato un nuovo peso, detto peso secco (PS); il calcolo della sostanza secca avverrà con la seguente formula:

$$SS (\%) = \frac{(PS - T)}{PU} \times 100$$

Una volta effettuata questa misura, per procedere con il calcolo dei solidi volatili, bisogna porre la stessa capsula in un forno a muffola a 550°C per 24 ore. Dopo averla fatta raffreddare in essiccatore, il peso registrato sarà quello delle ceneri rimaste nella capsula (PC), mentre la parte evaporata saranno proprio i VS, che quindi vengono calcolati con l'equazione:

$$VS (\%) = \frac{(PS - T) - (PC - T)}{PU} \times 100$$

Verrà visto in seguito come il quantitativo percentuale di solidi volatili sia fondamentale per conoscere sia la quantità di inoculo che di materiale bioplastico è necessario immettere all'interno di ciascun reattore di prova.

2.3 Gestione dell'inoculo

L'inoculo utilizzato come substrato batterico nei reattori di prova è un digestato recuperato direttamente dall'impianto di trattamento anaerobico della FORSU di Este, gestito dalla S.E.S.A. Esso si presenta alla vista come un liquido scuro in cui sono

presenti le varie comunità microbiche in grado di degradare la componente organica dei materiali testati [fig. 26].



Figura 26: Inoculo FORSU

Il digestato utilizzato come inoculo è stato sottoposto a caratterizzazione, determinando i seguenti parametri:

- **pH:** misurato con un classico pHmetro elettronico da laboratorio [fig. 27].



Figura 27: pHmetro

- **Azoto ammoniacale:** determinazione attraverso un distillatore in corrente di vapore automatico [fig. 28].



Figura 28: Distillatore in corrente di vapore

TKN (Total Kjeldhal Nitrogen): è definito come la somma tra azoto inorganico (azoto ammoniacale) e azoto organico (quello legato a molecole organiche). valore di TKN viene espresso come % di N su SS, appunto.

Oltre ai tre parametri appena citati, anche per l'inoculo sono state calcolate le percentuali di solidi volatili e di sostanza secca utilizzando la stessa identica metodologia vista nel paragrafo 2.2

Circa 2-3 giorni prima dell'inizio del test, il digestato utilizzato come inoculo, dopo essere stato prelevato, viene mantenuto alle condizioni operative in stufa a 55°C. Così facendo, inoltre, l'inoculo è stato degassato esaurendo la materia organica degradabile già presente quando esso viene prelevato, in modo tale da far combaciare i VS misurati con la biomassa di batteri vivi presenti. Questa operazione è

necessaria anche per diminuire il cosiddetto rumore di fondo, ovvero la quantità di gas prodotta dallo stesso inoculo nella miscela insieme al substrato (*Polimerica.it*).

Prima di essere inserito nei reattori, inoltre, l'inoculo in questione è stato anche setacciato con un setaccio avente maglie di larghezza 5 mm allo scopo di rimuovere i residui con pezzatura grossolana normalmente rinvenibili in questa tipologia di digestato.

2.4 Il sistema AMPTS®

Lo strumento utilizzato per le prove di digestione anaerobica e per la misurazione del biogas rilasciato è l'AMPTS® dell'azienda Bioprocess Control [fig. 29], che altro non è che l'acronimo di *Automatic Methane Potential Test System*. Questa tecnologia permette, come dice il nome, di effettuare una misura diretta e automatica del gas prodotto. Le sue caratteristiche principali sono il metodo di misurazione a spostamento di liquido per il rilevamento del gas e un sistema di miscelazione del materiale con rotore. L'interfacciamento del sistema con un PC permette la normalizzazione del volume di biogas prodotto in tempo reale grazie alla presenza di sensori di pressione e temperatura. L'algoritmo di normalizzazione tiene in considerazione l'umidità relativa, la pressione e la temperatura del gas (*Rosato, 2015*).



Figura 29: sistema AMPTS® (Fonte: Bioprocess Control)

Questo strumento può effettuare anche la misurazione diretta del metano prodotto, semplicemente facendo passare il biogas che si produce su delle trappole di idrossido di sodio (NaOH), il quale è in grado di intrappolare l'anidride carbonica. Queste trappole di soda, però, nelle prove condotte in questo studio, non vengono utilizzate poiché, come è già stato scritto, si vuole andare a considerare solo la produzione di biogas senza distinzioni tra CH_4 e CO_2 . I sistemi di misurazione del gas prodotto durante il processo, costituiti da delle bottiglie in vetro da circa mezzo litro di volume, sono stati, quindi, riempiti solamente con 400 ml di acqua distillata ciascuno [fig. 30].



Figura 30: Sistema di misurazione del biogas prodotto

2.5 Preparazione delle prove da laboratorio

Come reattori batch sono state utilizzate delle bottiglie di vetro dal volume di 2 litri in cui vengono caricati l'inoculo (il digestato di FORSU) e il substrato (i biopolimeri da testare) con un rapporto in peso di 3:1 riferito ai solidi volatili. Questo perché si assume che la materia organica teoricamente degradabile è data dalla misura dei VS del substrato ed è quindi necessario assicurarsi che sia presente una quantità sufficiente di batteri nell'inoculo per consumare tutto il substrato (Rosato 2015).

In qualsiasi prova che si esegue deve essere presente anche un campione bianco di prova costituito solamente dall'inoculo, che dà un'indicazione sulla quantità del volume di biogas prodotto dalla sola degradazione della materia organica presente nel digestato tal quale.

Oltre a ciò, viene preparato anche un campione di cellulosa in polvere come controllo positivo in grado di valutare la capacità degradativa dei microrganismi presenti nell'inoculo.

La quantità di inoculo nel bianco di prova è sempre fissa (1500 ml) mentre varia, seppur leggermente, nei campioni contenente altro materiale. Le bioplastiche e la cellulosa da testare vengono aggiunte manualmente nelle quantità previste e calcolate conoscendo il rapporto tra VS e inoculo.

Solamente nel caso del PHA si è voluto procedere, in via precauzionale a causa della natura del materiale, utilizzando un rapporto tra i solidi volatili di inoculo e del biopolimero di 5:1, invece che il classico 3:1, utilizzato per tutti gli altri.

Nella tabella sottostante sono riportate tutte le varie quantità di inoculo e materiale pesate per le prove di digestione anaerobica:

Tabella 1 - Quantità di inoculo e substrato nei reattori di prova:

	Quantità inoculo (g)	Quantità materiale t.q. (g)
PLA	1500.3	36.7
Sacchetti dedicati all'umido a base di amido	1500.0	37.4
<i>Shopper</i> a base di amido	1499.7	34.2
PHA	1500.0	19.9
Cellulosa	1499.9	36.2

Una volta che le bottiglie usate come reattori sono pronte, vengono immerse in un bagno termostatico che contiene del liquido refrigerante blu per auto alla temperatura scelta di 55 °C [fig. 31]. Questa grande vasca tenuta a temperatura costante consentirà di svolgere la prova alle condizioni volute per l'intera durata.



Figura 31: Bagno termostatico

A questo punto, i reattori vengono chiusi con un apposito tappo [fig. 32] a cui si collegano i tubi per il passaggio del biogas prodotto durante la digestione anaerobica, il quale andrà poi a finire al sistema di misurazione visto precedentemente [fig. 30]. La parte inferiore del tappo presenta, inoltre, un rotore meccanico che, entrando in contatto con la miscela contenuta nel reattore, è responsabile del mescolamento di quest'ultima durante tutti i giorni di durata della prova [fig. 32].



Figura 32: Tappo di chiusura reattori con braccio meccanico incorporato

L'ultimo accorgimento che è bene avere è quello di purgare il volume di testa dei reattori con del gas inerte: l'operazione consiste nell'eliminazione dell'aria contenuta nello spazio vuoto esistente tra la superficie della miscela presente nei reattori e il tappo delle bottiglie in modo da creare condizioni anaerobiche che permettono ai microrganismi di produrre biogas sin dall'avvio delle prove (Rosato, 2015). Questa procedura viene eseguita con del normale gas inerte come l'azoto. A conclusione di ciò, vengono chiusi tutti i tubi di collegamento dei vari reattori con un'apposita molletta per evitare l'ingresso di aria atmosferica dall'esterno [fig. 33].



Figura 33: Reattori batch pronti per la prova

Concluse tutta questa serie di operazioni manuali, l'ultima cosa da fare rimane l'azionamento dei motori elettrici attraverso il software in supporto allo strumento.

2.6 La pre-idrolisi

In questo studio si è voluto anche porre l'attenzione sul fatto che nell'impianto di S.E.S.A. i rifiuti organici, prima di subire il trattamento di digestione anaerobica, vengono raccolti in grandi vasche per circa 48 ore. In questo luogo i batteri con attività idrolitica presenti nei rifiuti iniziano a svolgere la loro attività attraverso una reazione spontanea ed incontrollata. Durante il processo essi producono un liquido, chiamato comunemente "colaticcio" che presenta un valore di pH misurato in laboratorio di 4.46 [fig. 35].



