



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale

Biotecnologie per l'ambiente e lo
sviluppo sostenibile

Tesi di Laurea

Pretrattamento di reflui attraverso cavitazione
ultrasonica: effetti e rese in digestione anaerobica

Relatrice

Prof.ssa Cristina Cavinato

Correlatore

Dott. Marco Biasiolo

Laureando

Carlo Giotto

805610

Anno accademico

2023/2024

Sommario

Elenco degli acronimi	iii
Abstract	iv
1. Introduzione	4
1.1. Contesto europeo.....	4
1.2. La Digestione Anaerobica	6
1.2.1. Le fasi della digestione anaerobica.....	8
1.2.2. Il Biogas dalla Digestione Anaerobica: vantaggi e svantaggi	10
1.3. I substrati organici oggetto di studio: fango di supero e pollina	13
1.4. La Cavitazione	15
1.4.1. Descrizione del fenomeno	15
1.4.2. Tipologie di cavitazione	17
1.4.3. Utilizzo della cavitazione nel pretrattamento delle matrici organiche	18
1.4.4. Trasduttori	19
1.4.5. Parametri di influenza della Cavitazione	19
2. Stato dell'Arte.....	21
3. Scopo della Tesi	24
4. Materiali e Metodi.....	25
4.1. Caratterizzazione dei substrati e dell'inoculo utilizzati	25
4.2. Processi di cavitazione.....	25
4.2.1. Grado di disintegrazione e tasso di solubilizzazione	27
4.3. Test del potenziale di biometanazione (<i>Biological Methane Potential, BMP</i>)	28
4.4. Metodi analitici.....	31
5. Risultati e Discussione	33
5.1. Test di Cavitazione.....	33
5.2. Test del potenziale di biometanazione.....	37
6. Conclusioni	42
7. Bibliografia.....	44
8. Sitografia.....	51

Elenco degli acronimi

AD: digestione anaerobica (*anaerobic digestion*)
BMP: potenziale di biometanazione (*biological methane potential*)
CHP: Combined Heat and Power
COD: richiesta chimica di ossigeno (*chemical oxygen demand*)
DD: grado di disintegrazione (*disintegration degree*)
F/M: *food/microrganisms*
HC: cavitazione idrodinamica (*hydrodynamic cavitation*)
HRT: tempo di ritenzione idraulica (*hydraulic retention time*)
pCOD: richiesta chimica di ossigeno nel particolato (*demand oxygen particulate*)
PM: pollina (*poultry manure*)
PTE: Potentially Toxic Element
sCOD: richiesta chimica di ossigeno solubile (*soluble chemical oxygen demand*)
SGP: produzione specifica media di biogas (*specific gas production*)
SMP: produzione specifica media di metano (*specific methane production*)
SS: fango (*sewage sludge*)
tCOD: richiesta chimica di ossigeno totale (*total chemical oxygen demand*)
TQ: tal quale
TS: solidi totali (*total solids*)
TVS: solidi volatile totali (*total volatile solids* o VS)
VFA: acido grasso volatile (*volatile fatty acid*)
UC: cavitazione ultrasonica (*ultrasonic cavitation*)
WAS: fanghi attivi (*Waste Activated Sludge*)

Abstract

La digestione anaerobica è un processo biologico che viene comunemente utilizzato per valorizzare gli scarti organici, consentendo una trasformazione diretta dei rifiuti in energia (biogas). A seconda dei rifiuti utilizzati come substrato e della loro degradabilità, le cinetiche e le rese del processo possono variare consistentemente, influenzandone la sostenibilità economica. Pretrattare meccanicamente o chimicamente i substrati organici alimentati può potenziarne la degradabilità, migliorando e accelerando la produzione di biogas. In questo studio, è stato testato l'utilizzo della ultrasonicazione come metodo di pretrattamento di fanghi civili e di reflui zootecnici (Fango e Pollina), con il fine di aumentarne la biodegradabilità e intensificare la fase di idrolisi del processo, migliorando così le rese in termini di produzione di biogas. Il lavoro è stato diviso in due fasi principali: (I) la definizione dell'efficacia del pretrattamento nel solubilizzare la sostanza organica contenuta nel substrato, tramite la determinazione del grado di disintegrazione, e (II) la definizione della biodegradabilità dei substrati pretrattati, tramite test BMP (*Biological Methane Potential*). Le prove hanno evidenziato un incremento del grado di disintegrazione della sostanza organica presente nei substrati testati (tra il 4,5 % e il 28,5 %, a seconda dei parametri di processo) e un miglioramento nelle rese fino a un 23,1 % di incremento nella produzione specifica di metano.

1. Introduzione

1.1. Contesto europeo

In tutto il mondo, il veloce sviluppo dell'urbanizzazione della società moderna e il continuo miglioramento del benessere globale hanno portato negli anni ad un costante incremento demografico, ad un progresso tecnologico, e ad un miglioramento delle condizioni economiche e sociali della popolazione. Si prevede addirittura che nel 2050 la popolazione mondiale raggiungerà un valore di 9,6 miliardi (Chatterjee & Mazumder, 2019). Inoltre, si ipotizza che un tale aumento demografico sarà accompagnato da cambiamenti significativi nei modelli di consumo, portando ad un incremento della produzione giornaliera dei rifiuti solidi urbani fino a 6,1 milioni di tonnellate entro il 2050 (Al-Ghouti et al. 2021); altri autori (Kaza et al., 2018) stimano che si raggiungeranno le 3,4 miliardi di tonnellate. Tutto questo ha portato all'aumento della domanda globale di energia, allo sfruttamento intensivo dei combustibili fossili (carbone, petrolio, gas naturale) e, di conseguenza, al loro rapido esaurimento, portando ad un inasprimento dei cambiamenti climatici su scala globale.

Tali fattori hanno destato preoccupazioni in tutto il mondo, facendo crescere l'attenzione sugli impatti a livello internazionale, portando molti Paesi ad attuare strategie politiche per limitare l'uso dei combustibili fossili e per migliorare gli approcci gestionali e di smaltimento dei rifiuti, compresi i fanghi di depurazione (SS – *Sewage Sludge*). Questo ha così indirizzato la società verso un'economia circolare che sfrutti i rifiuti come potenziali risorse da cui poter ricavarne sostanze chimiche, nutrienti e combustibili utili all'umanità.

La necessità di questa inversione di rotta da un'economia lineare verso una circolare era già stata anticipata nel 1989 da alcuni autori che affermavano che i rifiuti di un processo industriale possono servire come materie prime per un altro, riducendo così l'impatto dell'industria sull'ambiente (Frosch & Gallopoulos, 1989). Nonostante questo, fin dalla prima rivoluzione industriale è stato adottato un modello economico lineare in cui il prodotto diventava rifiuto in seguito al suo utilizzo.

L'economia lineare (Figura 1) è un modello descritto da tre fasi: *Take* (utilizzo delle risorse), *Make* (produzione di profitto e beni), *Dispose* (smaltimento del prodotto inutilizzabile). Questo modello è fondato sullo sfruttamento intensivo delle risorse naturali, in quanto vi era la convinzione che fossero illimitate. Già nel 2017 Sariatli ipotizzava che questo tipo di visione, a causa dell'aumento demografico mondiale e della crescita delle diverse aree industriali e sviluppate, potesse portare ad una riduzione dell'offerta dei materiali e di conseguenza a difficoltà economiche, conflitti e sofferenza per l'umanità.

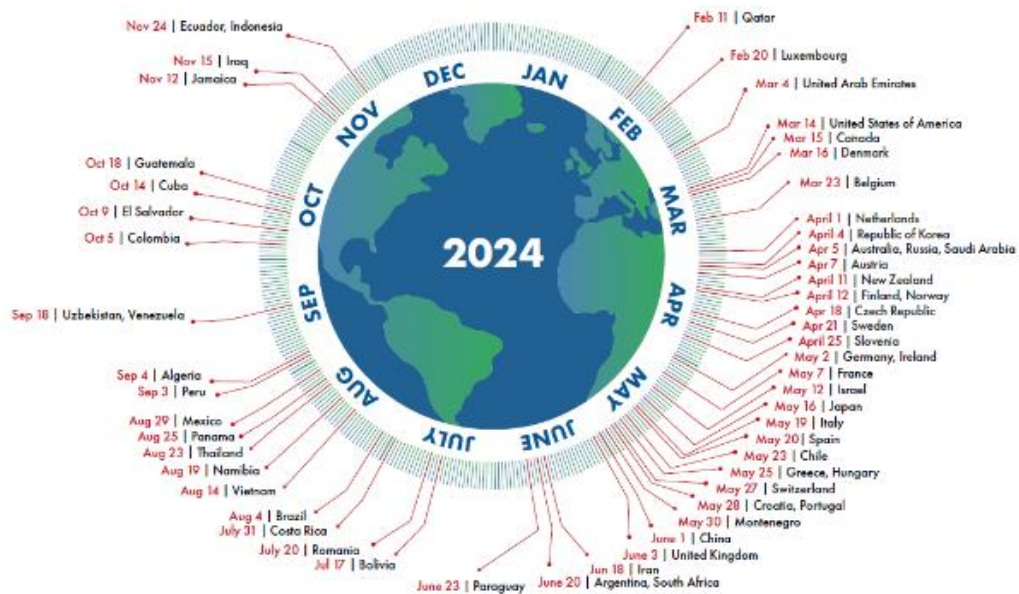


Figura 1: Fasi dell'economia lineare e circolare (fonte: Sostenibilità Ambientale – Economia circolare: riprogettare il futuro dei rifiuti – Team Ciclia, 2020)

Un'iniziativa collegata al tema del consumo delle risorse è l'*Earth Overshoot Day*, data in cui l'umanità esaurisce le risorse che la Terra può fornire nell'arco di un anno ed è costretta ad attingere alle risorse locali, accumulando anidride carbonica e nel 2024, per l'Italia, questa data è caduta intorno al 19 Maggio (Figura 2).

Country Overshoot Days 2024

When would Earth Overshoot Day land if the world's population lived like...



For a full list of countries, visit overshootday.org/country-overshoot-days.
 Source: National Footprint and Biocapacity Accounts, 2023 Edition data.footprintnetwork.org
 Global Footprint Network
 Advancing the Science of Sustainability

Figura 2: Giorni in cui ogni Paese del Mondo raggiungerà l'Earth Overshoot Day nel 2024 (fonte: <https://overshoot.footprintnetwork.org/newsroom/country-overshoot-days/country-overshoot-days-2024/>)

L'economia circolare (Figura 1) è invece un modello di tipo riparativo e rigenerativo, descritto da tre diverse fasi (*Make, Use, Recycle*), che considera tutti i prodotti, i componenti e i materiali come una risorsa da sfruttare, per ridurre al minimo il suo spreco, la produzione di scarti, massimizzando la sua durata, affidabilità e valore; è inoltre influenzato da fattori ambientali, politici ed economici. Tutti i Paesi del Mondo stanno progressivamente indirizzando la loro prospettiva futura verso quest'ultima strategia. Questa inversione di rotta sta avvenendo nell'ottica futura per salvaguardare l'ecosistema e per diminuire la dipendenza dalle risorse limitate, tramite l'applicazione di metodiche adeguate di gestione e di smaltimento dei rifiuti, recuperando risorse dai flussi di rifiuti e incoraggiando così uno sviluppo economico con minor impatto ambientale. Si parla anche di economia "bio-based", definita come un approccio gestionale volto alla promozione del riutilizzo e alla valorizzazione dei rifiuti e dei residui organici. Sariatli (2017) definisce le economie di tipo bio-based come "sviluppi tecnologici che portano ad una significativa sostituzione dei combustibili fossili con la biomassa nella produzione di prodotti farmaceutici, chimici, materiali, carburanti per il trasporto, elettricità e calore". La Commissione Europea considera questa strategia molto importante per rendere l'Europa più pulita e competitiva, ma anche per mantenere il consumo delle risorse entro i limiti del pianeta, per raggiungere l'obiettivo di neutralità climatica entro il 2050, e per arrestare la perdita di biodiversità. Per accelerare la transizione verso questo modello, la Commissione Europea ha adottato un piano d'azione già nel marzo del 2020, che prevedeva 30 punti d'azione per diversi settori incentrati su

tematiche come la progettazione di prodotti sostenibili, la circolarità dei processi produttivi, ecc. (European Commission, 2020).

1.2. La Digestione Anaerobica

La digestione anaerobica (AD) è un complesso processo di degradazione biologica della sostanza organica che avviene in condizione di anaerobiosi, cioè in assenza sia dell'ossigeno molecolare (O_2) che di quello legato ad altri elementi, come ad esempio ai nitriti ed ai nitrati (NO_2^- , NO_3^-). Questo processo porta alla formazione di un effluente gassoso denominato biogas, composto da circa il 65% da metano (CH_4) e il 35% da anidride carbonica (CO_2), e un effluente liquido denominato digestato (Cecchi et al., 2005, Zabranska & Pokorna, 2018). La digestione anaerobica si articola in quattro fasi biochimiche distinte: idrolisi, acidogenesi e acetogenesi (fase fermentativa), e metanogenesi (Figura 3). Ognuna di queste fasi di processo è catalizzata da diverse popolazioni microbiche che interagiscono in una relazione simbiotica ed è caratterizzata da cinetiche di processo legate alla natura dei substrati utilizzati e ai diversi parametri chimico fisici applicati al processo (es. pH, temperatura, HRT, ecc) (Weiland, 2010).

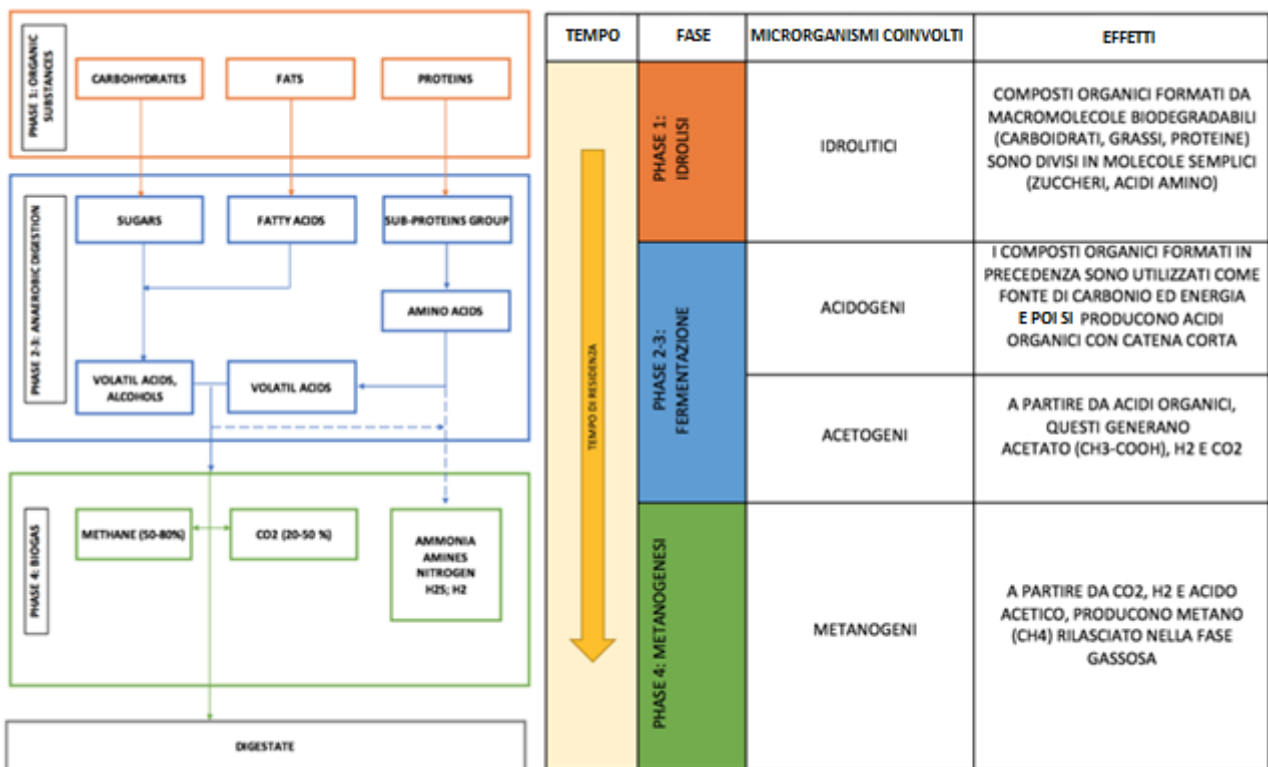


Figura 3: Schema delle fasi del processo digestione anaerobica (a sinistra) e tabella riassuntiva (modificata) delle comunità microbiche (fonte: Close-up Engineering: daily energy magazine – Digestione anaerobica: il regno dei batteri che diventa biogas – Riccardo Melone (27/04/2020) <https://energycue.it/digestione-anaerobica-regno-batteri-diventa-biogas/18213/>)

L'equilibrio fra queste quattro fasi rappresenta un fattore importante per determinare l'efficienza dell'intero processo, ed è influenzato da diversi parametri come la temperatura (Ahring et al., 2001, Conrad & Wetter, 1990), il pH (Ju et al., 2008), l'alcalinità e la concentrazione e la biodisponibilità dei substrati micro-macronutrienti (Demirel & Scherer, 2008).