Figura 34: *Liquido di pre-idrolisi*

Sempre nell'ottica di rimanere il più fedeli possibile a ciò che succede a livello industriale, in questo studio si è deciso quindi di testare come e se questo primo stadio possa in qualche modo andare ad influenzare positivamente la percentuale di degradazione dei materiali durante il processo di digestione anaerobica.

Questa particolare tipologia di esperimento è stata condotta solamente sui sacchetti in bioplastica derivante da amido cosiddetti "shopper" in quanto essi sono la tipologia di bioplastica di gran lunga più presenti negli impianti di smaltimento rifiuti, essendo quelli più utilizzati dalle utenze cittadine per la raccolta differenziata dell'umido. Naturalmente è stata eseguita anche una prova di BMP dove questo materiale non è stato trattato in precedenza con il liquido in questione, in modo tale da poter effettuare una comparazione dei risultati ottenuti.

Si è visto sperimentalmente in precedenza che per operare in maniera ottimale con questa tipologia di prove, è necessario un rapporto 1:10 tra il liquido e gli *shopper* oggetto dello studio.

Due giorni prima della partenza delle prove di digestione anaerobica, quindi, il liquido di idrolisi campionato direttamente dall'impianto è stato setacciato con un passino a maglie fini, in modo da non considerare eventuali impurità solide, e posto dentro due distinti becher da litro fino ad arrivare al volume voluto di 342.6 ml

ciascuno (per garantire il rapporto 1:10 voluto). A questo punto, è stata inserita l'esatta quantità di sacchetti, precedentemente ridotti nelle dimensioni classiche 2 x 2 cm, che sarebbe poi andata a finire all'interno del reattore per le prove di digestione anaerobica (34.2 g in questo caso). I due becher, infine, sono stati miscelati manualmente e posti in ambiente controllato alla temperatura di 40°C per 48 ore [fig. 36]. La temperatura è stata scelta sempre per cercare di ricreare il più possibile le condizioni industriali poiché si ritiene essere quella presente nelle vasche di stoccaggio dei rifiuti nell'impianto di S.E.S.A.



Figura 35: miscela liquido di idrolisi - sacchetti in bioplastica a base di amido

Al termine dei due giorni, il contenuto deve essere nuovamente setacciato con un passino a maglie fini per rimuovere il liquido in eccesso o trattenuto dal materiale stesso. I frammenti di sacchetto vengono, quindi, recuperati e posti all'interno dei reattori assieme l'inoculo di FORSU per dare inizio alle prove in condizioni anaerobiche.

2.7 Calcolo della percentuale di degradazione dei materiali

Come già accennato precedentemente, per calcolare quanto un materiale si degrada durante il processo si è deciso di fare riferimento alla norma UNI EN ISO 15985:2018 e quindi di effettuare una valutazione mediante la quantità di biogas rilasciato.

Il concetto fondamentale di questa normativa è la definizione di carbonio gassoso prodotto: il testo infatti afferma che si deve assumere che a 22.4 ml di biogas prodotto in condizioni standard corrispondano, appunto, 12 mg di carbonio gassoso (C_g) prodotto (UNI EN ISO 15985).

L'altro aspetto da tenere in considerazione, inoltre, è la quantità di carbonio pesato inizialmente, cioè il carbonio contenuto nel materiale da testare. Per calcolare quest'ultimo parametro è necessario fare un'assunzione: la percentuale di carbonio organico totale (% TOC) di un materiale è data dalla metà della percentuale dei solidi volatili calcolati con il metodo delle ceneri [paragrafo 2.2].

$$\% \text{ TOC} = \frac{\% \text{ VS}}{2}$$

Avendo ricavato ciò, è possibile ora calcolare la quantità di carbonio pesato applicando la seguente formula:

$$C_i = m_{ci} \times \frac{\text{TOC } \%}{100}$$

Dove:

C_i = quantità di carbonio inizialmente pesata, espressa in grammi

m_{ci} = massa del campione inserito nel reattore ad inizio prova, espressa in grammi

Conoscendo questi due parametri fondamentali è quindi possibile calcolare la percentuale di degradazione del materiale con l'equazione:

$$\% \text{ biodegradazione} = \frac{m_{cg}(\text{test}) - m_{cg}(\text{bianco})}{m_{ci}} \times 100$$

Dove:

m_{cg} = la quantità di carbonio gassoso totale prodotto, espressa in grammi

m_{ci} = la quantità di carbonio inizialmente presente nel materiale testato, espressa in grammi (*UNI EN ISO 15985*).

2.8 L'OUR test

Come sta ad indicare la sigla, l'OUR Test è un metodo per la determinazione dell'attività microbica aerobica di substrati, come ammendanti per la coltivazione o fanghi, attraverso la misurazione del tasso di consumo dell'ossigeno (*Oxygen Uptake Rate*). Quest'ultimo, infatti, dà un'indicazione abbastanza precisa sul grado di decomposizione della materia organica biodegradabile in un determinato lasso temporale (*Battista et al, 2021*).

Il principio fondamentale su cui si basa il test è il fatto che il materiale oggetto di studio viene mantenuto in sospensione in soluzione acquosa all'interno di una bottiglia in vetro; il tasso di respirazione, a questo punto, si calcola prendendo in considerazione la caduta di pressione che avviene nello spazio gassoso compreso tra la fase acquosa e la bottiglia chiusa, chiamato spazio di testa.

Il test è condotto a determinate condizioni sia per quanto riguarda la temperatura (compresa in un range tra 28°C e 32 °C), sia per la pressione (compresa tra 0 e 20 kPa).

Solitamente tutto il procedimento ha una durata standard di 7 giorni ma il test può considerarsi concluso anche se la caduta di pressione registrata tra il valore massimo e quello minimo è maggiore di 10 kPa (UNI EN 16087-1)

In questo studio l'OUR test viene eseguito sui digestati uscenti dai vari reattori batch al termine dei 30 giorni assunti come HRT per valutare se e come i materiali bioplastici possono influenzare la stabilità biologica del digestato di FORSU prodotto.

2.9 Preparazione OUR test

La determinazione del tasso di consumo dell'ossigeno è un processo che richiede una lunga fase di preparazione, descritta in modo esaustivo nella norma europea UNI EN 16087-1 del 2018.

La prima cosa da fare è la preparazione di tutte le soluzioni che serviranno durante il test. Queste sono:

- 1) **Soluzione tampone:** ha la funzione di "tamponare" la variazione di pH. Se ne preparano 250 ml in un matraccio mischiando 86 g/l di diidrogeno fosfato di potassio (KH_2PO_4) e 89 g/l di idrogenofosfato di disodio diidrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$).
- 2) **Soluzione macronutritiva:** per prepararla è necessario sciogliere in 1 litro di acqua distillata, 4.3 g di cloruro di ammonio (NH_4Cl), 5.4 g di cloruro di calcio diidrato ($\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$), 4.3 g di solfato di magnesio eptaidrato ($\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) e 0,03 g di cloruro ferrico esaidrato ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$).
- 3) **Soluzione micronutritiva:** devono essere sciolti, in 100 ml di acqua distillata, 0,5 g di chelato di ferro EDDHA (un composto usato soprattutto in agricoltura per prevenire la clorosi ferrica delle piante), 0.157 g di solfato manganoso (MnSO_4), 0.122 g di solfato di zinco (ZnSO_4), 0.796 g di tetraborato di sodio

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), 0.02 g di solfato rameico (CuSO_4), 0.013 g di molibdato di sodio (Na_2MoO_4) e 1 ml/l di acido cloridrico concentrato (HCl).

- 4) **Soluzione nutritiva completa:** per la sua preparazione basta aggiungere 1 ml di soluzione micronutriente a 1000 ml di soluzione macronutriente.
- 5) **Inibitore di nitrificazione:** quello utilizzato è l'N- Alliltiourea ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$), di cui se ne aggiungono 0.4 g in un matraccio da 100 ml.

Oltre a queste soluzioni è necessario dotarsi di pastiglie di soda (NaOH), per catturare l'anidride carbonica in eccesso, di 100 ml di acido e di 100 ml di una base, rispettivamente acido cloridrico (HCl) e idrossido di sodio (NaOH) entrambi 0,5M, per l'eventuale correzione del pH nelle bottiglie per la prova.

Una volta preparate tutte le soluzioni, è necessario calcolare la capacità effettiva delle bottiglie. Per le prove, infatti, vengono usate bottiglie di vetro da 2 litri ma per conoscerne il volume effettivo bisogna pesarle prima di tutto vuote, per ricavarne la tara, ed effettuare successivamente una nuova pesata dopo averle riempite fino all'orlo con acqua; la differenza tra i due pesi (in grammi) corrisponderà alla capacità delle bottiglie espressa in millilitri.