In base all'intervallo termico ottimale di crescita, le comunità microbiche coinvolte nell'attività biologica anaerobica possono essere classificate in psicofili (<20°C), mesofili (20-40°C) e termofili (45-70°C). L'influenza della temperatura sulla cinetica biologica è ben rappresentata nella Figura 4.

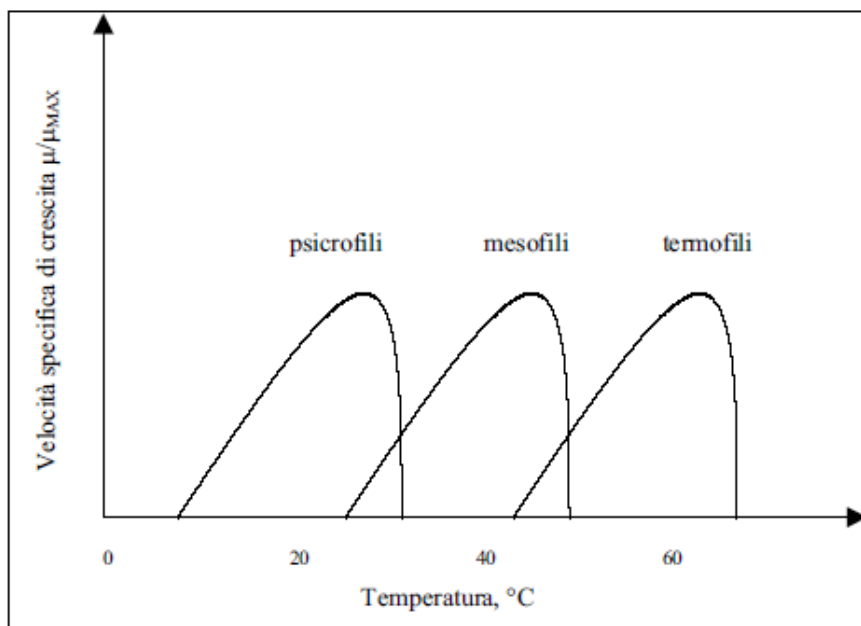


Figura 4: Intervalli di influenza della temperatura sulle cinetiche delle comunità microbiche (Cecchi et al., 2005)

Mantenere questo parametro entro gli intervalli della Figura 4 è fondamentale per assicurare il corretto funzionamento del processo di digestione anaerobica e deve essere fatto tenendo in considerazione sia le caratteristiche del substrato iniziale che il resoconto energetico fra l'energia in ingresso necessaria e quella in uscita derivante dalla produzione del biogas (Cavinato et al., 2011). Di conseguenza, per garantire la stabilità del processo, è fondamentale che la temperatura si mantenga su valori costanti, dato che una variazione anche di pochi gradi (2-3°C) può incidere sulle rese generali, in particolar modo in prossimità dei limiti del regime termico in cui si opera. Come si può osservare dalla Figura 4, ogni incremento di 10°C porta al raddoppio del valore della velocità di reazione fino a raggiungere un valore limite.

Il pH è un importante parametro che può influenzare il processo di reazione e fornisce informazioni sulla stabilità di questo. Ad esempio, per valori compresi fra 6,5 e 8 si hanno condizioni stabili (Cavinato et al., 2011) che possono favorire un'ambiente ottimale per la formazione dei microrganismi. Fuori da questo intervallo si possono avere effetti negativi sull'attività dei microrganismi (in particolari nella fase metanogenica). L'alcalinità è un parametro determinato dalla presenza di carbonati e idrossidi, che effettuano un'azione tamponante sul sistema per mantenere il pH a valori stabili. Il suo valore è determinabile attraverso la differenza fra il valore di alcalinità parziale (a pH 6) e totale (a pH 4) e fornisce una prima stima della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) presenti nel mezzo in soluzione (Cecchi et al., 2005).

In base al tipo di substrato, ai prodotti e al metabolismo dei microrganismi, le comunità microbiche si possono differenziare in diverse tipologie: batteri idrolitici, acetogeni, acidogeni ed archeobatteri metanogeni (idrogenotrofi e acetoclastici). È necessario che esista un equilibrio preciso tra le diverse comunità microbiche coinvolte, al fine di garantire il corretto svolgimento del processo, nonostante alcune comunità siano coinvolte solo in certe fasi della digestione anaerobica. L'associazione sintrofica è tale da bloccare l'intero

processo se viene interrotto anche solo uno dei passaggi, proprio per il fatto che i cataboliti di ciascun stadio costituiscono i metaboliti dello stadio successivo (Cecchi et al., 2005).

Lo sviluppo tecnologico e conoscitivo della digestione anaerobica ha permesso di indirizzarsi verso processi industriali per la produzione di biogas, partendo dai processi di stabilizzazione della sostanza organica che venivano utilizzati negli ambienti naturali (Cecchi et al., 2005). Grazie all'industrializzazione biotecnologica è stato possibile realizzare dei bioreattori che possono lavorare in condizioni ottimali di crescita batterica e di utilizzo dei substrati alimentati, tali da ottenere un'elevata resa di produzione di biogas. I substrati alimentati possono essere di varia natura: fanghi di supero degli impianti di trattamento delle acque reflue, biomasse di natura agricola, residui organici industriali e frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU). Per questo motivo, il processo di digestione anaerobica può essere considerato un punto cardine in favore della transizione ad un'economia circolare, traguardo primario del *Green Deal* europeo (Commissione Europea, 2019).

1.2.1. Le fasi della digestione anaerobica

La digestione anaerobica è un processo che si sviluppa in quattro fasi distinte ma connesse fra di loro, in un meccanismo in cui le comunità microbiche sfruttano volta per volta i prodotti di scarto delle fasi precedenti, degradando i composti organici complessi alimentati in forme più semplici.

Idrolisi:

È il primo passaggio della digestione anaerobica, rappresenta la fase più veloce del processo e consiste nella degradazione di materiale organico complesso (proteine, grassi e carboidrati) che viene scomposto in unità monomeriche più semplici come amminoacidi, zuccheri semplici, acidi grassi e alcoli per renderlo più idoneo al successivo processo di fermentazione. Gli unici substrati che si differenziano sono i residui di biomasse lignocellulosiche per cui la fase di idrolisi è la fase più lenta e a volte è necessario utilizzare enzimi più specifici. L'idrolisi si verifica attraverso due vie: i microrganismi possono interagire col materiale organico sospeso e andarlo a degradare (Vavilin et al., 1996), oppure possono produrre degli enzimi extracellulari (cellulasi, amilasi, proteasi e lipasi) per catalizzare le reazioni della fase di idrolisi delle molecole organiche di partenza (Zeeman & Sanders, 2001). La cinetica di reazione di questa fase segue un modello di primo ordine, ed è connessa alla concentrazione di substrato presente nel reattore. In presenza di matrici di partenza più complesse, caratteristiche come il grado di complessità delle catene polimeriche del substrato e le sue dimensioni granulometriche hanno una certa influenza sulla cinetica di reazione (Hobson & Wheatley, 1994).

Acidogenesi e Acetogenesi:

Queste due fasi sono caratterizzate da un serie di reazioni di fermentazione e di ossidazione anaerobica (o β -ossidazione) sperimentalmente non distinguibili perché sono meccanismi governati da una comunità varia di microrganismi, in cui il materiale organico idrolizzato viene ossidato anaerobicamente dai batteri fermentativi.

Nella fase precedente vengono prodotti dei monomeri e oligomeri a partire dalle macromolecole iniziali, consentendo il trasporto del substrato all'interno delle cellule dei microrganismi acidogeni, i quali fermentano i composti di dimensioni ridotte con una prima trasformazione in piruvato e con una successiva in molecole più semplici come acidi grassi a catena corta, alcoli, aldeidi, CO_2 , H_2 e NH_3 ; può essere prodotto anche solfuro di idrogeno H_2S se presente zolfo nel substrato.

Il processo di acidificazione è governato da una comunità microbica molto diversificata, per la maggioranza anaerobici, per i quali la presenza di sostanze ossidanti come l'ossigeno o il nitrato è tossica. È comunque presente una piccola percentuale di microrganismi aerobi facoltativi, in grado di metabolizzare l'ossigeno e rimuoverlo dal liquido di processo, così da evitare che la sua presenza possa inibire l'attività dei microrganismi anaerobici (Krishna & Kalamdhad, 2014). Risulta quindi importante tenere sotto controllo i prodotti intermedi, perché un'elevata concentrazione di acidi può causare l'abbassamento del pH ed inibire di conseguenza tutte le popolazioni microbiche nelle fasi della digestione.

La fase acetogenica rappresenta la fase finale fermentativa in cui i microrganismi acetogeni convertono le sostanze risultanti dalle prime fasi del processo di digestione in prodotti intermedi a basso peso molecolare come l'acido acetico (CH_3COOH), l'acido formico (CH_2O_2), H_2 e CO_2 . Sono presenti anche gli OHPA (*Obligate Hydrogen Producing Acetogens*) che invece producono H_2 e che sono responsabili del suo accumulo all'interno del processo. La degradazione può aver luogo attraverso due diversi meccanismi (Angelidaki et al., 1998), a seconda che si parta da acidi grassi a catena lunga (LCFAs – *Long Chain Fat Acids*), contenenti più di 5 atomi di carbonio, o da acidi grassi a catena corta (VFAs – *Volatile Fatty Acids*), aventi meno di 5 atomi di carbonio.

In base ai composti organici di partenza utilizzati per la produzione di acido acetico, si possono avere due tipi di reazioni: quelle in cui i microrganismi acetogeni, produttori di idrogeno, convertono VFA o alcoli in acido acetico, anidride carbonica e idrogeno molecolare, e quelle in cui i microrganismi omoacetogeni convertono anidride carbonica e idrogeno molecolare in acido acetico (Liu et al., 2011).

Durante la produzione di acido acetico, si può incorrere in problemi di inibizione dovuti ad una eccessiva concentrazione di idrogeno molecolare nel mezzo. Ad ogni modo, se l'attività dei microrganismi metanogeni (idrogenotrofi) riesce a mantenere basse le concentrazioni di H_2 , l'attività di degradazione degli acidi grassi ad acido acetico e H_2 ad opera degli acetogeni viene resa più probabile, nonostante sia energeticamente sfavorita.

Metanogenesi:

La metanogenesi rappresenta la fase finale dell'intero processo di digestione anaerobica ed è influenzata dalla buona riuscita delle prime tre fasi. In questa fase i microrganismi metanogeni convertono i sottoprodotti delle fasi precedenti in metano che, essendo un composto inerte e non reattivo, costituisce il prodotto finale dell'intero processo. Questa fase avviene tramite due principali vie metaboliche: idrogenotrofa e acetoclastica. La via acetoclastica è quella che produce maggiori quantità di metano (circa il 72%) a differenza della via idrogenotrofa (circa il 28%) (Cecchi et al., 2005).

Nella metanogenesi acetoclastica i microrganismi effettuano un processo di disproporzionamento (ossidazione e riduzione allo stesso tempo) metabolizzando l'acido acetico, formando metano e anidride carbonica:



Nella metanogenesi idrogenotrofa il metano viene prodotto tramite l'ossidazione anaerobica dell'idrogeno e la riduzione dell'anidride carbonica:



Questa comunità microbica ha un ruolo fondamentale per la stabilità dell'intero processo di digestione, in quanto consente di mantenere la concentrazione di H_2 a livelli tali da garantire la stabilità della fase di acetogenesi.

La metanogenesi rappresenta una fase importante perché, attraverso la conversione dei composti organici di partenza in metano ed anidride carbonica, si ha una concreta rimozione della sostanza organica presente nella fase liquida. Inoltre, è importante operare in modo tale da favorire l'attività microbica metanogena, caratterizzata da cinetiche inferiori rispetto alle fasi precedenti.

A differenza dei processi aerobici, i processi di tipo anaerobico sono caratterizzati da valori ridotti delle cinetiche di reazione e da una velocità di crescita specifica di un ordine di grandezza inferiore rispetto ai processi in cui è coinvolta la biomassa aerobica (Metcalf & Eddy, 2003). Di conseguenza, si ha una produzione di fanghi di supero molto ridotta, dato che la maggior parte della materia organica metabolizzata viene trasformata in biogas e solo in minor parte in materia cellulare.

La composizione chimica del biogas grezzo prodotto da un impianto di AD è dipendente dalle condizioni del processo stesso. Normalmente è composto prevalentemente da metano (50-75%) e da anidride carbonica (30-50%) e da una piccola quota di azoto N_2 (0-3%), H_2O (~6%), O_2 (0-2%), H_2S (72-7200 ppm), NH_3 (72-144 ppm) e da altre impurità minori (Kapoor et al., 2019, Yentekakis & Goula, 2017).

1.2.2. Il Biogas dalla Digestione Anaerobica: vantaggi e svantaggi

Il processo di trattamento di AD rappresenta una tecnica di conversione biologica consolidata, utile per stabilizzare grandi quantità di rifiuti solidi organici per recuperarne nutrienti nell'ottica di un'economia circolare. Di conseguenza, questo processo offre un'alternativa sostenibile per la produzione di materiali e combustibili rinnovabili, consentendo così di trasformare i rifiuti in fertilizzanti e biogas, che possono essere successivamente convertiti in energia elettrica e biocarburante (Wainaina et al., 2020, Antoniou et al., 2019) per far fronte all'aumento della domanda energetica. Nel 2018 l'ottica futura si è man mano spostata, considerando sempre più gli impianti di produzione di biogas, che sfruttano la AD, come una fabbrica che crea valore aggiunto ai materiali che in precedenza erano considerati rifiuti. Questo cambiamento di rotta per il raggiungimento di un'economia circolare è fondamentale perché consente di garantire sia una sostenibilità ambientale che un possibile ritorno economico per le comunità locali. La Figura 5 mostra lo stretto legame che esiste fra l'economia circolare, la bioeconomia e gli impianti di biogas.