Per i calcoli matematici è necessario ricavare la quantità di campione (in questo caso di digestato) da inserire nelle bottiglie. La prima formula permette di conoscere la quantità di materiale fresco da aggiungere (EOM), calcolato sulla base di 2 g di sostanza organica per litro (UNI EN 16087-1):

$$\text{EOM(g)} = \frac{20000}{W_{om} \times W_d}$$

Dove:

W_{om} = il contenuto di materia organica in % di massa del campione essiccato

W_d = il contenuto di sostanza secca in % di massa del campione fresco

Considerando che le prove, durante il test, vengono condotte in doppio, si procede calcolando EOM sia sulla base di 2 g di sostanza organica, come nel caso precedente, sia considerandone solo 1g: l'unica cosa che cambierà sarà il numeratore dove, al posto di 20 000, si userà 10 000. È necessario procedere in questo modo perché se la caduta di pressione nelle prime 72h del test, considerando 2 g di sostanza organica, è maggiore di 10 kPa allora si considererà valida la prova in cui il contenuto di sostanza organica è 1 g, in cui, solitamente si registra un delta di pressione minore.

Per calcolare la massa effettiva di campione richiesta per il test si utilizza la seguente formula (UNI EN 16087-1):

$$W_s \text{ (g)} = EOM \times C_v$$

Dove:

C_v = è la capacità del recipiente in litri

Successivamente ogni bottiglione viene riempito con la massa di campione calcolata (W_s), e 180 ml di acqua distillata; con una pipetta si aggiungono poi 10 ml di soluzione nutritiva completa, 10 ml di soluzione tampone e 2.5 ml di inibitore di nitrificazione.

Infine, i recipienti vengono posti su di una piastra di agitazione alla velocità di 180 giri al minuto e alla temperatura controllata di 30 ± 2 °C per un minimo di 4 e un massimo di 8 ore. Alla fine di questo lasso di tempo, il contenuto delle bottiglie deve avere un pH compreso tra 6.5 e 7.5; se così non è, risulta necessario utilizzare o la soluzione acida o quella basica, a seconda della casistica, per correggerlo. Nel caso specifico di questo studio, avendo il digestato un valore di pH basico vicino a 9, è stato necessario aggiungere qualche goccia di acido cloridrico per rientrare nel range richiesto.

Le bottiglie vengono chiuse con delle testine elettroniche, le quali misurano, appunto, la caduta di pressione nel tempo e su cui vengono posti i sali di idrossido di sodio per

assorbire l'anidride carbonica [fig. 37]. Dopo che ciascuna testina è stata correttamente collegata allo strumento di registrazione dei dati, i bottiglioni vengono riposti sulla piastra di agitazione che lavora alle stesse condizioni di velocità e temperatura descritte precedentemente.

In questo studio tutte le prove sono state lasciate procedere fino al termine dei 7 giorni.



Figura 36: Recipienti pronti per l'inizio del test

Al termine della prova, i dati vengono elaborati al fine di ricavare il grafico corrispondente alla caduta di pressione ed effettuare i relativi calcoli.

La prima cosa che si deve fare è quella di ricavare la caduta di pressione nel tempo (ΔP) per via grafica; questo è un classico esempio di curva che si ottiene alla fine di un OUR test, dove in ascissa si trovano le ore trascorse durante il test mentre in ordinata sono segnati i diversi valori di pressione in kPa:

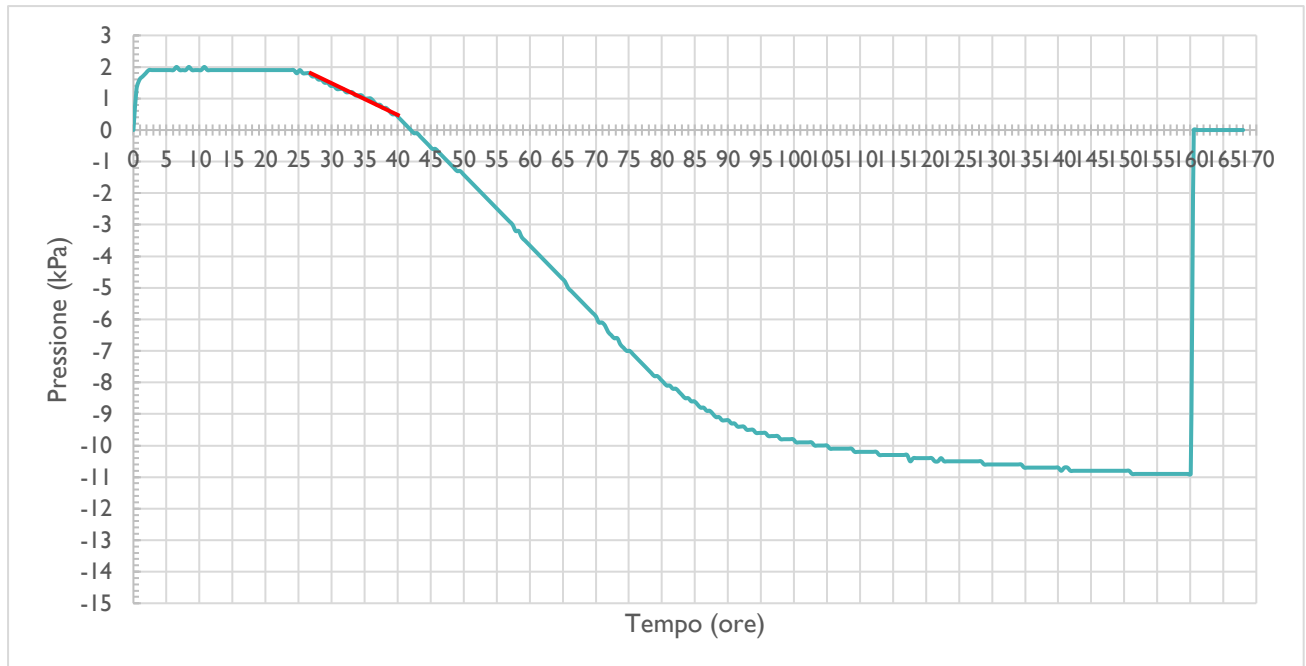


Figura 37: Esempio di un grafico derivante da OUR test

Durante la prima fase (0 - 2.5 ore) la pressione sale a causa del vapore acqueo nello spazio di testa, dopodiché c'è un periodo (2.5 - 25 ore) in cui la pressione è pressoché stabile. La parte di grafico rilevante ai fini del test è quella compresa tra 25 e 40 ore circa, segnata in rosso, che rappresenta la caduta di pressione da considerare durante il test, poiché è il tratto di grafico successivo alla fase *lag* e che precede un cambio di linearità della curva.

Trovato il valore di ΔP (che non deve superare i 10 kPa) è possibile calcolare il valore dell'ossigeno consumato (O_c), espresso in mmol O_2 per Kg OM, attraverso la seguente formula (UNI EN 16087-1):

$$O_c = \frac{\Delta P}{R(273,15 + T)} \times \frac{V_{gas} \cdot 10000}{W \cdot DM \cdot OM}$$

Dove:

R = costante dei gas ($8,314 \text{ l} \cdot \text{kPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = temperatura di esercizio, espressa in °C

W = massa iniziale del campione, espressa in Kg

DM = contenuto di sostanza secca del campione, espressa come % in massa

OM = contenuto di materia organica del campione, espressa come % in massa di sostanza secca

V_{gas} = è il volume della fase gas, espressa in ml

A questo punto si hanno tutti gli elementi necessari per ricavare il valore di OUR con la seguente formula (UNI EN 16087-1):

$$OUR = \frac{Oc}{\Delta t}$$

Dove:

Δt = intervallo di tempo in cui è considerato ΔP

2.10 Setacciatura

Al termine delle prove, si è voluto anche effettuare un controllo visivo di ciò che rimaneva all'interno dei reattori e di come i materiali cambiavano il loro aspetto. Ovviamente, essendo il PHA in formato granulare, questa verifica è stata eseguita solamente sul liquame contenuto nei reattori in cui erano stati inseriti i bicchieri in PLA e su quello in uscita dal bottiglione contenente i sacchetti in bioplastica derivante da amido.

Nella pratica, quindi, ciò che si è eseguito è stata una setacciatura in serie del digestato recuperato dai reattori batch. Sono stati usati 3 setacci posti in serie uno dopo l'altro che presentavano maglie via via sempre più ristrette, in modo tale da trattenere materiale di diversa pezzatura; in questo caso le misure utilizzate sono state 5 mm, 2 mm e 0.5 mm.

Le bottiglie, quindi, sono state semplicemente svuotate al di sopra di questa serie di setacci e il materiale che vi si depositava al di sopra veniva lavato con acqua al fine di rimuovere il classico color marrone scuro / nero del digestato, in modo tale da effettuare una valutazione visiva migliore.

Nel caso del PLA, siccome la pezzatura del materiale rinvenuto è molto piccola è stato necessario anche eseguire uno step di filtrazione tramite pompa a vuoto [fig. 39]. Il filtro contenente la bioplastica recuperata è stato successivamente osservato al microscopio elettronico.



Figura 38: Sistema di filtrazione a vuoto (fonte: rocker.com)

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione materiali e inoculo

Nella tabella sottostante sono riportati i valori percentuali di sostanza secca e di solidi volatili, riferiti a tutti i materiali testati durante lo svolgimento delle prove di BMP. Il metodo utilizzato per il calcolo di questi è quello descritto al paragrafo 2.2.

Tabella 2 - Valori di SS e VS dei materiali testati:

	SS (%)	VS (%)
Bicchieri PLA	99.6 ± 0.1	99.4 ± 0.5
Sacchetti dedicati all'umido a base di amido	98.6 ± 0.4	91.0 ± 0.7
<i>Shopper</i> a base di amido	97.1 ± 0.6	96.3 ± 1.2
PHA granulare	97.2 ± 0.2	99.2 ± 0.3
Cellulosa (controllo)	94.1 ± 0.4	94.1 ± 0.5

Anche il digestato, che viene utilizzato come inoculo nelle prove di degradazione ha subito tutta la procedura di caratterizzazione classica per quanto riguarda SS e SV. Oltre a questi valori, sono stati anche calcolati pH, TKN e azoto ammoniacale, così come descritto al paragrafo 2.3.

Tabella 3 - Parametri di caratterizzazione del digestato:

pH	N-NH ₄ ⁺ (mg/Kg)	TKN (%N SS)	SS (%)	VS (%)
8.86 ± 0.2	4421 ± 530	5.28 ± 0.6	12.5 ± 0.2	6.8 ± 0.7

3.2 Risultati digestione anaerobica

La figura sottostante riporta le curve cumulative, in riferimento alla produzione di biogas, dei vari materiali testati durante tutto lo svolgimento della prova. Questo grafico evidenzia in modo chiaro il differente comportamento delle bioplastiche testate.

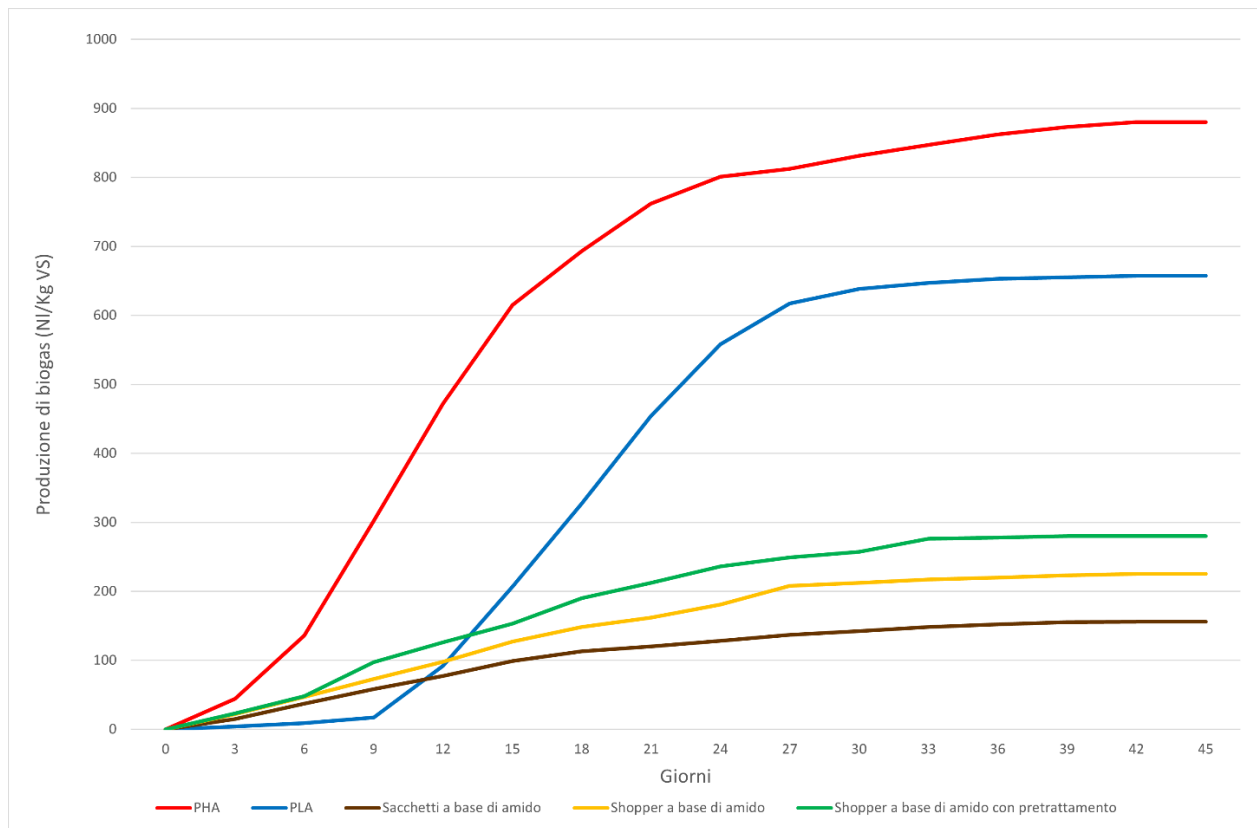


Figura 39: Produzione cumulativa di biogas

In linea generale si vede come il PHA abbia una fase *lag* molto breve (2 giorni circa) a cui segue una produzione di gas rapida e costante, arrivando ad un volume di produzione elevato dopo pochi giorni.

Una fase di adattamento breve (2-3 giorni) la si riscontra anche nei sacchetti e negli *shopper* in bioplastica a base di amido; tutti questi manufatti, pur avendo

caratteristiche fisiche diverse, presentano, comunque, la stessa tendenza ad avere una produzione lenta ma costante

Per quanto riguarda il PLA, è giusto sottolineare come, durante i primi 9 - 10 giorni, abbia una produzione di biogas praticamente nulla. Questa lunga fase *lag* è riconducibile all'alto grado di cristallinità tipico di questo materiale, il quale rende difficile il passaggio degli enzimi dei microrganismi attraverso la sua matrice, portando come conseguenza l'allungamento della fase di adattamento, appunto (*Battista et al, 2021*).

I valori delle percentuali di degradazione dei materiali testati e dei relativi volumi di biogas prodotto, riferiti ai trenta giorni di durata della prova del test BMP, sono riportati in tabella 4:

Tabella 4 - Percentuali di degradazione e produzione di biogas dopo 30 giorni (i dati riportati rappresentano la media di prove in doppio):

	% Degradazione	Biogas prodotto [NI/kg VS]
PLA	68.3 ± 0.3	638 ± 3
Sacchetti a base di amido	16.7 ± 0.2	142 ± 4
<i>Shopper</i> a base di amido	22.7 ± 0.1	212 ± 8
<i>Shopper</i> a base di amido con pretrattamento	27.5 ± 0.2	257 ± 10
PHA	90.7 ± 1.1	831 ± 23

Ciò che si nota immediatamente è il fatto che il PHA sia la miglior bioplastica tra quelle testate, sia come resa in biogas che, soprattutto, come capacità di degradazione in condizioni anaerobiche, arrivando praticamente ad un 91% di perdita di materiale. Questo dato potrebbe essere in parte influenzato dal fatto che il

PHA è l'unico biopolimero che è stato testato in forma estrusa e sarebbe, quindi, interessante riuscire a capire se un manufatto abbia lo stesso comportamento. Purtroppo, però, in questo momento il costo di produzione e lavorazione del PHA è ancora troppo elevato per poter pensare ad una sua diffusione simile a quella degli altri due biopolimeri studiati. Tuttavia, viste le qualità emerse in questo ed altri lavori, sarebbe auspicabile un aumento di interesse verso il PHA e i polidrossialcanoati in generale, i quali potrebbero rappresentare una svolta nel mondo delle bioplastiche, mettendo d'accordo anche chi ancora non è favorevole alla diffusione su larga scala di questi nuovi materiali. I risultati, però, seppur ottimi, non sono stati una vera e propria sorpresa. In un lavoro molto recente, infatti, in cui si utilizzava anche in questo caso il PHA in formato granulare, si era potuta notare una produzione di metano di circa 340 l/Kg SV dopo 30 giorni che, se consideriamo il biogas costituito più o meno al 50% da CH₄, corrispondono 680 a l/Kg SV di quest'ultimo, il che è un valore molto elevato anche se non si avvicina comunque a quello trovato in questo lavoro di tesi (*Battista et al, 2021*). È interessante, anche, andare a paragonare questi dati con quelli presenti in altri articoli che testano, alle medesime condizioni, altri tipi di materiali che fanno, però, sempre parte della famiglia dei polioidrossialcanoati. In un primo studio, infatti, si è andati a verificare, tra le altre cose, la capacità degradativa del PHB (Polioidrossibutirrato) in condizioni anaerobiche termofile (52 °C), usando come riferimento la stessa norma UNI EN 15985 (*Narancic et al, 2018*); la differenza chimica tra PHA e PHB è praticamente nulla, se non nel fatto che quest'ultimo è più rigido e quindi utilizzato per altri scopi, come ad esempio la fabbricazione di bottigliette (*xpolymers.it*). Il risultato finale è stato una degradazione del PHB del 90% in ben 127 giorni, molto di più quindi dei soli 30 giorni che sono serviti in questo studio. Questo risultato, comunque, potrebbe trovare una spiegazione in un altro lavoro in cui viene studiato il comportamento del PHBV (Polioidrossibutirrato - valerato) durante la digestione anaerobica termofila (*Nachod et al, 2021*). Esso è un materiale con caratteristiche fisico, chimiche e di resistenza migliori del PHB, dal quale differisce nel processo di sintesi in quanto utilizza glucosio e acido propionico come materie prime; la concentrazione di quest'ultimo elemento è responsabile della qualità delle

caratteristiche chimico-fisiche conferite al materiale finale (*xpolymers.it*). Nell'articolo, comunque, si sottolinea come il PHBV, trattato con un processo di co-digestione anaerobica insieme a scarti di cibo, abbia una maggior resa di metano (e quindi una maggior degradazione) in mesofilia (35°C) rispetto alle condizioni termofile (55°C). In particolare, la differenza è sostanziale dopo 30 giorni, con una produzione di biometano a 35°C di 165 l/Kg SV (circa 330 l/Kg SV di biogas), contro i soli 17 l/Kg SV (circa 32 l/Kg SV) prodotti a 55 °C (*Nachod et al, 2021*), evidenziando un comportamento diametralmente opposto del materiale quando le temperature si innalzano.