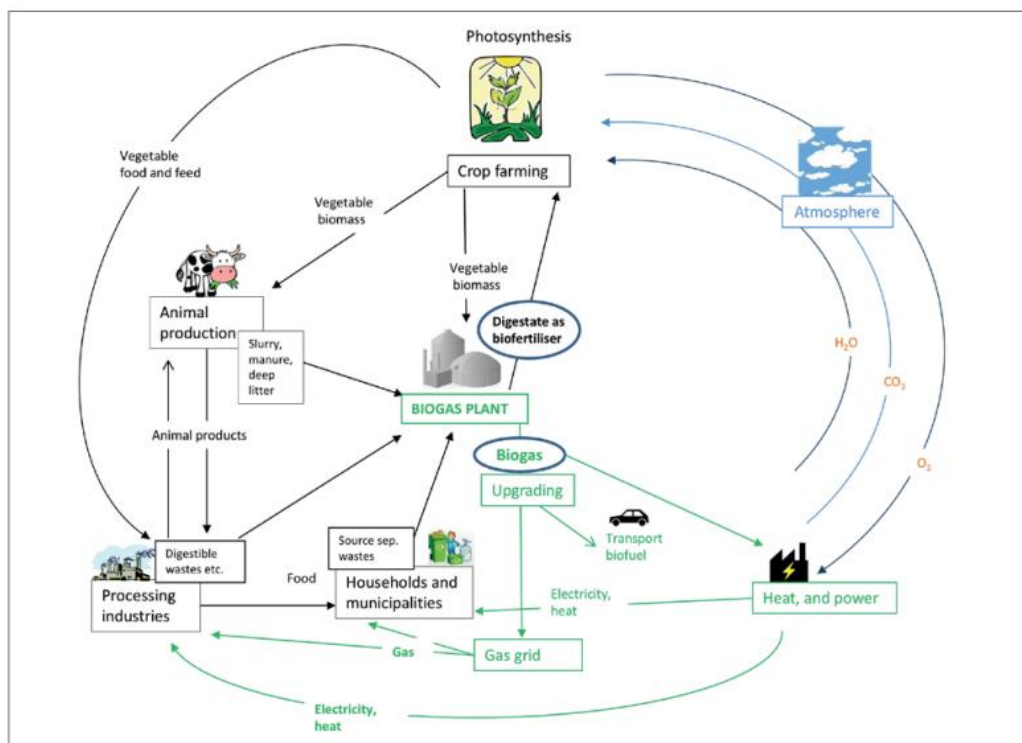


Figura 5: Schema del legame fra economia circolare, bioeconomia e impianti di biogas (Fagerström et al., 2018)

Nel 2022, un report dell'EBA (*European Biogas Association*) ha mostrato che l'Italia, subito dopo la Francia, si colloca al secondo posto tra i Paesi dell'UE con il maggior numero di impianti a biometano (+11 nuovi impianti avviati nel 2020) ed inoltre ha registrato la presenza di ben oltre 20000 centrali a biogas e a biometano in Europa. Ad oggi, l'EBA ha confermato che vi è stata una crescita del 30% di questi impianti in Europa. Inoltre, l'Unione Europea ha previsto che il biometano potrà soddisfare fino al 30-40% del fabbisogno energetico europeo di gas entro il 2050 (EBA, 2021).

La digestione anaerobica (AD) e i sistemi di biogas vengono sfruttati sempre di più, data la costante crescita di interesse per le fonti energetiche rinnovabili. Nonostante l'importanza legata al crescente valore ambientale ed economico, riconosciuti dalla legislazione a livello nazionale e comunitario in merito alla AD e agli impianti a biogas, a livello locale è aperto il dibattito riguardo i pro e i contro legati al loro utilizzo (Ohga! – Biogas, 2022). I vantaggi dell'utilizzo del biogas sono (Idro: Make It Clear, 2023):

- Utilizzo come fonte di energia pulita. Il biogas è una fonte di energia rinnovabile che può essere sfruttata al posto delle fonti di combustibile fossile (petrolio greggio, lignite, carbone fossile, gas naturale) attualmente largamente utilizzate, le cui riserve si stanno esaurendo velocemente. Inoltre, il biogas allo stato grezzo, se successivamente purificato a biometano con processi di *upgrading* (rimozione dell'anidride carbonica ed altre impurità), può essere impiegato come carburante per i veicoli, riducendo in questo modo l'uso di combustibili fossili nell'autotrazione. Questo passaggio sarebbe in grado di portare un contributo alla riduzione delle emissioni in atmosfera dei gas ad effetto serra GHG (*Green House Gas*) legate al trasporto stradale fino al 25% (Olsson & Fallde, 2015);
- Riduzione della dipendenza dalle importazioni di combustibile dall'estero, consentendo di incrementare l'approvvigionamento energetico nazionale. L'Italia, ad esempio, è un grande importatore di energia fossile dai paesi ricchi di fonti fossili (es. Russia, Africa, Medio Oriente) ed è quindi fortemente dipendente da loro;

- Riduzione dei flussi di rifiuti e dei costi di smaltimento, dato che la produzione di biogas permette di convertire i rifiuti in una risorsa preziosa. È stato ipotizzato che il costo della produzione di biogas negli impianti di AD subirà una riduzione di circa il 38% nel 2050 rispetto al 2015 (Van Melle et al., 2018);
- Recupero energetico. L'utilizzo del biogas consente di produrre elettricità e/o calore dai prodotti di scarto. Normalmente, per recuperare energia, viene sfruttato un biogas con un tenore di metano maggiore del 45%, in base a due approcci: caldaia (produce soltanto energia di tipo termico e di solito raggiunge efficienze energetiche pari al 90%) e CHP - *Combined Heat and Power* (produce 50 % di energia di tipo termico e 40 % di tipo elettrico). Grazie all'energia così prodotta, è plausibile che l'autonomia energetica di diverse municipalità possa aumentare e questo aspetto è importante perché la produzione di energia distribuita può sopperire alle situazioni in cui le reti di distribuzione dell'energia centralizzata sono più vulnerabili durante condizioni climatiche particolarmente avverse;
- Utilizzo del biometano come carburante per veicoli. Il biogas allo stato grezzo, se successivamente purificato con processi di *upgrading* (rimozione dell'anidride carbonica ed altre impurità), può essere impiegato come carburante per i veicoli, riducendo in questo modo l'uso di combustibili fossili nell'autotrazione. Questo sarebbe in grado di portare un contributo alla riduzione delle emissioni dei gas serra GHG legate al trasporto stradale fino al 25% (Olsson & Fallde, 2015);
- Utilizzo del digestato come fertilizzante. Un impianto di biogas tramite l'AD, rimuovendo i composti di carbonio facilmente degradabili presenti all'interno delle materie prime come liquami e concimi (Clements et al., 2012), produce energia sotto forma di biogas e anche substrato digerito (digestato). Questo composto consente di ottenere una riduzione delle emissioni di sostanze come l'ammoniaca e i NOx derivanti dallo stoccaggio e dell'utilizzo di letame come fertilizzante (Energistyrelsen, 2016) e, dato che i nutrienti contenuti al suo interno sono principalmente in forma minerale, consente di migliorare l'efficienza di assorbimento dei nutrienti in agricoltura rispetto a quella del letame grezzo e dei liquami (Al Seadi et al., 2018). Inoltre, la distribuzione del digestato direttamente verso i campi e la vendita di quello in eccesso ai coltivatori permettono di ridistribuire in modo significativo i nutrienti nella relativa area agricola, consentendo di eliminare la problematica dell'eccesso di letame degli agricoltori e anche diminuire la pressione ambientale riconducibile agli allevamenti intensivi;
- Miglioramento dell'utilizzo e della qualità dell'acqua e dell'aria. Sfruttare l'AD per la produzione di biogas necessita di minori quantità di acqua a differenza di altri carburanti ed inoltre permette attenuare o addirittura eliminare l'insorgere del fenomeno dell'eutrofizzazione dei corsi d'acqua che altrimenti si avrebbe a causa di perdite riconducibili allo smaltimento dei rifiuti organici. Inoltre, all'interno di un reattore AD, i liquami grezzi sono caratterizzati da diversi composti odorigeni che vengono abbattuti applicando lunghi tempi di ritenzione all'interno del reattore stesso (Birkmose, 2012), portando ad un miglioramento dell'aria respirabile;
- Valore aggiunto alle filiere agricole ed equilibrio del reddito per le zone rurali. L'adozione di impianti di produzione di biogas, che sfruttano la digestione anaerobica, da parte di diverse aziende agricole, consente di creare nuove realtà lavorative lungo tutta la catena del processo (produzione, raccolta e trasporto delle materie prime, ecc.) e nuove possibilità di business nelle aree rurali che altrimenti subirebbero lo spopolamento.

Grazie ai numerosi vantaggi derivanti dall'utilizzo del biogas e del digestato, si è in grado di rivoluzionare il panorama internazionale verso una visione più green, ma ci sono ancora molti dubbi sui possibili fattori di rischio, anche se gli impianti di nuova generazione consentono di ridurre una buona parte degli effetti negativi e di risolvere i problemi di questa tecnologia, con un impatto minimo sul pianeta e le comunità locali (Bhardwaj & Das, 2017). Alcune limitazioni sono:

- Scarsi progressi tecnologici. Negli anni non vi sono stati sufficienti progressi a livello tecnologico tali da rendere vantaggioso il processo di produzione di biogas. Di conseguenza, la maggior parte degli investitori non è ben propensa ad investire in questo tipo di tecnologia;
- Qualità. Nonostante il biogas venga sottoposto a numerosi processi di raffinazione, contiene comunque delle impurità che, a lungo andare, possono corrodere i motori, abbassando le rese di produzione degli impianti. Inoltre, Il biogas prodotto dal processo di AD contiene sostanze che possono essere responsabili della produzione di odori sgradevoli e persistenti (es. ammoniaca e idrogeno solforato), andando a compromettere la qualità dell'aria nelle zone in cui gli impianti sono vicini ai centri abitati. Per far fronte a questa problematica, vengono applicati il confinamento delle biomasse e il trattamento dell'aria all'interno dei capannoni (soprattutto durante il trattamento di rifiuti);
- Instabilità. Il biogas tende a reagire e a diventare infiammabile se il metano di cui è composto entra in contatto con l'ossigeno. Di conseguenza, è necessario utilizzare sistemi di lavorazione maggiormente automatizzati, in modo tale da rendere l'intero processo più efficiente e da diminuire i rischi legati alla sicurezza sul lavoro;
- Costi. Diversi Paesi sono interessati da una disomogeneità all'interno del mercato, dovuta a diversi fattori (costi di investimento, costi energetici, complessità degli incentivi, ecc.). Per ridurre queste disparità e per incentivare le possibilità di business è necessario che gli impianti sfruttino i loro prodotti finali nel modo più efficace possibile (energia e fertilizzanti) in modo tale da rendere l'intero processo più efficiente.

Visto l'aumento d'interesse nel mitigare i possibili effetti negativi del processo di digestione anaerobica e del bisogno di incrementare il quantitativo di energia recuperabile dai rifiuti, negli anni sono stati condotti diversi studi, evidenziando alcune tecniche come la digestione anaerobica a due stadi che sfrutta due reattori in serie (Capson-Tojo et al., 2016) e la co-digestione anaerobica che sfrutta una miscela di vari substrati, consentendo in aggiunta di rimuovere del tutto i patogeni (Sarsaiya et al., 2019, Sarsaiya, Shi, et al., 2019) e di prevenire l'emissione dei gas serra (Torquati et al., 2014, Weiland, 2010).

1.3. I substrati organici oggetto di studio: fango di supero e pollina

Il vero obiettivo di questo lavoro non è tanto l'industria del biogas ma la possibilità di trattare una miscela di substrati composta da fango (WAS) e pollina (PM), attraverso l'utilizzo degli ultrasuoni, per poter sfruttarla al meglio come materia prima e migliorare le rese di produzione di biogas. Per questo motivo, è utile fornire alcune informazioni di base e più specifiche riguardanti alcuni dati di riferimento relativi alla composizione dei substrati citati.

Gli impianti di depurazione delle acque reflue, che utilizzano trattamenti di ossidazione biologica, producono fango di supero (o di depurazione) che consiste di una sospensione concentrata di solidi di varia natura (organici e inorganici) con una percentuale di sostanza secca variabile a seconda del processo da cui deriva. Valori tipici dei solidi volatili dei fanghi di depurazione non stabilizzati vanno tra i 60 e 80% per il fango primario e tra i 65 e 85% per il fango attivo (Bonomo, 2008, Metcalf & Eddy, 2006). In particolare, in Tabella 1 si ha che:

Tabella 1: Composizione di fanghi non trattati e digeriti (modificata: Metcalf & Eddy, 2006).

Voce	Fanghi primari non trattati	Fanghi primari digeriti	Fanghi attivi non trattati
------	-----------------------------	-------------------------	----------------------------

	Intervallo di variazione	Intervallo di variazione	Intervallo di variazione
Solidi totali o sostanza secca (TS), %	5-9	2-5	0,8-1,2
Solidi volatili (% degli TS)	60-80	30-60	59-88
pH	5.0-8.0	6.5-7.5	6.5-8.0
Alcalinità (mg CaCO₃/l)	500-1500	2500-3500	580-1100
N (% dei TS)	1.5-4	1.6-3.0	2.4-5.0
P-P₂O₅ (% dei TS)	0.8-2.8	1.5-4.0	2.8-11
Proteine (% dei TS)	20-30	15-20	32-41
Cellulosa (% dei TS)	8-15	8-15	-

Fanghi caratterizzati da elevati valori di solidi volatili hanno bisogno di trattamenti di digestione biologica (stabilizzazione del fango), in quanto portano ad avere problematiche a livello di gestione negli impianti di depurazione sia dal punto di vista tecnico che economico.

La pollina (*poultry manure*) invece è un concime, o meglio, materiale organico caratterizzato da una percentuale di umidità più bassa rispetto al fango di supero ed è composto da una miscela di rifiuti prodotti da tutti i tipi di pollame, inclusi quelli allevati per la produzione di uova. Proprio per questo motivo, è difficile definire dei valori precisi della sua composizione dato che può dipendere da diversi fattori. Ciò nonostante, la composizione media della pollina è mostrata nella Tabella 2, in cui però sono riportati solo una parte dei dati riguardanti alcuni composti azotati e poche altre sostanze:

Tabella 2: Composizione media della pollina (Franceschelli, 2022)

	Intervallo	Stima
Solidi totali (g/kg_{tot})	300-700	-
Umidità (contenuto d'acqua) (%w)	30-70	-
Azoto totale (%w (sostanza secca))	2-7	-
Azoto (%w)	-	3
Acidi urici (sali) (%w N)	-	50
Azoto ammoniacale (%w N)	-	10
Azoto proteico (%w N)	-	40

La produzione di pollame ha registrato un incremento negli ultimi 30 anni, passando dai 91 milioni del 1990 ai 365,85 milioni del 2021, dovuto all'aumento del consumo di generi alimentari derivati dal pollame (carne, uova) (Addeo et al., 2023) riconducibili all'aumento demografico. Di conseguenza, la rapida crescita produttiva di questo settore ha portato a problemi di gestione degli scarti, focalizzando l'attenzione sugli effetti sulla salute umana e sull'ambiente. A ragione di queste problematiche e alle stringenti legislazioni, è stato necessario porre un'adeguata attenzione sui sistemi di trattamento della linea liquami.