Un altro materiale che ha avuto un comportamento molto positivo in termini di degradazione e di resa in biogas è il PLA, soprattutto perché tale percentuale di decomposizione si è raggiunta in soli trenta giorni, rendendo il risultato di questo studio tra i migliori, rispetto anche ad altri lavori consultati, dal punto di vista del rapporto tra la capacità di degradazione e il numero di giorni che sono occorsi per eseguirla. In uno studio del 2018 in cui, tra l'altro, viene utilizzato lo stesso sistema AMPTS® per calcolare la resa di metano del PLA, infatti, si registra una degradazione di questo materiale, sulla base di CH₄ prodotto, dell'80% dopo 30 giorni di digestione anaerobica a 52°C (*Hedge et al, 2018*). Oltre a quest'ultimo appena citato, l'unico altro articolo in cui si ha un risultato migliore è molto recente (2021) e afferma che il PLA dopo 30 giorni dall'inizio del test raggiunge una produzione di biogas tra i 680 e i 715 l/Kg OM (*Bernat et al, 2021*); in questo caso il risultato viene espresso in litri su chilogrammo di sostanza organica del materiale, ma esso risulta comunque confrontabile con quello di questo lavoro di tesi (espresso come consuetudine in litri su chilogrammi di solidi volatili) in quanto la materia organica del PLA raggiunge una percentuale del 99.9 % sulla sostanza secca. Anche in questo caso, inoltre, viene riportato come dopo 30 giorni i frammenti di PLA non siano più visibili ad occhio nudo all'interno dell'inoculo (*Bernat et al, 2021*), il che è indicativo della capacità degradativa in breve tempo del PLA ad alte temperature. Un altro studio con risultati simili a quelli di questo lavoro di tesi è del 2009 e riporta una degradazione del 60%

circa del PLA in condizioni di digestione anaerobica (Yagi et al, 2009). La differenza tra questo articolo e lo studio condotto nel nostro caso però è il fatto che il test di degradazione viene eseguito su una matrice fangosa (e quindi non su FORSU) in condizioni acquatiche, ovvero con una concentrazione di fango del 2.07%. Come detto precedentemente, però, la degradazione del 68.2% riscontrata nel presente studio è elevata se paragonata a molti altri lavori, in particolare ad uno molto recente del 2022 che, come in questo caso, cercava di riprodurre le condizioni industriali conducendo un esperimento su larga scala in parallelo al classico da laboratorio (Cucina et al, 2022). Nell'articolo citato, infatti, la degradazione del PLA dopo 30 giorni è solo del 16.2 %, un risultato nemmeno paragonabile a quello di questo studio, ma che trova riscontro nel 18% circa di degradazione dello stesso lavoro condotto però in laboratorio (Cucina et al, 2022). Anche nello stesso lavoro in cui, tra le altre cose, era stato testato il PHA granulare, si è raggiunta una produzione di metano abbastanza scarsa, ovvero 130 NI/ Kg SV, che corrispondono a 260 NI/Kg SV di biogas, ovvero neanche la metà di quanto prodotto in questo lavoro di tesi (Battista et al, 202). In generale per questo tipo di bioplastica si nota come all'aumentare della temperatura, aumenta anche la capacità di degradazione, dovuta soprattutto al raggiungimento della temperatura di transizione vetrosa di 55°C (Cucina et al, 2021) (Cucina et al, 2022); quest'ultima (che nel caso del PLA è compresa tra i 55 e i 58°C) rappresenta un piccolo range di temperatura al di sopra del quale un polimero si mostra morbido e flessibile, con una consistenza simile a quella della gomma.

Per quanto riguarda l'ultimo materiale testato, ovvero la bioplastica a base di amido, ci sono diversi risultati ed è quindi necessario andare ad analizzare separatamente caso per caso. Gli unici studi in letteratura in cui si parla del comportamento durante la digestione anaerobica di sacchetti fabbricati appositamente per la raccolta dell'umido sono entrambi italiani e molto recenti, nonché pubblicati dallo stesso autore (Dolci et al, 2021) (Dolci et al, 2022). In tutti e due questi articoli sono stati svolti, come nel nostro caso, dei test BMP in termofilia (a 50 °C nei casi specifici) condotti per almeno 42 giorni fino ad un massimo di 60 giorni. Quello che è

importante mettere in evidenza, però, è che, in entrambi questi articoli, i sacchetti destinati alla raccolta della frazione organica dei rifiuti solidi fanno registrare una produzione di metano, e quindi una relativa degradazione, superiore o per lo meno uguale a quella delle buste della spesa (*shopper*) andando nettamente in controtendenza rispetto a quanto trovato nel presente lavoro di tesi. Nel nostro caso, infatti, è stato possibile anche solo attraverso il tatto, rendersi conto che i grandi sacchetti dedicati alla raccolta dell'umido che sono stati testati, erano molto più spessi e resistenti di quelli utilizzati normalmente per la spesa e, anche da un punto di vista olfattivo, non possedevano quell'odore caratteristico da amido che contraddistingue questa tipologia di bioplastica. È probabile quindi, che le basse percentuali di degradazione rinvenute in questo lavoro siano dovute all'aggiunta di altre sostanze plastificanti che servono a fornire robustezza a tali manufatti, ma di cui non è possibile conoscerne la natura se non attraverso analisi approfondite. È evidente, comunque, che anche quanto trovato riguardo gli *shopper* a base di amido non sia incoraggiante e confermi la natura recalcitrante di questi materiali nelle condizioni di digestione anaerobica. Questi risultati, comunque, trovano conferma anche negli esiti di altri lavori recenti consultabili nella letteratura dove si registrano produzioni di biogas molto simili, se non minori. In uno studio del 2021, infatti, si afferma che la produzione di metano dopo 30 giorni è di circa 70 l/Kg SV (*Battista et al, 2021*) (quindi 140 l/kg SV di biogas), ovvero più o meno lo stesso valore trovato in questo studio per i sacchetti dedicati all'umido. Interessante è anche mettere a confronto i dati di questo studio, concepito per essere più fedele possibile alle condizioni che avvengono in impianto, con l'unico studio presente in letteratura che ha effettuato un test del genere su larga scala (*Cucina et al, 2022*); in quel caso la percentuale di degradazione degli *shopper* in bioplastica a base di amido dopo 30 giorni ha fatto registrare un valore che oscilla tra il 23.5 e il 24.1% (*Cucina et al, 2022*), quindi molto vicino a quello trovato in questo lavoro di tesi. In generale, comunque, è possibile dire che i risultati della degradazione dei sacchetti in bioplastica a base di amido dopo un processo di digestione anaerobica non sono buoni e anche dal punto di vista visivo è palese come quasi tutto il materiale permanga all'interno del reattore anche alla fine del

trattamento [cfr. paragrafo 3.2]. Risulta, quindi, evidente che tale metodo, utilizzato per la gestione dei rifiuti organici, non può essere l'unico utilizzato per raggiungere gli standard di degradazione desiderati per questi materiali bioplastici, i quali, in conformità alla norma UNI EN 13432:2002, hanno bisogno di essere ulteriormente trattati con un processo svolto in presenza di ossigeno.

L'ultima cosa che si evidenzia dai risultati di questo studio è che, lasciando i sacchetti chiamati *shopper* all'interno del liquido di idrolisi recuperato direttamente dall'impianto, prima del processo di digestione anaerobica [paragrafo 2.6], i valori riferiti alla percentuale degradativa di questo materiale migliorano. Il miglioramento non è netto, si tratta solamente di un 4.8 % in più, ma è molto importante dal punto di vista del confronto con quanto scritto in letteratura fino a questo momento. Il liquido utilizzato in questo lavoro, infatti, avendo un pH di 4.46 risulta acido ma, da quanto si evince da altri studi, solo un pretrattamento di tipo termico o al massimo alcalino può portare ad effetti evidenti sulla capacità di degradazione del materiale posto in digestione anaerobica (*Folino et al, 2020*) (*Vardar et al, 2022*). Con questi risultati si è quindi visto che in realtà non è così e, seppur lieve, un miglioramento lo si ha anche con un pretrattamento con sostanze acide.

3.3 Risultati setacciatura

Grazie alle operazioni di recupero dei digestati dai reattori e del passaggio di questi sui vari setacci posti in serie, si è potuto vedere anche ad occhio nudo come la bioplastica derivante da amido si sia degradata molto poco, rimanendo per lo più intrappolata nelle maglie del setaccio larghe 5 mm, confermando quindi i dati ottenuti con la formula della norma UNI EN ISO 15985:2015 [fig. 40]. Solo pochi frammenti sono stati tratti al livello successivo, ovvero nelle maglie di larghezza 2 mm [fig. 41], mentre ovviamente nulla di questo materiale è stato rinvenuto nel

setaccio a maglie di 0.5 mm. Una volta terminate le operazioni di pulizia è possibile vedere chiaramente come questo tipo di bioplastica in condizioni anaerobiche non cambi più di tanto la sua forma e le sue proprietà; i pezzi di sacchetto a forma quadrata ritagliati appositamente per le prove, infatti, per lo più si arricciano e cambiano colore, diventando più scuri a causa del colore dell'inoculo di FORSU, ma, come è già stato detto, difficilmente si riducono in dimensione [fig. 40 - 41].

Questi risultati quindi, oltre a supportare i calcoli effettuati per valutare la percentuale di degradazione, mostrano in maniera chiara ed evidente più dei numeri come i manufatti in questo tipo di bioplastica non siano compatibili con le condizioni ad oggi utilizzate per il trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi. Per il loro corretto smaltimento ed una completa ed effettiva degradazione è necessario che essi vengano sottoposti anche ad uno step di trattamento aerobico, come può essere il compostaggio (*Cucina et al, 2021*).



Figura 40: Shopper derivanti da amido trattenute nel setaccio a 5 mm



Figura 41: *Shopper derivanti da amido trattenute nel setaccio a 2 mm*

Per quanto riguarda il PLA, invece, sempre a conferma della bontà dei risultati ottenuti con la formula utilizzata per il calcolo della percentuale di degradazione, non è stato trovato nessun pezzo di bicchiere di dimensioni significative nel setaccio con maglie larghe 5 mm. Per il ritenuto dei due setacci successivi, invece, dopo la solita pulizia con acqua, si è proceduto ad effettuare la filtrazione a vuoto [cfr. paragrafo 2.10].

Al microscopio è stato possibile notare come fosse presente più di qualche frammento di bicchiere di dimensioni poco superiori al millimetro e in condizioni molto diverse rispetto a quelle di partenza [fig. 42 - 43]. Si è sicuri del fatto che questo è materiale bioplastico in quanto è stata eseguita anche la cosiddetta prova dell'ago: essa consiste nello scaldare, con una fiamma ossidrica portatile, la punta di un ago e toccare con essa il pezzo in questione [fig. 44]. Se quest'ultimo, a contatto con l'ago, non subisce alcun tipo di danno, allora ci si trova di fronte ad una plastica.

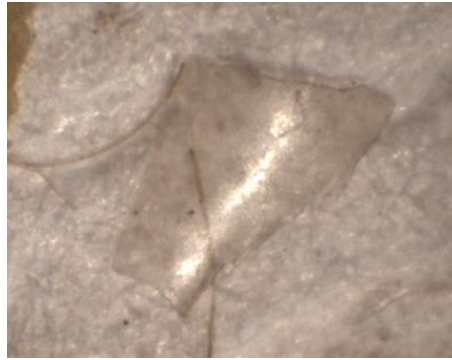


Figura 42: Frammento di PLA



Figura 43: Frammento di PLA



Figura 44: Prova dell'ago

Queste evidenze visive, dunque, stanno ad indicare come la normativa usata come riferimento e i relativi calcoli eseguiti in questo lavoro di tesi siano attendibili riguardo alla degradazione effettiva delle bioplastiche che avviene in un processo di biodegradazione anaerobica termofila in fase unica.

3.4 Risultati OUR test

Sono stati condotti tre set di prove respirometriche, nei quali è stato possibile testare cinque campioni ciascuno. Non tutte queste prove, però, hanno avuto dei risultati attendibili a causa dell'elevata caduta di pressione e quindi, di conseguenza, dell'elevato valore di OUR risultante. In alcune di queste, anzi, si è dovuti procedere anche ad un ulteriore dimezzamento della sostanza organica, lavorando, quindi, con un contenuto di quest'ultima di 0.5 g.

Quanto appena detto è visibile nel grafico derivante dal test dell'OUR condotto sul solo inoculo utilizzato nelle prove di digestione anaerobica come bianco, cioè senza bioplastiche all'interno, con 1 g di sostanza organica all'interno. In esso, infatti, è possibile notare una forte pendenza della curva che sta ad indicare una rapida caduta di pressione, la quale si traduce in una instabilità della matrice testata [fig. 45].

Il tratto in rosso è quello da considerare per calcolare il valore di tasso di assorbimento dell'ossigeno, che in questo caso è $88.9 \text{ mmol O}_2 \text{ KgVS}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Quest'ultimo pur essendo un valore comunque superiore rispetto a quello massimo di $25 \text{ mmol O}_2 \text{ KgVS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ fissato dalla Comunità europea per definire la matrice stabile (*Biorepack.org*), presenta un grado di stabilizzazione molto vicino a quello dei limiti di legge, se si considera che potrebbero bastare solamente sette giorni di trattamento aerobico (ad esempio il compostaggio) per rientrarvi definitivamente.

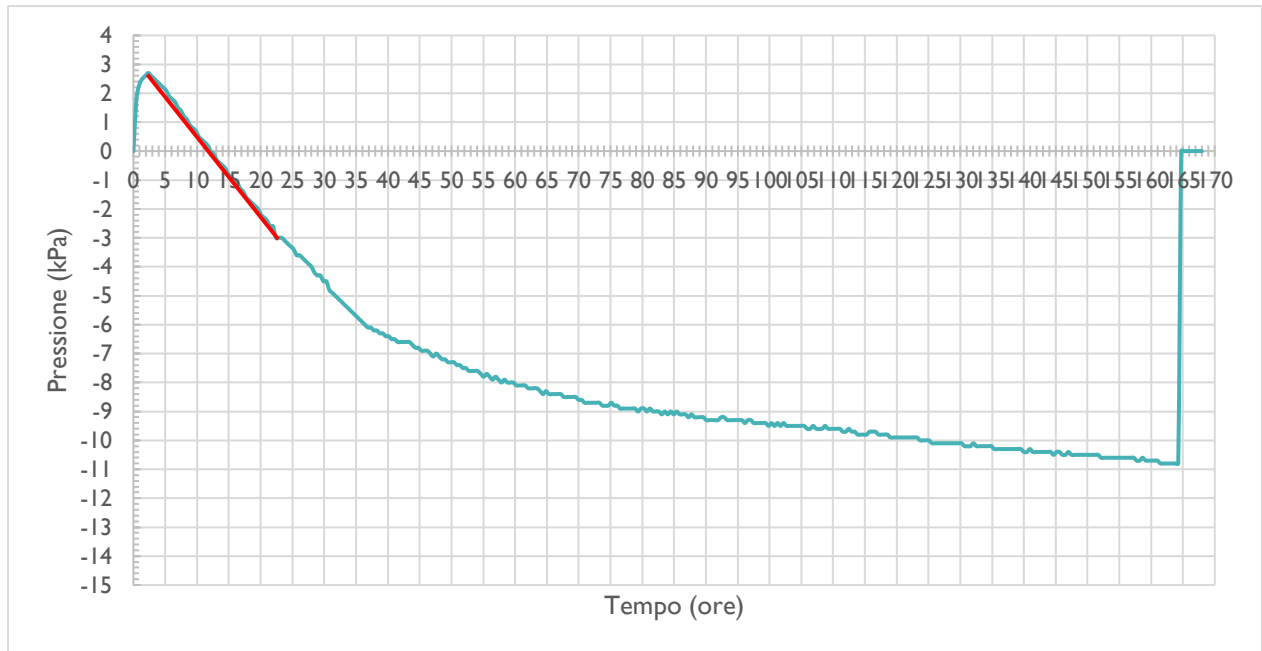


Figura 45: Grafico OUR test digestato usato come bianco

Se, successivamente, si va anche a considerare il grafico dell'OUR test condotto sul digestato recuperato dal reattore in cui si è testato il comportamento del PLA durante i 30 giorni di digestione anaerobica sempre considerando 1 grammo di sostanza organica, è possibile notare come esso sia molto simile al precedente come comportamento della curva. Entrambi, infatti, sono caratterizzati da un andamento pressoché identico sia nella prima fase di lag che nel tratto pendente dovuto alla caduta di pressione [fig. 46]. Alla similarità grafica segue anche una similarità dal punto di vista del valore numerico dell'OUR che, in questo caso, è leggermente inferiore, misurando $83.6 \text{ mmol O}_2 \text{ KgVS}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