Negli anni sono stati condotti diversi studi sulla pollina incentrati sulla sua conversione in una risorsa utile per promuovere il riciclo degli scarti prodotti dell'industria avicola e per raggiungere gli obiettivi di una bioeconomia circolare. Il crescente interesse per questo tipo di rifiuto è comprovato dalla quantità di documenti che sono stati pubblicati negli ultimi 15-20 anni e che includono la parola *poultry manure*, come si può riscontrare dai dati mostrati in Figura 6, reperiti dal sito di una famosa banca dati (<https://www.scopus.com/>):

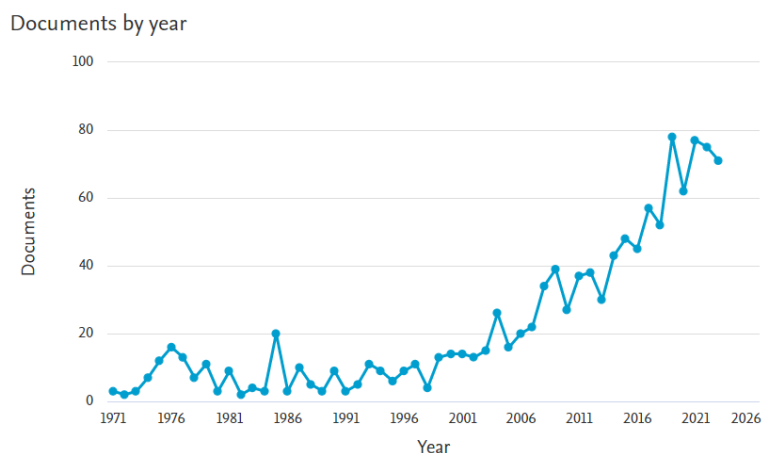


Figura 6: Numero di documenti presenti nel database Scopus che includono la parola pollina (*poultry manure*) nel titolo (per anno) (fonte: <https://www.scopus.com/>)

Da questi dati è possibile notare l'aumento di interesse nei confronti di questi residui, che è sfociato nella ricerca di ulteriori possibilità di sfruttamento, ad esempio, tramite la loro conversione in fonti energetiche (Ribeiro et al., 2018) consentendo maggiore facilità nel raggiungimento della sostenibilità nei settori alimentare ed agricolo, portando ad un miglioramento delle proprietà del suolo e ad un aumento della resa e della qualità dei prodotti (Iriti et al., 2019). Un esempio è l'utilizzo della tecnologia EM (*Effective Microorganisms*) che sfrutta comunità di microrganismi benefiche come biofertilizzanti (Iriti et al., 2019). Uno studio ancora più recente (Chen et al., 2021), condotto sulle deiezioni avicole in Marocco, ha mostrato che la bioconversione di questo rifiuto in biogas può ridurre la quantità di pollina, generare energia pulita ed avere un guadagno energetico. Inoltre, è emerso che la co-digestione della pollina con gli scarti delle colture (es. paglia di grano, ecc.) può fornire una soluzione alla gestione dei rifiuti e portare ad un incremento del ritorno energetico rispetto all'utilizzo di un solo substrato, grazie all'elevata resa in biogas e all'efficienza di rimozione dei TVS. Per queste ragioni, con l'intento di portare i TS e TVS a valori accettabili per il pretrattamento con gli ultrasuoni e per aumentare la produzione di biogas, in questo studio si è utilizzato una miscela di fanghi (SS) e pollina (PM).

1.4. La Cavitazione

La cavitazione è un fenomeno che si verifica quando la pressione di un fluido raggiunge un valore inferiore alla sua tensione di vapore, portando alla formazione, alla crescita e all'implosione di bolle di vapore in un breve lasso di tempo all'interno del fluido stesso (Askarniya et al., 2023).

1.4.1. Descrizione del fenomeno

A differenza dell'ebollizione, in cui il passaggio di stato da liquido ad aeriforme è causato da un aumento di temperatura, nella cavitazione le bolle di vapore si generano (a temperatura costante), a causa di una diminuzione della pressione del liquido fino a valori inferiori alla sua tensione di vapore.

Quando queste bolle di vapore migrano verso zone del liquido a una pressione idrostatica superiore, queste possono implodere violentemente su loro stesse, causando la formazione di un microambiente estremamente reattivo definito *hot spot* (Figura 7), in cui si raggiungono temperature dell'ordine di 10000 K e pressioni dell'ordine dei GPa (Dular et al., 2015), sforzi di taglio (Badve et al., 2015), onde di pressione e microgetti ad alta velocità (Carpenter et al., 2017).

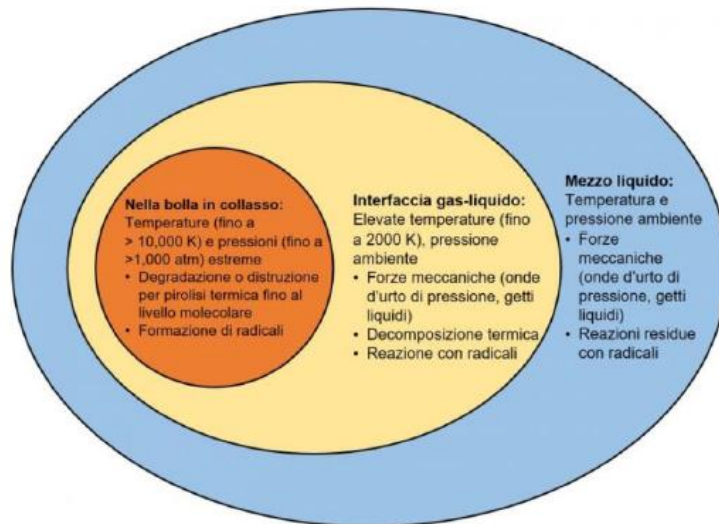


Figura 7: Fenomeni fisico-chimici che avvengono durante la cavitazione nelle diverse regioni della bolla (CNR, 2020 adattato da Carpenter et al., 2017)

I microgetti si formano a partire dalle bolle che implodono in prossimità delle pareti solide, determinando un collasso asimmetrico della bolla e provocando un microgetto che va a colpire ad alta velocità la parete (Figura 8), principale responsabile dei danneggiamenti da cavitazione tipici di turbine, eliche e giranti (Figure 9, 10 e 11).

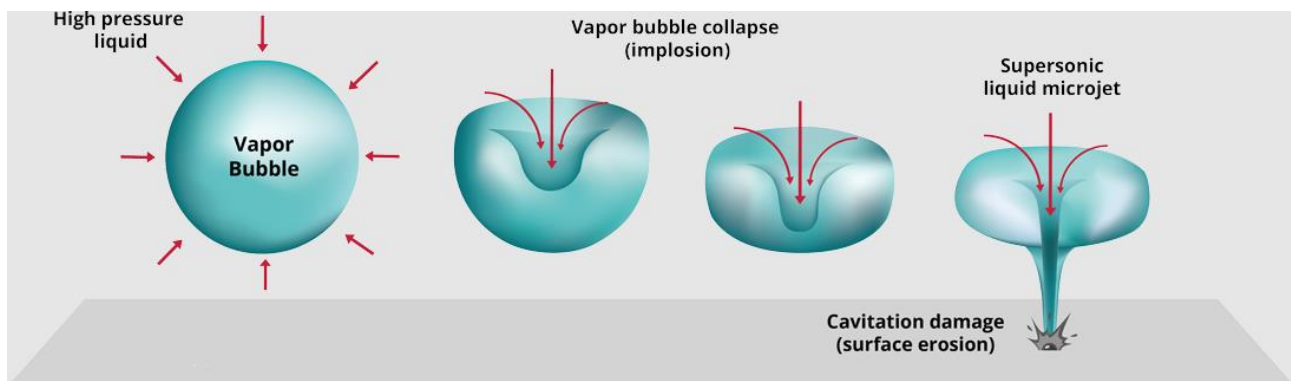


Figura 8: Formazione di un microgetto e impatto con la parte (fonte: <https://www.slurryflo.com/cavitation>)



Figure 9, 10 e 11: Turbina (a sinistra), girante di una pompa (al centro) danneggiati dalla cavitazione e superficie della pompa (a destra) (fonti: Krella, 2023, <https://modernpumpingtoday.com/erosion-corrosion-and-cavitation-oh-my/> e Thamsen et al., 2008)

In passato, il processo di cavitazione era considerato solamente un fenomeno indesiderato che andava a danneggiare le componenti impiantistiche come giranti ed eliche, causando vibrazioni, rumore, erosione ed altri danni provocati dai microgetti (Figure 9, 10 e 11) e la grande maggioranza degli studi era focalizzata unicamente sulle strategie da attuare per evitare l'insorgere di questo fenomeno. In seguito alla pubblicazione di Pandit e Joshi del 1993 "*Hydrolysis of fatty oils: effects of cavitation*", il focus dello studio è cambiato, indirizzandosi verso l'efficiamento di questo fenomeno per favorire processi chimici, fisici o biologici desiderati (Damato, 2020).

1.4.2. Tipologie di cavitazione

A seconda della modalità di generazione delle bolle di cavitazione, si distinguono quattro tipologie di cavitazione:

- Cavitazione ultrasonica (UC – *Ultrasonic Cavitation*);
- Cavitazione idrodinamica (HC – *Hydrodynamic Cavitation*);
- Cavitazione particellare;
- Cavitazione ottica.

Le prime due tipologie, acustica e idrodinamica, sono efficaci nel produrre cambiamenti chimico-fisici nella matrice trattata e possono essere utilizzati come metodo di pretrattamento per le matrici organiche. Le altre due tipologie, invece, portano alla formazione di una singola bolla, e vengono quindi utilizzate per lo studio e la modellazione del fenomeno più che per il pretrattamento di matrici organiche (Gogate & Kabadi, 2009). Per questo motivo non verranno ulteriormente approfondite in questo lavoro.

Cavitazione ultrasonica

In questo lavoro di tesi è stata applicata la cavitazione ultrasonica, fenomeno che si viene a generare quando un liquido è attraversato da onde ad ultrasuoni a frequenze maggiori a 20 kHz (Pang et al., 2011).

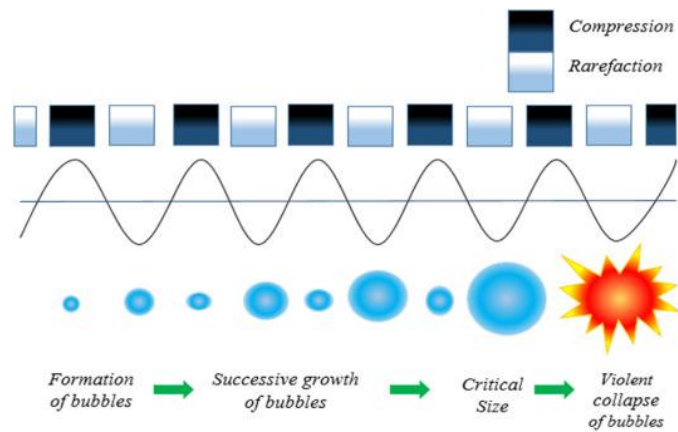


Figura 12: Rappresentazione schematica delle fasi della cavitazione (Agarkoti et al., 2021)

Il fenomeno di cavitazione è causato dai cicli di compressione e rarefazione generati nel liquido dalle onde ultrasoniche (Figura 12). Durante il ciclo di rarefazione, la pressione locale diventa inferiore a quella di saturazione, provocando un cambio di fase nel liquido e generando microbolle di vapore. Il fenomeno si ripete nei successivi cicli di compressione e rarefazione, accrescendo via via le dimensioni delle bolle di cavitazione. Superata la dimensione critica, la pressione idrostatica del liquido che circonda la bolla di cavitazione causa l'implosione della bolla stessa, e la generazione di un *hot-spot* ad alta pressione e temperatura.

In questa tipologia di cavitazione, la frequenza dell'onda ultrasonica gioca un ruolo importante in quanto influisce inversamente sulla dimensione delle bolle e sull'energia che si genera in seguito al loro collasso: a frequenze elevate, quindi, il veloce susseguirsi dei cicli di compressione e rarefazione limita l'accrescimento delle bolle di cavitazione, e questo comporta il rilascio di una minore energia nel momento in cui implodono su loro stesse; viceversa, frequenze minori consentono alle bolle di cavitazione di raggiungere dimensioni maggiori, e questo incrementa l'energia rilasciata durante la loro implosione (Askarniya et al., 2023).

Applicare valori elevati di frequenza può tuttavia risultare vantaggioso in alcune applicazioni, in quanto incrementa la quantità di radicali liberi generati dalla cavitazione, che grazie alla loro elevata reattività possono risultare efficaci nella disintegrazione di composti organici recalcitranti (Petrier et al., 1998).

Degli studi condotti nel 2005 (Wang et al.) hanno esaminato gli effetti delle forze di taglio idromeccaniche e l'effetto ossidante riconducibile alle specie radicali $\bullet\text{OH}$ sulla disintegrazione dei fanghi. I radicali che si formano in queste reazioni sono molto reattivi, interagiscono velocemente con le altre specie radicaliche o chimiche presenti in soluzione (Dewulf et al., 2001) e possono agevolare la decomposizione di un'ampia gamma di composti e di contaminanti organici.

1.4.3. Utilizzo della cavitazione nel pretrattamento delle matrici organiche

La cavitazione ultrasonica e quella idrodinamica sono state collaudate soprattutto per il pretrattamento dei fanghi attivi e delle acque reflue, anche se la prima sembra ottenere migliori rese di solubilizzazione del fango ed è stata studiata in maniera più approfondita rispetto alla seconda.

Dato che la lisi delle cellule che costituiscono i fanghi attivi risulta difficoltosa, implicando lunghi tempi di ritenzione nel processo di digestione anaerobica, applicare una fase di pretrattamento che consenta di aumentare il tasso di idrolisi e la resa di biometanazione può essere una buona strategia per efficientare il processo. La cavitazione è una tecnica promettente perché riduce la viscosità del substrato e migliora la solubilità delle sostanze organiche, portando alla diminuzione della durata del trattamento nei metodi

biologici (Gogate & Kabadi, 2009). Inoltre, non necessitando dell'utilizzo di composti chimici (a differenza dei pretrattamenti acidi o alcalini) non produce altri rifiuti, limita i costi aggiuntivi, è di semplice gestione (Bhat & Gogate, 2021) e consente un'efficiente disintegrazione dei fanghi (Weemaes & Verstraete, 1998), migliorandone la biodegradabilità (Khanal et al., 2007).

1.4.4. Trasduttori

I trasduttori ultrasonici sono delle apparecchiature che consentono di convertire l'energia meccanica ed elettrica in onde ad elevati valori di frequenza (Damato, 2020). Fino a qualche anno fa, in commercio esistevano tre tipologie di traduttori:

- **Trasduttori a gas:** utilizzati principalmente per la pulizia di superfici da particelle fini e per velocizzare i processi di essiccamento. Tale tipologia non ha un'applicazione nel campo chimico, dato che l'intensità sonora nell'aria non è sufficientemente alta;
- **Trasduttori a liquido:** generano il fenomeno della cavitazione tramite il getto di un liquido ad alta velocità in un orifizio che colpisce una lamina metallica. La cavitazione può originarsi a valle dell'orifizio o a seguito della vibrazione della lamina metallica. La pressione nel sistema viene monitorata agendo sulla velocità e sulle dimensioni dell'orifizio, e per migliorare l'azione della lamina viene controllata la distanza tra l'orifizio e la lamina stessa;
- **Trasduttori elettromeccanici:** possono essere di tipo piezoelettrico o magnetostrittivo. I più comuni sono quelli piezoelettrici, in cui l'energia elettrica applicata ad elementi piezometrici viene convertita in energia meccanica tramite l'effetto piezoelettrico. Difatti, il materiale piezoelettrico soggetto ad un campo magnetico varia le sue dimensioni ed inizia a vibrare, creando così l'energia meccanica. Inoltre, è possibile amplificare le vibrazioni e l'energia ad esse associata tramite dei dispositivi di risonanza. Questi trasduttori sono fabbricati con materiali ceramici stabili.

Il trasduttore dello strumento utilizzato in questo studio di tesi per indurre il fenomeno della cavitazione ultrasonica sui substrati da pretrattare era di tipo piezoelettrico.

1.4.5. Parametri di influenza della Cavitazione

I principali parametri che influenzano la cavitazione ultrasonica sono: (I) la potenza erogata, (II) la frequenza, e (III) il tempo di esposizione.

- La potenza erogata (P).

La potenza erogata rappresenta un parametro fondamentale, in quanto è in grado di influenzare diverse caratteristiche come il numero, le dimensioni e la durata delle bolle di cavitazione generate nel liquido, condizionandone anche la temperatura e la pressione di vapore (Gogate et al., 2011).

In seguito a diversi studi condotti sulla potenza erogata, è stato possibile ad esempio constatare che l'aumento di questo parametro fino ad un valore di 500 W può incrementare l'attività di cavitazione (Hodnett et al., 2007) o portare anche alla riduzione dei costi operativi per un particolare processo (Asgharzadehahmadi et al., 2016).

Solitamente, nel trattamento di matrici organiche complesse, la potenza viene espressa come densità di potenza (potenza per unità di volume di campione trattato) invece che intensità di potenza (potenza per unità di superficie di emissione dell'onda sonora). L'utilizzo di questo parametro permette di valutare il consumo reale di energia per il pretrattamento.

- La frequenza (f):

La frequenza di propagazione è un parametro che influisce sulla natura e sull'effetto generato dalle onde, influenzando di conseguenza l'efficacia dell'intero processo. La frequenza è infatti inversamente proporzionale sia alla dimensione delle bolle che all'energia che si genera successivamente all'implosione delle stesse. Per questo motivo, valori bassi di tale parametro, tra i 20 e i 50 kHz, portano alla formazione e al collasso di bolle di cavitazione di dimensione maggiore, intensificando gli effetti fisici del processo di cavitazione (Gole & Gogate, 2012, Gogate & Pandit, 2004). Inoltre, questo intervallo di frequenza genera delle onde che consentono sia di ridurre la resistenza al trasferimento di massa (Thokchom et al., 2015) che di produrre uno sforzo di taglio tale da poter degradare le molecole complesse in molecole più semplici, aumentando di conseguenza la solubilità e la degradabilità; proprio per questi motivi, questo range di frequenza è considerato quello più idoneo per ridurre la dimensione delle particelle (Sabnis et al., 2020, Hielscher, 2012). Valori di frequenza più elevati, invece, portano alla formazione di una quantità maggiore di bolle di cavitazione, che implodono però a dimensioni minori, liberando un'energia troppo limitata per causare effetti fisici sulle matrici trattate. Tuttavia, questo tipo di cavitazione incrementa la produzione di radicali liberi ossidrilici (come l'ossidrile HO• e l'idroperossido HO₂•), la cui elevata reattività rende il fenomeno efficace per la decomposizione di una vasta gamma di composti nel trattamento delle acque reflue.

- Il tempo di irradiazione (t_e):

Il tempo di irradiazione è un parametro che esprime la durata complessiva di esposizione alle onde sonore per un campione trattato ed è importante perché permette di definire l'efficienza e la fattibilità del processo di cavitazione.

Per quanto riguarda il trattamento dei fanghi, elevati tempi di irradiazione possono portare ad una maggiore disintegrazione e solubilizzazione dei composti organici nel liquido trattato. Tuttavia, sottoporre un liquido a cavitazione per un tempo maggiore significa incrementare il consumo energetico del processo, e questo può influire sulla fattibilità economica e sulla sostenibilità del processo.

2. Stato dell'Arte

Ben oltre 50 anni fa, le tecnologie che sfruttavano a livello industriale il processo di digestione anaerobica per la produzione di biogas erano utilizzate per la stabilizzazione dei fanghi di depurazione negli impianti di trattamento delle acque reflue. Successivamente, negli anni '70 e '80, si ha avuta una diffusione dell'industria del biogas in concomitanza con l'incremento della produzione di diversi materiali organici (es. letame e acque reflue industriali) ampiamente utilizzati. Dalla metà degli anni '90, l'attività di estrazione del gas di discarica (biogas di bassa qualità) ha avuto un ampio utilizzo, insieme alla costruzione di impianti di biogas e di digestione anaerobica dei rifiuti solidi dell'industria alimentare e degli scarti alimentari. All'inizio del nuovo millennio sono aumentati sia l'interesse che lo sviluppo nella costruzione degli impianti di biogas nelle aziende agricole e si è andato così a creare un settore industriale (Fagerström et al., 2018).

Nell'ottica in cui i metodi comuni di trattamento dei fanghi (incenerimento, applicazione a terra, compostaggio, ecc.) stanno diventando sempre più inaffidabili a causa dei vincoli economici ed ambientali, la digestione anaerobica (AD) è vista sempre più da molti ricercatori come una tecnologia efficiente e sostenibile per lo smaltimento dei fanghi. Negli ultimi vent'anni sono state effettuate ricerche approfondite e proposte varie tecnologie di pretrattamento, inclusi processi termici, meccanici, chimici e biologici, per stabilire quale fosse la migliore tecnologia ed economicamente più fattibile, per migliorare i tassi idrolitici, accelerando così l'intero processo di AD (Khanh Nguyen et al., 2021) e per migliorare la digeribilità dei fanghi, fino ad arrivare alla cavitazione ultrasonica. In diversi studi presenti in letteratura, è stata proposta come un pretrattamento della AD per la disintegrazione dei fanghi, ricevendo grande attenzione grazie alla sua semplicità di funzionamento, al basso tempo di ritenzione, all'assenza di aggiunte chimiche e alla rara formazione di sottoprodotti (Sridhar et al., 2021, K. Zhao et al., 2023). La lisi cellulare tramite l'utilizzo degli ultrasuoni è stata studiata per la prima volta in laboratorio negli anni '60, ma era stata ritenuta una tecnica poco vantaggiosa a livello economico a causa delle limitazioni dovute alle apparecchiature di quel momento (Roxburgh et al., 2014). Nel 1993 FitzGerald et al. hanno mostrato gli effetti della sonicazione sulla disidratatilità dei fanghi utilizzando diversi valori di intensità, riscontrando l'esistenza di una relazione fra il processo utilizzato e i CST (*Capillary Suction Time*). Negli anni successivi, numerosi studi hanno portato a progressi tecnologici tali da consentire l'applicazione degli ultrasuoni a livello commerciale, mettendo a disposizione molteplici sistemi tra cui GSD (VTA, Austria), Sonix™ (Sonico, Regno Unito), Sonolyzer™ (Ovivo, Regno Unito), Biosonator (Ultrawaves, Germania), smart DMS (Weber Ultrasonics, Germania), Iwe.Tec (Germania) e Hielscher™ (Germania). La principale differenza tra queste tecniche è il design del sonotrodo che trasferisce l'energia alla fase liquida (Elliott & Mahmood, 2007). Fra queste, un sistema interessante ad ultrasuoni e degno di nota è la Sonix™, brevettata dall'azienda Sonic Ltd. Hogan et al. (2004) hanno riportato, nel loro studio, i risultati ottenuti da questa tecnologia in vari impianti a piena scala. La società Wessex Water ad Avonmouth (UK), ad esempio, ha ottenuto dopo il trattamento una riduzione dei valori di TS e VS dei fanghi sonicati pari al 60% e al 70%, contro il 40% e il 50% per i fanghi non trattati (Hogan et al., 2004). Il sistema Sonix™ è stato installato in altri impianti nel Regno Unito ed anche negli Stati Uniti, e in Australia, portando ad aumento di circa il 40-50% del tasso di produzione di biogas e una riduzione di VS dal 30 al 50% (Hogan et al., 2004). Nel 2005 Barber hanno registrato per impianti statunitensi a flusso parziale, installati su vasta scala in Germania, Austria, Svizzera, Italia e Giappone, un aumento della produzione del biogas dal 20 al 50%, della riduzione dei VS dal 20 al 50% e della disidratazione dei fanghi dal 3 al 7%.

Alcuni autori hanno condotto degli studi sull'efficacia della cavitazione ultrasonica nella disidratazione dei fanghi di supero, con lo scopo di diminuire la quantità di materiale da mandare a smaltimento e ridurre così i costi di esercizio degli impianti di trattamento. Yin et al. (2006), ad esempio, hanno abbinato l'uso di ultrasuoni alle tradizionali tecnologie utilizzate nella disidratazione dei fanghi, come il dosaggio di flocculanti,

la centrifugazione e la filtrazione, ottenendo delle rese di disidratazione migliori nei test in cui sono stati applicati anche ultrasuoni.

Ulteriori studi europei e del Nord America condotti negli anni da diversi autori (R. Xie et al., 2007, Hogan et al., 2004) hanno dimostrato che la digeribilità dei fanghi e la produzione di metano possono essere aumentate tra il 30 e il 55% mentre la distruzione totale dei solidi dei fanghi è aumentata dal 15 al 40% come risultato del pretrattamento a ultrasuoni dell'alimentazione dei digestori anaerobici. R. Xie et al. (2007) hanno studiato l'applicazione del pretrattamento in un impianto a larga scala alimentato a fanghi primari e secondari utilizzando una frequenza di 20 kHz e una densità di potenza di 13,7 Wcm⁻², registrando un aumento della produzione di biogas dal 15 al 58% (media del 45%) e della rimozione dei TS del 30%.

Altri autori, invece, hanno incentrato i loro studi sul metodo di pretrattamento per intensificare la prima fase della AD, cercando di incrementare l'interazione tra il substrato e le diverse comunità microbiche grazie alla solubilizzazione di parte del COD disponibile (Gogate & Kabadi, 2009) e alla riduzione dimensionale delle particelle (Zhang et al., 2013).

Un altro studio condotto da Cesaro et al. (2012) su una miscela composta da fanghi attivi e dalla frazione organica dei rifiuti solidi urbani (FORSU) ha utilizzato una frequenza operativa di 20 kHz con valori di potenza che variavano da 0 a 750 W, eseguendo i test con diversi tempi di sonicazione (30' e 60') a diversi valori di densità di potenza (0,1, 0,2 e 0,4 WmL⁻¹) ha permesso di ottenere buoni risultati, registrando un aumento della rimozione del sCOD del 60% e della resa di biometanazione nei test BMP in semi-continuo del 24% rispetto alla miscela non trattata. In particolare, le migliori prestazioni in termini di solubilizzazione del COD si sono osservate con tempi di sonicazione più elevati (60 minuti) e con una densità ultrasonica di 0,4 WmL⁻¹). In uno studio più recente (Zhao et al., 2023) è stata utilizzata l'ultrasonificazione come pretrattamento della AD su diverse tipologie di fanghi per valutarne gli effetti sulle rese dell'AD in batch e in semi-continua, registrando un aumento della sCOD dei fanghi e della produzione di metano, una riduzione dei fanghi e anche un elevato apporto di energia specifica. In particolare, dagli esperimenti condotti in modalità semi-continua, la produzione media giornaliera di metano dei tre tipi di fango ha subito un incremento rispettivamente del 35,1%, 32,1 % e 78,2% rispetto alla produzione di metano dei fanghi non trattati.

Nella Tabella 3 sono riportati gli effetti del pretrattamento ad ultrasuoni per i fanghi di depurazione per varie condizioni di processo sulla base di alcuni studi presenti letteratura.

Tabella 3: Effetti del pretrattamento e condizioni di processo dei fanghi di depurazione (modificata) (Szaja et al., 2023)

AUTORI	Substrati	Potenza (W) (range)	Densità di Potenza (W L ⁻¹) (range)	Tempo irradiazione (minuti) (range)	DD _{cod} (%) (range)	Biogas (%) incremento)	Metano (%) incremento) (range)	sCOD (%) incremento) (range)
Chang et al. (2011)	Miscela di fanghi	240	1200	2-60	/	/	/	525-4690
Cesaro et al. (2012)	Miscela di fanghi	0-750	100 200 400	30 60	/	24	/	60
Delmas et al. (2015)	WAS	100 360	100-200 100-720	/	8,0-23,0 9,5-24,0	/	/	/
Lippert et al. (2018)	WAS (1)	300	/	/	1,0-22,0	/	1,5-7,0	16-890
Şenol (2021)	Miscela di fanghi	200	500	0,5-240 (s)	/	/	2,35-55,79	2,9-67,9

Anacleto et al. (2022)	Deiezioni avicole	/	/	/	/	/	19	/
Zhao et al. (2023)	WAS	/	800	1,5	/	/	15	359

Dalla Tabella 3 è evidente che nel corso degli anni sono stati condotti diversi studi che hanno permesso di dimostrare come l'utilizzo degli ultrasuoni per il pretrattamento dei fanghi possa assumere un ruolo importante nella filiera di gestione di questi reflui, per gli effetti che ha sulla biodegradabilità dei fanghi durante il processo di digestione anaerobica, e per l'aumento sia della produzione di biogas che della percentuale di metano presente al suo interno.

3. Scopo della Tesi

L'obiettivo generale di questo studio è la valorizzazione di reflui organici, utilizzando la cavitazione come metodo di pretrattamento, tramite prove pilota, e di valutarne l'effetto sulle rese di produzione in un processo di digestione anaerobica. La cavitazione utilizzata per trattare le matrici organiche è stata di tipo ultrasonico.

Gli obiettivi specifici del lavoro di tesi sono:

- Valutare, alla luce di quanto emerso dalla ricerca bibliografica, l'efficacia del pretrattamento di ultrasonicazione utilizzando valori di TS differenti da quelli ottimali emersi dalla ricerca bibliografica;
- Valutare l'effetto della cavitazione sul processo di digestione anaerobica a diverse densità di potenza, l'andamento nel tempo dei principali parametri nei test BMP tramite un confronto fra i campioni trattati e non trattati;
- Calcolare le rese di disintegrazione tramite la determinazione di parametri chimico-fisico per valutare la solubilizzazione della sostanza organica all'interno dei substrati.

4. Materiali e Metodi

4.1. Caratterizzazione dei substrati e dell'inoculo utilizzati

In questo studio sono stati utilizzati come substrati il Fango di supero (WAS – *Waste Activated Sludge*) prelevato da un ispessitore statico per gravità presso un impianto di trattamento delle acque reflue (WWTP) municipale e la Pollina (PM - *Poultry Manure*) fornita da un'azienda zootecnica. L'inoculo utilizzato è un digestato raccolto nello stesso impianto di trattamento delle acque reflue dove è presente un digestore anaerobico mesofilo. L'inoculo è stato pretrattato mediante un'operazione di setacciatura (2 mm) al fine di rimuovere i residui grossolani e successivamente mantenuto a 39°C per una settimana, in modo da esaurire la produzione residua di biogas.

Un'aliquota delle matrici è stata prelevata per la successiva fase di caratterizzazione. Per ogni tipologia di matrice sono stati determinati i valori dei solidi totali (TS), dei solidi totali volatili (TVS), il rapporto TVS/TS e la richiesta chimica di ossigeno nel particolato (pCOD). Per il digestato, per il Fango e per la Pollina cavitati e non cavitati è stata effettuata anche una caratterizzazione sulla frazione liquida, in modo tale da determinare il pH, l'alcalinità e la richiesta chimica di ossigeno solubile (sCOD).

Il processo di cavitazione è fortemente condizionato dal contenuto di solidi presenti all'interno della matrice, che può influenzare la propagazione delle onde sonore nel mezzo. Il range ottimale di solidi totali (TS) nei pretrattamenti di sonocavitazione è di 2,3-3,2% (Show et al., 2007). La pollina utilizzata per questa sperimentazione era caratterizzata da un elevato contenuto in solidi totali, di conseguenza, i due substrati sono stati miscelati in rapporto 1:9 (1 parte di pollina e 9 di fango di supero) in modo tale da ottenere una miscela avente un tenore di solidi idoneo all'applicazione di un processo di cavitazione ultrasonica.