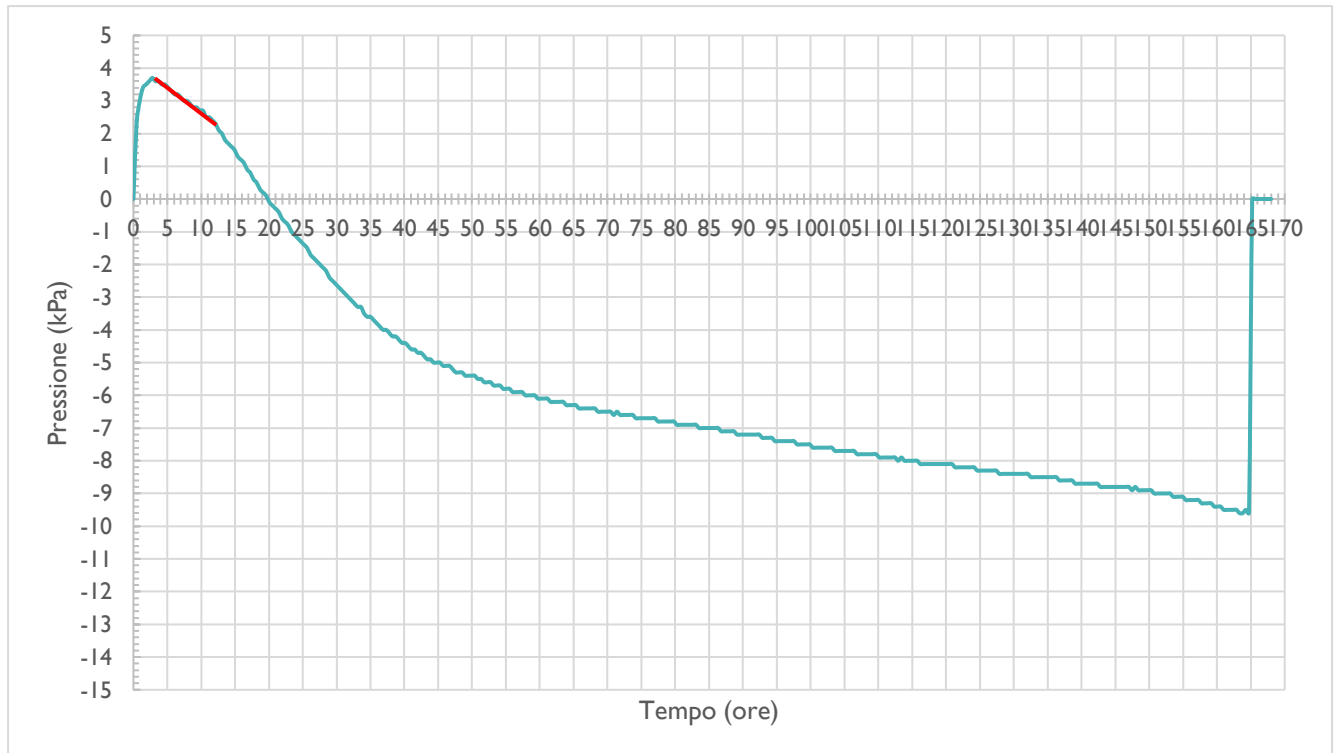


Figura 46: Grafico OUR test digestato con PLA

In ultimo, si va a considerare l'OUR test eseguito sul digestato in uscita dal reattore contenente i frammenti di *shopper* realizzate in bioplastica derivante da amido. Anche in questo caso, osservando il grafico [fig. 47], si nota come l'andamento e la pendenza della caduta di pressione sia praticamente identica a quella osservata nel grafico riferito al digestato contenente il PLA, con l'unica differenza, in questo caso, di avere una fase *lag* iniziale leggermente più lunga. Per quanto riguarda il valore numerico dell'OUR, sempre andando a considerare il tratto in rosso del grafico di figura 44, si trova che esso vale $92.4 \text{ mmol O}_2 \text{ KgVS}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Chiaramente è un valore diverso dai due precedenti, ma considerando le caratteristiche specifiche dell'OUR, è possibile dire che è un risultato assolutamente confrontabile agli altri.

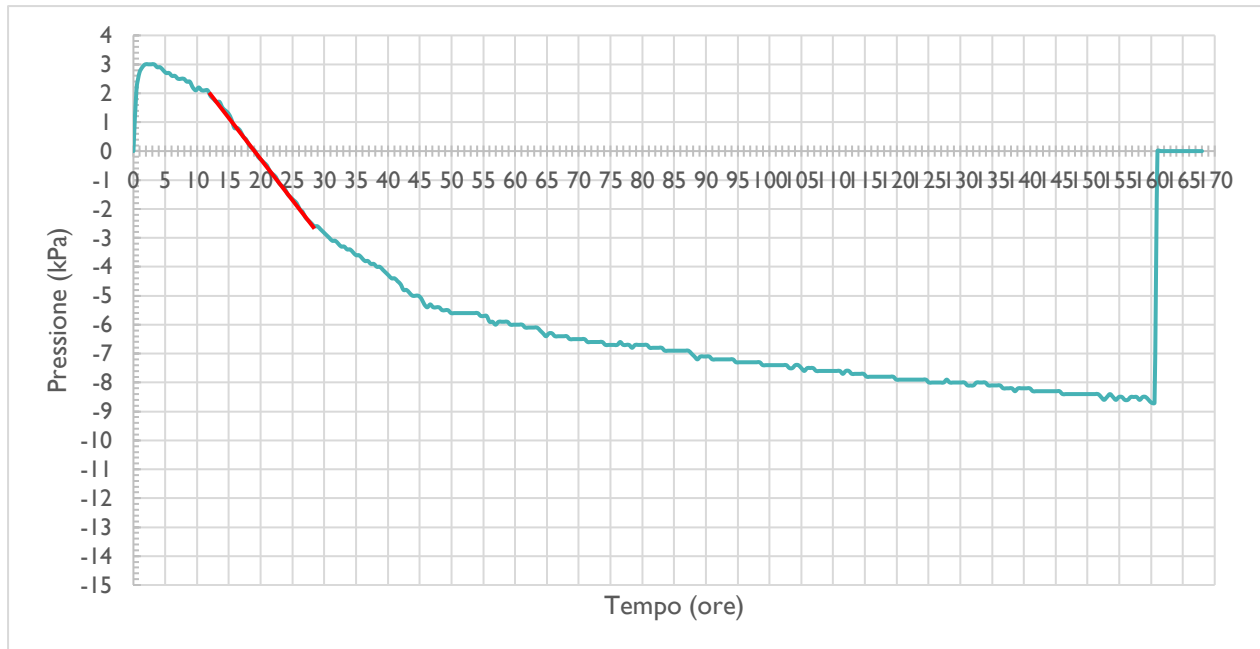


Figura 47: Grafico OUR digerato con bioplastica a base di amido

Da quello che è stato ricavato eseguendo questo test, quindi, la cosa emblematica che si evince è che le bioplastiche oggetto di questo studio, trattate con un processo di digestione anaerobica, non hanno un'influenza negativa sulla stabilità del digerato. È giusto sottolineare anche il fatto che un trattamento anaerobico di questo tipo è in grado di agire positivamente sulla stabilizzazione della matrice in ingresso, fornendo come *output* un digerato in cui viene ridotta di molto l'attività microbica.

Tale risultato è estremamente importante perché una delle principali critiche mosse contro il crescente sviluppo e impiego di questi materiali, soprattutto in Italia, è quella che esse, se presenti in compost che vengono usati per l'agricoltura, possano andare ad impattare negativamente sui raccolti. Con la premessa che il digerato uscente da un impianto di FORSU non viene ad oggi ancora utilizzato per produrre un compost che successivamente verrà riutilizzato in agricoltura, i risultati ottenuti in questo studio, comunque, dimostrano che, se in futuro il loro uso verrà destinato a ciò, non ci sono particolari pericoli per la qualità dei terreni dove sarà utilizzato.

4 CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti dal test BMP condotto in questo lavoro di tesi è possibile, quindi, trarre le seguenti conclusioni:

- per un efficiente trattamento del PLA in digestione anaerobica sono necessarie le alte temperature. Lavorando ad una temperatura di 55°C le rese di degradazione sono elevate, arrivando fino ad una percentuale media del 68.3% di materiale disintegrato, anche utilizzando un tempo di residenza di 30 giorni. Questo materiale, quindi, si adatta bene ad un trattamento in assenza di ossigeno e, visti anche i pochi e piccoli frammenti ritrovati dopo la setacciatura, non causa nessun tipo di problema ad un impianto di trattamento della frazione organica dei rifiuti solidi urbani.
- I risultati ottenuti dalle prove effettuate sugli *shopper* con e senza pretrattamento fanno registrare una percentuale di degradazione rispettivamente del 27.5% e 22.7%, evidenziando sia l'inadeguatezza del trattamento anaerobico per questo materiale, sia il leggero miglioramento garantito dal pretrattamento effettuato su di esso.
- I sacchi appositi per la raccolta differenziata fanno registrare una perdita di materiale percentuale del 16,7%, ovvero il dato più basso tra quelli ottenuti.
- Il PHA è l'unico biopolimero che è stato in grado di raggiungere (e superare, in questo caso) la soglia del 90% di degradazione.