In Tabella 4 sono riportati i dati di caratterizzazione delle matrici e dell'inoculo utilizzati:

Tabella 4: Riepilogo delle caratteristiche chimico-fisiche dei substrati utilizzati

	TS (%)	TVS (%)	sCOD (g _{O2} L ⁻¹)	pCOD (g _{O2} kg _{TS} ⁻¹)	tCOD (g _{O2} L ⁻¹)
Inoculo	3,5%	1,9%	-	-	-
Fango (WAS)	2,7%	2,0%	5,6	755,1	25,71
Pollina (PM)	47,0%	35,5%	96,6	857,89	499,61
Miscela WAS+PM	5,6%	4,3%	10,24	-	68,63

4.2. Processi di cavitazione

La miscela di Fango+Pollina è stata cavitata con un cavitatore GET: WAVE, Everywave srl, Italia (Figure 13 e 14), per effettuare un pretrattamento di sonicazione ultrasonica con lo scopo di aumentare la biodisponibilità dei substrati disgregando le particelle dei fanghi in esame e di valutare le rese di processo della digestione anaerobica. Il cavitatore utilizzato è stato dato in concessione dalla ditta Unitech, specializzata nello sfruttamento del processo di cavitazione e che ha progettato una nuova tecnologia, FLOW:Wave®, sfruttabile per l'agricoltura e per gli impianti di biogas.

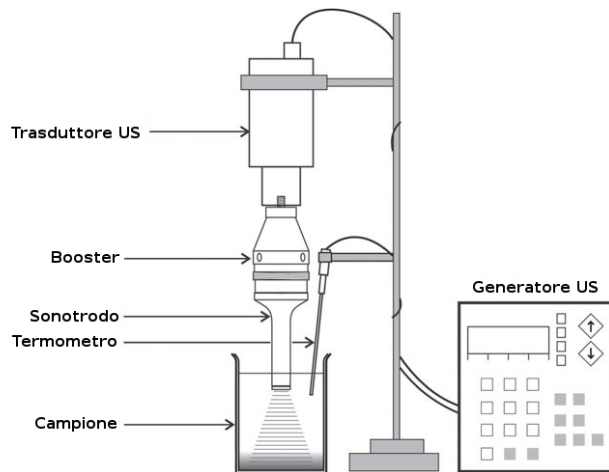


Figure 13 e 14: Sonicatore utilizzato (a sinistra) e schema delle componenti dello strumento (a destra) (fonte: <https://www.alkemikosvapo.com/2018/07/05/lestrazione-ultrasuono-assistita/#>)

La cavitazione è stata effettuata sui campioni di miscela di Fango (WAS – *Waste Activated Sludge*) e Pollina (PM - *Poultry Manure*) in rapporto 1:9, diluiti in modo da abbassare il tenore in % di TS in recipienti contenenti al loro interno un volume di campione pari a 250 mL. Lo strumento è stato impostato ad un valore di frequenza pari a 20 kHz, regolando la potenza fornita del sonicatore a quattro diversi valori, rispettivamente a 45, 85, 125 e 250 W, così da ottenere una densità di ultrasonificazione di 180, 340, 500 e 1000 W L⁻¹. È stato deciso di lavorare con questi valori in accordo con gli studi condotti da Şahinkaya & Sevimli (2013) e Show et al. (2007). Durante le prove di cavitazione ultrasonica è stato mantenuto un valore di temperatura operativa pari a 30 ± 1 °C, su un volume di campione pari a 250 mL, utilizzando un bagno ad acqua e ghiaccio (Figure 15 e 16).

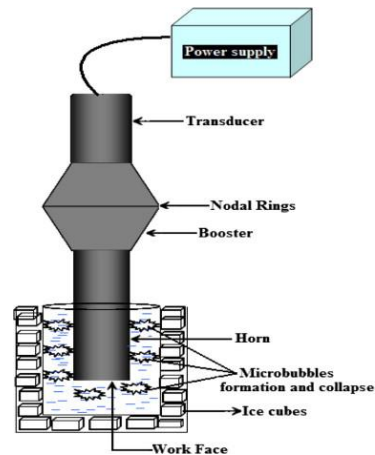


Figure 15 e 16: Sonicatore utilizzato con controllo della temperatura (a sinistra) e schema operativo dello strumento (a destra) (Pilli et al., 2011)

Successivamente, sono state analizzate delle aliquote di campione, prelevate a precisi intervalli di tempo (1', 2.5', 5', 10', 15', 20' e 30') ed infine filtrate attraverso una membrana da 0,2 µm, per la determinazione del contenuto totale e solubile di COD tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro (Figura 17).



Figura 17: Spettrofotometro utilizzato in laboratorio

4.2.1. Grado di disintegrazione e tasso di solubilizzazione

La cavitazione ultrasonica è una tecnica che ha consentito di distruggere le particelle organiche, riducendo la loro dimensione, producendo delle onde ad alta pressione, tramite forze di taglio, tali da rompere sia la materia cellulare che extracellulare e anche detriti organici e sostanze EPS (*Extracellular Polymeric Substance*), aumentando la concentrazione del sCOD, ossia la materia organica solubile.

I risultati precedenti sono stati confrontati con una misura di riferimento ottenuta aggiungendo ai campioni 3 M di NaOH con un rapporto 1:10 per un tempo pari a 30 minuti e una temperatura di 90°C. Successivamente, il grado di disintegrazione ($DD_{\%}$) ottenuto dal pretrattamento con gli ultrasuoni è stato analizzato grazie al confronto fra l'aumento relativo dell'sCOD del campione sonicato e dell'incremento massimo ottenuto in seguito all'idrolisi alcalina in una soluzione di NaOH (Tiehm et al., 2001). Questo parametro rappresenta la percentuale di variazione di variazione dell'sCOD ed è stato proposto da Kunz e Wagner (1994) per la quantificazione dell'efficienza di disintegrazione dei fanghi. In letteratura diversi autori hanno utilizzato la Formula 3, modificata da Muller, per la determinazione del grado di disintegrazione, dato che fornisce un indicatore affidabile del rilascio di materia organica nel substrato sonicato, consentendo di valutare l'efficienza di cavitazione:

$$DD_{\%} = \frac{COD_{ultrasuoni} - COD_{originale}}{COD_{NaOH} - COD_{originale}} \times 100 (\%) \quad (3)$$

dove:

- $COD_{ultrasuoni}$ rappresenta il COD del surnatante del campione ultrasonico ($mg L^{-1}$);
- $COD_{originale}$ rappresenta il COD del surnatante del campione originale, ossia quello non trattato con gli ultrasuoni ($mg L^{-1}$);
- COD_{NaOH} rappresenta il valore massimo di rilascio di COD nel surnatante in seguito al processo di digestione con NaOH.

Invece, il tasso di solubilizzazione del COD ($SLB_{\%}$), permette di esprimere il trasferimento del COD dalla frazione particolata (pCOD) alla frazione solubile della miscela di fango, misurato come l'incremento di sCOD al minuto. La determinazione di questo parametro è avvenuta utilizzando lo spettrofotometro e successivamente calcolando la quantità di sCOD nei campioni analizzati, tramite la Formula 4:

$$SLB_{\%} = \frac{sCOD_{US} - sCOD_0}{tCOD - sCOD_0} \times 100 (\%) \quad (4)$$

dove:

- $sCOD_{US}$ rappresenta la quantità di COD in soluzione di un campione ultrasonificato ad un determinato tempo ($g_{O_2} L^{-1}$);
- $sCOD_0$ rappresenta la quantità di COD solubile iniziale al tempo t_0 ($g_{O_2} L^{-1}$).

Il grado di disintegrazione e il tasso di solubilizzazione sono stati determinati in accordo con gli studi di Bougrier et al. (2005) i quali studi, assieme ad altri successivi, hanno fatto emergere la dipendenza della disintegrazione dei fanghi da diversi fattori (es. la tipologia del campione, il contenuto dei solidi totali, la potenza, la frequenza, la temperatura, il tempo di irradiazione, ecc.), sottolineando, da un lato, l'importanza di utilizzare l' $sCOD$ come parametro di valutazione e, dall'altro, la difficoltà di un confronto fra i diversi valori. I campioni analizzati per la quantificazione di questi due parametri sono stati successivamente conservati in freezer a $-20\text{ }^{\circ}C$ per consentire il loro utilizzo nei successivi test di biometanazione (BMP).

4.3. Test del potenziale di biometanazione (*Biological Methane Potential, BMP*)

I test di biometanazione BMP sono stati effettuati per determinare la capacità dei substrati trattati di produrre biogas, in particolare metano, attraverso il processo di digestione anaerobica e valutare l'effetto del pretrattamento di cavitazione ultrasonica sulla loro biodegradabilità.

Per questi test sono state utilizzate delle bottiglie di vetro da 1 L chiuse ermeticamente con dei tappi di butile e ghiera in alluminio (Figura 18), riempite con 400 mL di inoculo, nelle quali è stato insufflato azoto gassoso per eliminare l'ossigeno presente inizialmente e creare quindi un ambiente anaerobico ottimale per la crescita dei microrganismi e favorire un corretto svolgimento del processo di biometanazione. La sperimentazione è stata condotta mantenendo un rapporto substrato/microrganismi F/M pari a 0.3 ($g_{VS \text{ substrato}} g_{VS \text{ inoculo}}^{-1}$) ottimale per la metanogenesi e ad una temperatura di $39\text{ }^{\circ}C$, per una durata complessiva di 30 giorni. Sia il bianco che i diversi substrati sono stati testati in duplice copia (Figura 19).



Figure 18 e 19: Bottiglia per il test di biodegradabilità anaerobica BMP (a sinistra) (Pilli et al., 2011) e preparazione delle repliche (a destra)

Tutte le bottiglie sono state agitate manualmente sia all'inizio di ogni singolo test che durante ogni misurazione del biogas prodotto, in modo tale da favorire il rilascio di quella frazione di biogas che altrimenti

sarebbe rimasta intrappolata nel campione. Il volume di biogas che si andava così a produrre è stato determinato attraverso un metodo volumetrico, mediante un misuratore di produzione di biogas volumetrico (Figure 20 e 21).

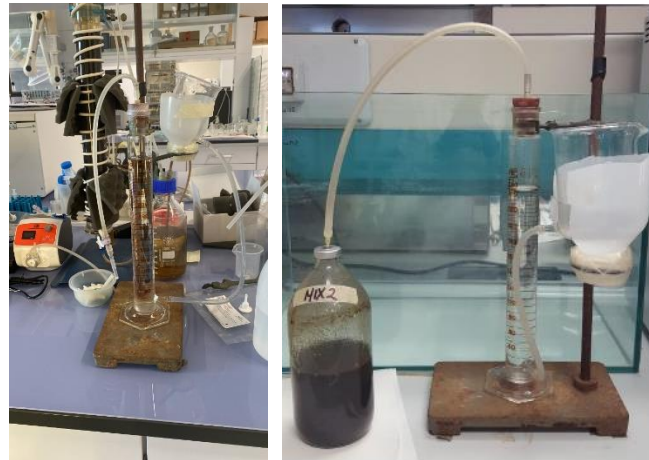


Figure 20 e 21: Misuratore di produzione di biogas volumetrico utilizzato in laboratorio

Questo strumento misurava il volume di acqua che veniva spostata nel sistema a vasi comunicanti, composto da un cilindro di vetro graduato munito di un tappo collegato ad un contenitore con acqua leggermente acida (con acido cloridrico HCl) che permetteva di evitare la solubilizzazione dell'anidride carbonica CO₂ presente all'interno del biogas.

Per determinare la composizione del biogas prodotto, quest'ultimo è stato raccolto, durante l'utilizzo del misuratore volumetrico, in sacche in Tedlar di campionamento con un volume di 0.6 L ed analizzato successivamente mediante un analizzatore portatile (ETG MCA 100 Bio-P) per misurare diversi parametri come le percentuali di CH₄, CO₂ e O₂. Inoltre, è stato necessario effettuare delle operazioni preliminari per ridurre ed eliminare l'ossigeno eventualmente rimasto all'inizio e anche tenere sotto controllo i relativi valori percentuali dell'ossigeno iniziali e finali. Successivamente, i valori ottenuti sono stati rielaborati per poter escludere la quota sia di O₂ che di N₂ insufflata all'inizio, tramite le Formule 5, 6 e 7 in modo tale da ottenere dei valori più rappresentativi dei risultati.

$$CH_4^* = \frac{CH_4}{1 - \frac{O_2}{21\%}} \times \frac{1}{(1 - N_2^*)} \quad (5)$$

$$N_2^* = \frac{N_2 - \left(O_2 \times \frac{79\%}{21\%}\right)}{1 - \frac{O_2}{21\%}} \quad (6)$$

$$CO_2^* = \frac{CO_2}{1 - \frac{O_2}{21\%}} \times \frac{1}{(1 - N_2^*)} \quad (7)$$

dove CH₄^{*}, N₂^{*} e CO₂^{*} rappresentano i valori corretti rispetto a quelli registrati dall'analizzatore portatile che tengono in considerazione sia la quantità di azoto insufflata all'inizio all'interno delle bottiglie di vetro che dell'ossigeno residuale presente nelle sacche in Tedlar.

Per ogni tipologia di substrato sono stati determinati i valori della media, della deviazione standard, della media cumulativa (Vc) e netta cumulativa (Vnc) del volume di biogas prodotto. In particolare, quest'ultima misura è stata calcolata per differenza fra il valore del volume medio di biogas e quello del bianco (Formula 8):

$$Vnc_{biogas} = Vc_{biogas} - Vc_{bianco} \quad (8)$$

dove:

- Vc_{biogas} rappresenta il volume cumulativo del biogas che viene prodotto all'interno di una bottiglia contenente sia substrato che inoculo ad un determinato tempo t (mL);
- Vc_{bianco} rappresenta il volume cumulativo del biogas prodotto all'interno di una bottiglia contenente solo l'inoculo, ossia il bianco, ad un determinato tempo t (mL).

Dai risultati ottenuti sono stati calcolati i seguenti parametri: la produzione media specifica di biogas (*average specific biogas production*, SGP) in $Nm^3_{biogas}/tTVS$, la produzione media specifica di metano (*average specific methane production*, SMP) in $Nm^3_{metano}/tTVS$ e l'attività in $Nm^3_{biogas}/tTVS*d$ (Formule 9, 10 e 11):

$$SGP = \frac{Vnc_{biogas}}{gTVS_{substrato}} * 1000 \quad (9)$$

$$SMP = \left(\frac{Vnc_{biogas}}{gTVS_{substrato}} * 1000 \right) * \%CH_4 \quad (10)$$

$$Attività = \frac{[SGP(i) - SGP(i-1)]}{[t(i) - t(i-1)]} \quad (11)$$

dove:

- SGP (i) e SGP (i-1) rappresentano i valori di produzione specifica di biogas rispettivamente al tempo $t(i)$ e al tempo $t(i-1)$.

Il test BMP ha permesso di calcolare anche la costante di idrolisi del substrato, che rappresenta un'informazione importante dato che l'idrolisi costituisce la fase limitante del processo di digestione anaerobica.

Prendendo in considerazione la prima parte delle curve sperimentali riferite alla produzione di biogas è stata calcolata la costante di idrolisi del substrato k_h (d^{-1}) per un modello di primo ordine di idrolisi (Formula 12):

$$\frac{dS}{dt} = -k_h S \quad (12)$$

dove:

- S rappresenta la concentrazione del substrato biodegradabile, t rappresenta il tempo e k_h la costante di idrolisi di primo ordine.

Da cui ne deriva, in seguito a passaggi matematici, la Formula 13 (Angelidaki et al., 2009) che permette di misurare la degradazione del substrato utilizzando la produzione di biogas, dato che non è sempre semplice e corretto utilizzare la misura di COD:

$$\ln \frac{B_{\infty} - B}{B_{\infty}} = -k_h t \quad (13)$$

dove:

- B_{∞} è il prodotto fra la produzione netta cumulativa di biogas e la percentuale di metano prodotta alla fine del test e descrive il valore massimo della produzione finale di metano (cumulativo netto) dell'ultimo giorno;
- B è il prodotto fra la produzione netta cumulativa di biogas e la percentuale di metano prodotta ad un determinato giorno del test e descrive la quantità di metano prodotto in un dato momento t del giorno i -esimo.

Questo parametro fornisce informazioni in merito alla tipologia di substrato, consentendo di valutare, nella catena di processi di digestione anaerobica, le cinetiche di idrolizzazione che sono specifiche per ogni tipo di substrato. Valori bassi sono caratteristici di substrati recalcitranti, mentre valori alti sono tipici di substrati più facilmente biodegradabili.

I test BMP sono stati considerati conclusi quanto la curva del tasso di produzione cumulativa del biogas raggiungeva il plateau intorno al 30° giorno di sperimentazione.

4.4. Metodi analitici

Solidi totali e solidi volatili

Il metodo analitico utilizzato per la determinazione dei solidi è di tipo gravimetrico e fa riferimento ai metodi standard APHA per le acque (Baird et al., 2017).

Un'aliquota delle matrici utilizzate è stata prelevata per la successiva fase di caratterizzazione e per ogni tipologia di matrice sono stati determinati i valori dei solidi totali (TS), dei solidi totali volatili (TVS), il rapporto TVS/TS. I solidi totali (TS) sono la frazione residua di fango che permane all'interno di un crogiolo in seguito all'evaporazione della sua componente liquida in un campione mediante essiccazione in stufa ad temperatura di 105°C, mentre i solidi volatili (TVS o VS) sono il contenuto di solidi che viene volatilizzato sottoponendo il residuo secco ad una fase di incenerimento in muffola ad una temperatura di 550°C e rappresentano un importante indice per valutare il contenuto delle sostanze organiche presenti all'interno di una matrice.

Per calcolare tutti questi valori sono state utilizzate le seguenti formulazioni (Formule 14, 15 e 16):

$$TS \left[\frac{g_{TS}}{kg_{TQ}} \right] = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 1000 \quad (14)$$

$$TVS \left[\frac{g_{TVS}}{kg_{TQ}} \right] = \frac{W_2 - W_3}{W_1 - W_0} \times 1000 \quad (15)$$

$$TVS/TS [\%] = \frac{TVS}{TS} \times 100 \quad (16)$$

Richiesta chimica di ossigeno (COD)

Aliquote di campione, prelevate a precisi intervalli di tempo, sono state filtrate attraverso una membrana con maglie di diametro di 0,2 μm . Per ogni tipologia di matrice, il contenuto totale di COD è stato determinato sommando sCOD e pCOD (quest'ultimo sul campione secco), calcolati tramite metodi standard APHA (Baird et al., 2017). L'sCOD è il contenuto di ossigeno necessario per ossidare chimicamente la sostanza organica presente all'interno di una matrice nella sua frazione liquida, mentre il pCOD è il quantitativo di ossigeno necessario per poter ossidare chimicamente la sostanza organica presente all'interno di una matrice nella sua frazione solida.

Nello specifico, il contenuto totale e solubile di COD è stato determinato tramite digestione acida con aggiunta di bicromato di potassio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e acido solforico (H_2SO_4), utilizzando un metodo colorimetrico (per l'sCOD) e titrimetrico (per il pCOD), quest'ultimo mediante titolazione standard APHA con reagenti Ag_2SO_4 , HgSO_4 , H_2SO_4 (concentrato al 96%) e indicatore ferroina, ad una temperatura di 105°C per un tempo di 24/48 h. Dopo un trattamento termico con un fornello a 150°C per 2 ore, è stato utilizzato uno spettrofotometro settato con un valore di assorbanza per un campione di bianco a 600 nm. In questo modo, misurando la quantità di cromo residuale (ioni Cr^{3+}) è stato possibile determinare il quantitativo di sostanza organica ossidata, dato che il valore del cromo derivante dalla titolazione col reagente ferro ammonio solfato ha la stessa concentrazione del bicromato utilizzato.

pH e alcalinità

Il metodo analitico utilizzato per la determinazione del pH dei campioni è di tipo potenziometrico e fa riferimento ai metodi standard AHPA per le acque.

Il valore del pH che è dato dalla concentrazione degli ioni idrogeno in soluzione dalla Formula 17 e viene determinato utilizzando un sensore (elettrodo a vetro) che consente di individuare la differenza di potenziale (mV) esistente, riconducibile al ponte salino che si crea tra il campione in esame e l'elettrolita presente all'interno dell'elettrodo: H^*

$$pH = -\log_{10} \times [H]^+ \quad (17)$$

La sua determinazione è possibile attraverso un'operazione di taratura con soluzioni tampone a pH noto. Successivamente è stato possibile calcolare (AHPA) l'alcalinità che esprime la capacità di un sistema di neutralizzare protoni e che viene determinata analiticamente sulla base del campione liquido, partendo da un valore iniziale di pH di 6,54-6,55. Tramite titolazione di acido cloridrico HCl 0,1 N, si registra una diminuzione del pH, fino a raggiungere quattro step di pH fondamentali per le successive misurazioni (6, 5, 4,4 e 4) e alla condizione finale in cui tutte le rimanenti basi coniugate sono state titolate. Infine, è stato possibile calcolare il valore di alcalinità parziale e totale, rispettivamente a valori di pH 6 e 4, la cui differenza (Formula 18) ha consentito di ottenere una stima della concentrazione degli acidi grassi volatili (VFA) contenuti all'interno dei campioni analizzati:

$$\Delta Alk \left[\frac{mg_{CaCO_3}}{L} \right] = Alk_{tot} - Alk_{parz} \quad (18)$$

5. Risultati e Discussione

5.1. Test di Cavitazione

Le Figure 22 e 23 mostrano rispettivamente le miscele prima di effettuare il pretrattamento di cavitazione e quelle a fine cavitazione. Si può notare come la miscela cavitata risulti più fluida ed omogenea.



Figura 22 e 23: Miscela non cavitata (sinistra) e cavitata (destra)

La valutazione gli effetti del pretrattamento di cavitazione con gli ultrasuoni è stata possibile dalla stima del tasso di solubilizzazione e del grado di disintegrazione dei substrati utilizzati durante la sperimentazione. Nello specifico, i dati relativi ai valori di COD totale e solubile sono stati utilizzati per il calcolo del grado di disintegrazione (DD%), parametro utile per la quantificazione dell'efficienza di disintegrazione della matrice oggetto di analisi (Kunz & Wagner, 1994).

In Figura 24 è riportato l'andamento dell'sCOD della miscela durante il test di cavitazione alle diverse densità di potenze.

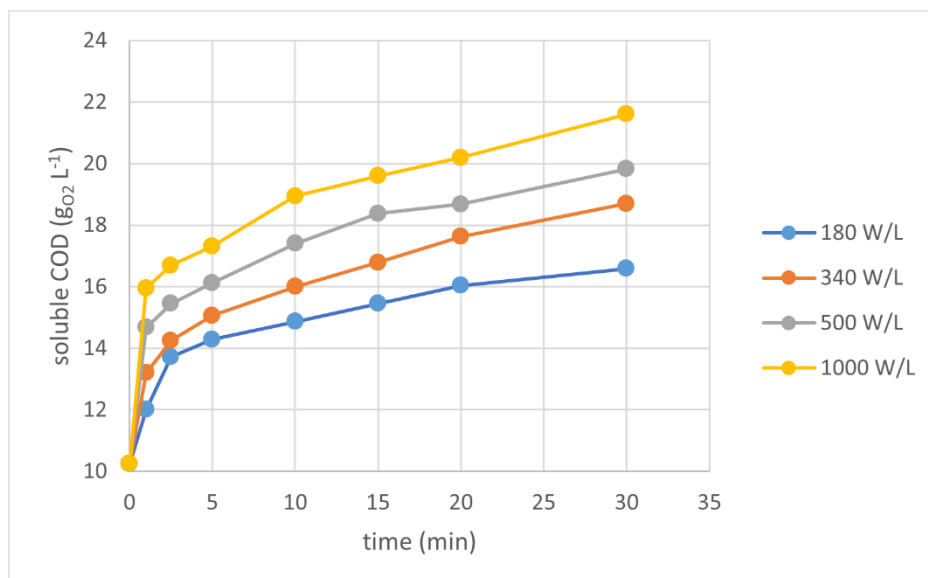


Figura 24: Andamenti del COD solubile delle miscele pretrattate con i quattro diversi valori di potenza di densità.

Analizzando gli andamenti della Figura 24 è possibile notare facilmente che tutte e quattro le differenti condizioni di densità di potenza hanno portato ad un rilevante incremento del COD solubile della miscela

SS+PM. I valori più alti registrati a fine test sono quelli a densità di potenza di 500 e 1000 W L⁻¹: rispettivamente 19,8 g_{O2} L⁻¹ (+ 94 %), e 21,6 g_{O2} L⁻¹ (+ 111 %).

Effettuando un confronto con studi presenti in letteratura inerenti all'aumento del COD solubile tramite l'utilizzo degli ultrasuoni, i risultati ottenuti da questo studio danno valori superiori (Tabella 5).

Tabella 5: Confronto dei valori di incremento dell'sCOD di questo studio con altri studi in letteratura in merito all'utilizzo del pretrattamento con gli ultrasuoni

AUTORI	Substrati	sCOD (% increm.)	Densità di potenza (W L ⁻¹)	Tempo (minuti)
Questo studio	Miscela WAS + PM	62	180	30
		83	200	30
		94	340	30
		111	1000	30
Cesaro et al. (2012)	Fanghi attivi + FORSU	60	100, 200 e 400	30 e 60
Şenol (2021)	Miscela fanghi	2,9-67,9	500	0,5 ÷ 240 (s)

Come si può notare dalla Tabella 5, studi come quelli di Cesaro et al. (2012) e di Şenol (2021), condotti su una miscela di fanghi, hanno registrato un aumento rispettivamente del 60% e fino a circa il 70%, operando però con differenti valori di densità di potenza e di tempi di irradiazione del substrato rispetto a questo studio. Dal confronto delle condizioni operative, è evidente che con 30 minuti di esposizione agli ultrasuoni e con valori medi di densità di potenza (200 e 340) si sono potuti ottenere valori di incremento dell'sCOD che si aggiravano tra l'83% e il 94%, permettendo quindi un dispendio energetico minore rispetto all'utilizzo di condizioni operative di densità più elevate. Altri autori invece (Chang et al., 2011), utilizzando sempre una miscela di fanghi, hanno registrato incrementi maggiori dell'sCOD (da 525 a 4690% in più), ma è necessario considerare anche che le loro sperimentazioni sono state condotte con valori operativi maggiori (densità di potenza 1200 W L⁻¹ e tempi fino a 60') di quelli utilizzati in questo lavoro di tesi. Di conseguenza, bisogna valutare se è conveniente a livello energetico operare con queste condizioni operative.

La Figura 25 mostra la capacità dei substrati sonicati a frammentarsi in particelle più piccole, misurata tramite il grado di disintegrazione, parametro che non è collegato alla composizione chimica dei substrati ma che indica semplicemente la loro tendenza a disgregarsi. Si sono registrati incrementi del DD% dal 15,7% (per 180 W L⁻¹) al 28,6% (per 1000 W L⁻¹).

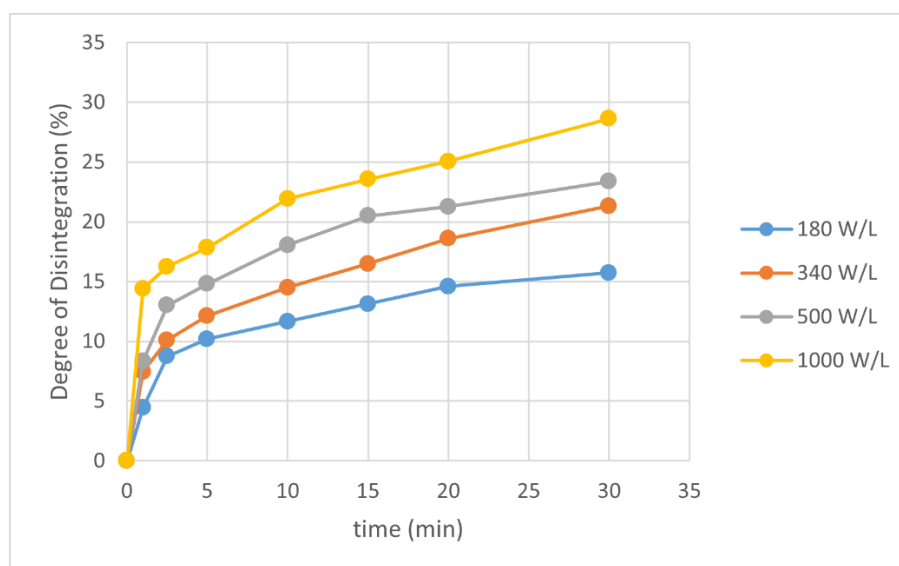


Figura 25: Effetto del pretrattamento di cavitazione espresso come grado di disintegrazione (DD %).

Confrontando i quattro valori di densità di potenza utilizzata, è possibile affermare che le due più promettenti risultano essere quelle a 340 W L⁻¹ e a 1000 W L⁻¹. La prima perché ottiene quasi le stesse rese di disintegrazione del substrato della condizione a 500 W L⁻¹ ma sicuramente con un dispendio energetico minore, la seconda perché rappresenta la condizione che consente di ottenere i risultati più alti del grado di disintegrazione. La scelta fra i due parametri operativi con i quali si vuole lavorare, è da valutare in base agli scopi della sperimentazione e ai costi di esercizio, di conseguenza, va fatta caso per caso.

I valori finali ottenuti risultano superiori a quelli confrontabili con studi presenti in letteratura inerenti all'aumento del grado di disintegrazione dei fanghi tramite l'utilizzo degli ultrasuoni (Tabella 6).

Tabella 6: Confronto dei valori di incremento del DD% di questo studio con altri studi in letteratura in merito all'utilizzo del pretrattamento con gli ultrasuoni

AUTORI	Substrati	DD% (% increm.)	Densità di potenza (W L⁻¹)	Potenza (W)
Questo studio	Miscela WAS + PM	15,7	180	45
		21,3	200	85
		23,4	340	125
		28,6	1000	250
Delmas et al. (2015)	Fanghi attivi WAS	8-23	100-240	100
		9,5-24,0	100-720	360
Lippert et al. (2018)	Fanghi attivi WAS (1)	1-22	/	300

Come si può notare dalla Tabella 6, studi condotti da Delmas et al. (2015) e da Lippert et al. (2018) sui fanghi attivi hanno registrato un aumento del grado di disintegrazione. In particolare, Delmas et al. (2015) sono riusciti ad ottenere dei risultati simili a quelli di questo lavoro ma con valori di potenza e di densità di potenza differenti. Quello maggiormente evidente è il primo, in quanto, con valori più bassi di condizioni operative, si sono raggiunti gli stessi valori di prestazioni di questo studio a 340 W L⁻¹ di densità di potenza. A differenza dei precedenti, Lippert et al. (2018) hanno studiato gli effetti del pretrattamento con gli ultrasuoni su tre tipi di fanghi attivi che si differenziavano per i diversi valori di TS (%FM), VS (%FM) e sCOD (mg_{O2} L⁻¹). Uno di questi ha dato buoni risultati di incremento del grado di disintegrazione ma con valori di potenza maggiore rispetto a quelli utilizzati in questo studio, necessitando di conseguenza considerazioni a livello energetico in merito alla sua fattibilità.