Un'ultima importante evidenza che questo lavoro di tesi ci lascia, la si può ricavare dal test condotto sui liquami uscenti dai reattori dopo i 30 giorni di prova per determinarne il tasso di assorbimento di ossigeno. Come visto, infatti, i risultati riferiti all'OUR del digestato utilizzato come bianco e di quelli contenenti PLA e biopolimeri a base di amido sono molto simili: 88.9 mmol O₂ KgVS⁻¹ h⁻¹ per il digestato utilizzato come bianco, 83.64 mmol O₂ KgVS⁻¹ h⁻¹ per quello in uscita dal reattore in cui è stato testato il PLA e 92.35 mmol O₂ KgVS⁻¹ h⁻¹ per il digestato in uscita dal reattore contenente gli *shopper* in bioplastica a base di amido. Questi risultati, quindi,

permettono di dire che le bioplastiche testate in questo lavoro non hanno particolari effetti negativi sulla stabilità biologica del digestato di FORSU.

GLOSSARIO

AMPTS® = *Automatic Methane Potential Test System*, sistema automatico per la misurazione potenziale del metano

BMP = *Biochemical Methane Potential*, analisi della produzione potenziale di metano

CHP = *Combinated Heat and Power*, sistema di cogenerazione di energia meccanica e calore

CSTR = *continuously stirred tank reactor*, reattore a miscelazione continua

Foaming = fenomeno di schiumeggiamento della biomassa

FORSU = *frazione organica dei rifiuti solidi urbani*

GPR = *gas production rate*, velocità di produzione del gas ($\text{m}^3_{\text{biogas}} / \text{m}^3_{\text{reattore}} \times \text{giorno}$)

HRT = *hydraulic retention time*, tempo di ritenzione idraulico (giorni)

OHPA = *obligate hydrogen producing acetogens*, batteri produttori obbligati di metano

OLR = *organic loading rate*, carico organico volumetrico ($\text{Kg}_{\text{substrato alimentato}} / \text{m}^3_{\text{reattore}} \text{giorno}$)

OUR = tasso di consumo dell'ossigeno ($\text{mmol O}_2 \text{KgVS}^{-1} \text{h}^{-1}$)

ROP = *Ring - opening polymerization*, polimerizzazione ad anello

SGP = *specific gas production*, produzione specifica di gas ($\text{m}^3_{\text{biogas}} / \text{m}^3_{\text{reattore}} \text{giorno}$)

SS = sostanza secca (in %)

TKN = *Total Kjeldahl Nitrogen*, metodo di determinazione dell'azoto totale secondo Kjeldahl (% N / SS)

TOC = *Total Organic Carbon*, carbonio organico totale (mg / C x l)

VFA = *volatile fatty acids*, acidi grassi volatili (mg_{CO₂} / l)

VS = solidi volatili (in %)

BIBLIOGRAFIA

Abraham A., Park H., Choi O., Sang B. - *"Anaerobic co-digestion of bioplastics as a sustainable mode of waste management with improved energy production - A review"*, *Bioresource technology* (2021) 322 124537.

"Altro che compost!", https://www.greenpeace.org/static/planet4-italy-stateless/2022/05/fdbd3b75-bioplastica_mediabriefing_.pdf (2022).

Apples L., Baeyens J., Degrève J., Dewill R., - *"Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge"*, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), 755 - 781.

Azzurro P. - *"Dalla riduzione del monouso in plastica alla riduzione del monouso: indicazioni per il recepimento della direttiva SUP in Italia"*, <https://www.greenpeace.org/static/planet4-italy-stateless/2021/04/c9c8f418-direttiva-sup-greenpeace.pdf> (2021)

Bandini F., Frache A., Ferrarini A., Taskin E., Cocconcelli P.S., Puglisi E. - *"Fate of biodegradable polymers under industrial conditions for anaerobic digestion and aerobic composting of food waste"*, *Journal of Polymers and the Environment* (2020) 28:2539-2550.

Banerjee S., Prasad N., Selvaraju S. - *"Reactor design for biogas production - a short review"*, *Journal of Energy and Power Technology* (2022); 4 (1): 004;

Battista F., Frison N., Bolzonella D. - *"Can bioplastics be treated in conventional anaerobic digesters for food waste treatment?"*, *Environmental Technology & Innovation* 22 (2021) 101393.

Bernat K., Kulikowska D., Wojnowska-Baryła I., Zaborowska M., Pasieczna-Patkowska S. - *"Thermophilic and mesophilic biogas production from PLA-based materials: possibilities and limitations"*, *Waste Management* 119 (2021) 295- 305.

Calabrò P.S., Folino A., Fazzino F., Komilis D. - "Preliminary evaluation of the anaerobic biodegradability of three biobased materials used for the production of disposable plastics", *Journal of Hazardous Materials*, *Journal of Hazardous Materials* 390 (2020) 121653.

Cazaudehore G., Monlau F., Gassie C., Lallement A., Guyoneaud R. - "*Methane production and active microbial communities during anaerobic digestion of three commercial biodegradable coffee capsules under mesophilic and thermophilic conditions*", *Science of the total environment* 784 (2021) 146972.

Cecchi F., Battistoni P., Pavan P., Bolzonella D., Innocenti L. - "*Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue*", APAT, 2005, Manuali e linee guida 13.

Cucina M., De Nisi P., Trombino L., Tambone F., Adani F. - "*Degradation of bioplastics in organic waste by mesophilic anaerobic digestion, composting and soil incubation*", *Waste Management* 134 (2021) 67-77.

Cucina M., Soggia G., De Nisi P., Giordano A., Adani F. - "*Assessing the anaerobic degradability and the potential recovery of biomethane from different biodegradable bioplastics in a full-scale approach*" - *Bioresource Technology* 354 (2022) 127224.

Cucina M., De Nisi P., Tambone F., Adani F., - "*The role of waste management in reducing bioplastics' leakage into environment: a Review*", *Bioresource Technology* 337 (2021) 125459.

Dolci G., Catenacci A., Malpei F., Grosso M. - "*Effect of paper versus bioplastic bags on food waste collection and processing*", *Waste and Biomass Valorization* (2021) 12:6293-6307.

Dolci G., Venturelli V., Catenacci A., Ciapponi R., Malpei F., Turri S.E.R., Grosso M. - *"Evaluation of the anaerobic degradation of food waste collection bags made of paper or bioplastic"*, Journal of Environmental Management 305 (2022) 114331.

Folino F., Karageorgiou A., Calabrò P.S., Komilis D. - *"Biodegradation of wasted bioplastics in natural and industrial environments: a review"* - Sustainability 2020, 12, 6030.

Hedge S., Dell E., Lewis C., Trabold T.A., Diaz C.A. - *"Anaerobic Biodegradation of Bioplastic Packaging Materials"*, 21st IAPRI World Conference on Packaging, 2018, ISBN: 978-1-60595-046-4.

Kakadellis, S., Lee, P.-H., Harris, Z.M. - *"Two birds with one stone: bioplastics and foodwaste anaerobic co-digestion"*, Environments, 2022, 9, 9.

Mario A. Rosato - *"Manuale per il gestore dell'impianto di biogas - tecniche di laboratorio per monitorare il processo biologico in modo semplice ed efficace. Tecniche di laboratorio per monitorare il processo biologico in modo semplice ed efficace"*, Editoriale Delfino, Milano, Prima edizione, 2015.

Metcalf & Eddy - *"Wastewater engineering, treatment and reuse"*, McGraw - Hill, Quarta edizione, 2006.

Nachod, B., Keller, E., Hassanein, A., Lansing, S. - *"Assessment of petroleum-based plastic and bioplastics degradation using anaerobic digestion"*, Sustainability, 2021, 13, 13295.

Narancic T., Verstichel S., Reddy Chaganti S., Morales-Gamez L., Kenny S.T., De Wilde B., Babu Padamati R., O'Connor K.E. - *"Biodegradable plastic blends create new possibilities for end-of-life management of plastics but they are not a panacea for plastic pollution"*, Environmental Science & Technology, 2018, 52 (18), 10441-10452.

UNI EN 13432 - *"Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation"*, 2002.

UNI EN ISO 15985 - "Plastics - Determination of the ultimate biodegradation under high solids anaerobic - digestion conditions - Method by analysis of the released biogas", 2018.

UNI EN 16087-1 - "Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)", 2020.

Vardar S., Demirel B., Onay T.T. - "Degradability of bioplastics in anaerobic digestion systems and their effects on biogas production: a review", Environmental Science Biotechnology (2022), 21:205-223

Yagi H., Ninomiya F., Funabashi M., Kunioka M. - "Anaerobic biodegradation test of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge", International Journal of Molecular Sciences, 2009, 10, 3824-3835

Yagi H., Ninomiya F., Funabashi M., Kunioka M. - "Mesophilic anaerobic biodegradation test and analysis of eubacteria and archaea involved in anaerobic biodegradation of four specified biodegradable polyesters.", Polymer Degradation and Stability 110 (2014), 278-283

SITOGRAFIA

<https://biorepack.org/il-consorzio/riciclo-61-per-cento.kl>

<https://www.compost.it/wp-content/uploads/2020/11/Sinisgalli-Determinazione-dellOxygen-Uptake-Rate-su-compost-e-digestati.pdf>

<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>

<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/feedstock/>

<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>

<https://www.european-bioplastics.org/market/market-drivers/>

<https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/>

<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/waste-management/>

<https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>

<https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=28053>

<https://www.xpolymers.it/>