Parallelamente alla Figura 25, osservando la Figura 26, è evidente che il pretrattamento ad ultrasuoni ha permesso di solubilizzare una quantità rilevante del COD disponibile nella miscela WAS+PM, compresa fra il circa 10,7 % (ottenuto a valori di densità pari a 180 W L⁻¹) e il 19,5 % (con 1000 W L⁻¹) del massimo COD ottenibile tramite la disintegrazione chimica. Inoltre, si può notare che in tutti i test il tasso di solubilizzazione del COD (g_{O2} L⁻¹ min⁻¹) ha raggiunto un valore massimo all'inizio della sperimentazione, indicando quindi che il pretrattamento sia maggiormente efficiente nei primi minuti del processo.

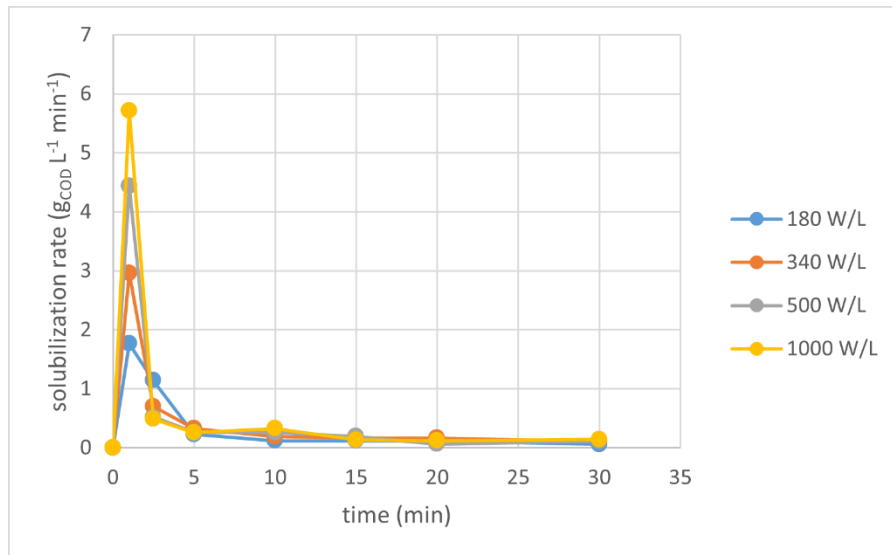


Figura 26: Effetto del pretrattamento di cavitazione espresso come tasso di solubilizzazione ($g_{cob} L^{-1} min^{-1}$).

Nello specifico, confrontando i grafici in Figura 25 e 26, è possibile notare che le prime due condizioni con densità di potenza pari rispettivamente a $180 W L^{-1}$ e a $340 W L^{-1}$ mostrano andamenti più simili, a differenza della terza condizione che è caratterizzata da un valore maggiore di densità di potenza ($500 W L^{-1}$) e che si discosta leggermente pur mantenendo un andamento simile. La quarta condizione invece ($1000 W L^{-1}$) è quella che si discosta di più dalle tre precedenti, in quanto raggiunge valori più elevati, indice che è una condizione che consente di ottenere migliori rese di solubilizzazione e di disintegrazione

La Figura 27 mostra quanto sCOD è presente rispetto al tempo zero, evidenziando l'incremento del valore di sCOD fino al 15° minuto di trattamento con gli ultrasuoni per i diversi valori di densità di potenza. Dai risultati ottenuti è evidente che l'incremento è costante ed aumenta ulteriormente utilizzando una condizione con un valore di densità di potenza sempre più elevato. Inoltre, risulta maggiormente marcata la differenza fra la prima e la quarta condizione operativa, in particolare al 1° minuto di esposizione agli ultrasuoni.

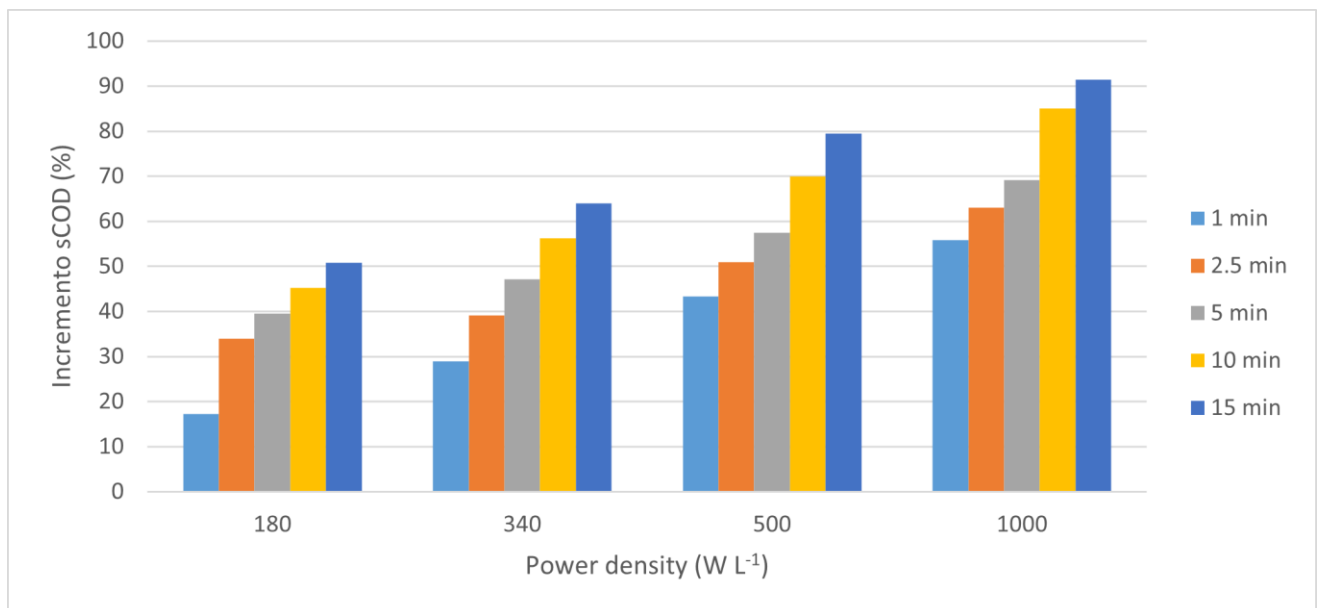


Figura 27: Confronto fra i valori massimi raggiunti dal grado di disintegrazione e del tasso di solubilizzazione a differenti livelli di densità di potenza.

Confrontando le Figure 25, 26 e 27, spiccano evidenti due considerazioni. La condizione operativa peggiore è quella con valori bassi di densità di potenza, ossia pari a 180 W L^{-1} , mentre quella migliore è quella col valore più alto di tale parametro, ossia 1000 W L^{-1} . Il divario fra questi due valori di densità di potenza è maggiormente evidenziato dal fatto che le rese della condizione operativa migliore risultano quasi il doppio di quella della condizione peggiore.

In secondo luogo, è possibile notare (Figure 25 e 26) che la seconda e la terza condizione (rispettivamente 340 W L^{-1} e 500 W L^{-1}) raggiungono rese finali abbastanza simili, eccetto per il 10° e il 15° minuto in cui (vedi Figura 25) è visibile il discostamento fra i due andamenti. La differenza principale fra queste due condizioni si nota maggiormente considerando gli andamenti del grado di solubilizzazione (Figura 27), in cui nei primi minuti di esercizio si registra un picco di incremento percentuale dell'sCOD al minuto pari a 28,9% per 340 W L^{-1} e a 43,3% per 500 W L^{-1} .

Sulla base di queste considerazioni, la scelta più favorevole su quale condizione utilizzare per effettuare un pretrattamento con gli ultrasuoni efficiente deve essere ponderata in base all'applicazione finale, alla geometria dei reattori (Gogate et al., 2011), facendo inoltre una valutazione di carattere socio-economico ed ambientale. Ad ogni modo, quel che risulta da queste prove su scala laboratorio è che lavorare con valori ottimali di densità di potenza permette di incrementare l'attività di cavitazione e, di conseguenza, si otterranno migliori rese di solubilizzazione del COD e di disintegrazione del substrato in esame.

È importante tenere in considerazione che l'aumento dell'intensità di questo parametro oltre il suo valore ottimale, può portare ad effetti negativi sull'attività cavitazionale, riducendola a causa dell'aggregazione delle bolle che portano successivamente alla formazione di agglomerati (Contamine et al., 1995).

In Tabella 7 sono presenti tutti i valori ottenuti a fine test in merito ai parametri di COD solubile, grado di disintegrazione $DD\%$ e incremento dell'sCOD.

Tabella 7: Effetti del pretrattamento ad ultrasuoni sulla solubilizzazione del COD e sul grado di disintegrazione

	COD solubile a fine test ($\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$)	Grado di disintegrazione ($DD\%$)	Massimo tasso di solubilizzazione ($\text{gO}_2 \text{ L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
Bianco (ctrl)	$10,2 \pm 0,6$	-	-
180 W L⁻¹	$15,4 \pm 0,9$	$13,1 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,9$
340 W L⁻¹	$16,8 \pm 0,5$	$16,5 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,9$
500 W L⁻¹	$18,4 \pm 0,8$	$20,5 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,8$
1000 W L⁻¹	$19,6 \pm 0,4$	$23,6 \pm 0,5$	$5,7 \pm 0,7$

5.2 Test del potenziale di biometanazione

Il test di BMP è stato condotto per consentire di valutare gli effetti del pretrattamento di sonicazione per mezzo degli ultrasuoni sui campioni utilizzati come substrato per il processo di digestione anaerobica e per migliorare sia la biodegradabilità della miscela WAS+PM che le rese di conversione in metano. In Figura 28 sono ripostati i risultati della Produzione Specifica di Metano ($SMP, \text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{ tTVS}^{-1}$) del campione non pretrattato (bianco) di controllo e di quelli pretrattati alle varie densità di potenza ($180, 340, 500$ e 1000 W L^{-1}). Le curve sperimentali risultanti dai vari test hanno evidenziato un andamento regolare e abbastanza omogeneo per quanto riguarda l'SMP, senza significative evidenze (Figura 28).

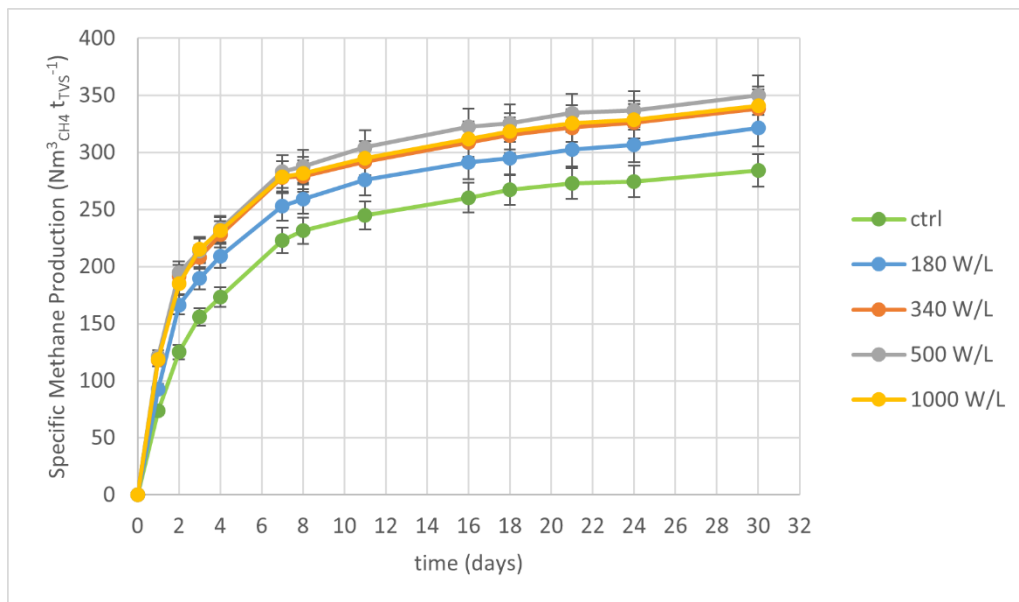


Figura 28: Produzione specifica di metano (SMP, $\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{tTVS}^{-1}$)

In tutte le condizioni sono stati registrati valori più elevati di SMP, con il valore più alto in prossimità delle densità di potenza pari a 500 e 1000 W L^{-1} : rispettivamente 350 (+ 23,1 % rispetto al campione di controllo) e 340,7 (+ 19,9 %) $\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{tTVS}^{-1}$ (Tabella 8).

Tabella 8: Risultati delle produzioni specifiche di biogas, metano, contenuto di metano in % e coefficiente di idrolisi

	SGP ($\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{tTVS}^{-1}$)	SMP ($\text{Nm}^3_{\text{CH}_4} \text{tTVS}^{-1}$)	CH ₄ contenuto (%)	h _i (d ⁻¹)
Bianco (ctrl)	450,3	284,2	63,1	0,292
180 W L⁻¹	503,3	321,3	63,8	0,360
340 W L⁻¹	531,1	338,2	63,7	0,372
500 W L⁻¹	548,1	350,0	63,9	0,410
1000 W L⁻¹	533,3	340,7	63,9	0,399

Osservando la Figura 29 è possibile trarre tre considerazioni in merito ai risultati ottenuti.

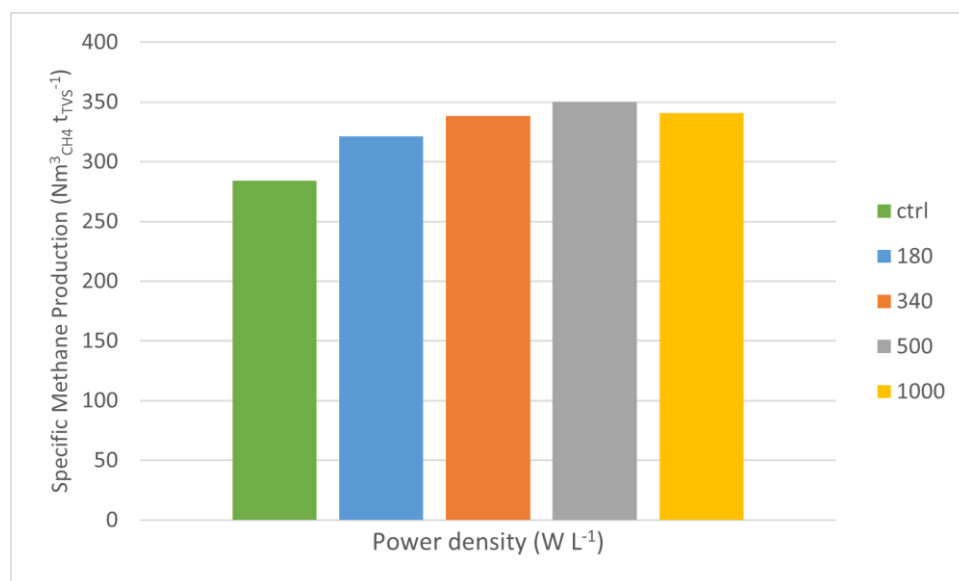


Figura 29: Confronto fra le rese massime di produzione di metano alle differenti condizioni di densità di potenza.

In primo luogo, è evidente che l'utilizzo del pretrattamento che sfrutta gli ultrasuoni consente di aumentare l'SMP, difatti, il campione di controllo, ossia il bianco, rappresentato in grafico col colore verde (Figura 29), è quello che più si discosta dagli altri.

La seconda informazione evidente è riferita alla condizione che ha registrato il maggior incremento di produzione specifica di metano, quella rappresentata dalla sonicazione con un valore di densità di potenza pari a 500 W L^{-1} a differenza della condizione a 1000 W L^{-1} , giustificabile dal fatto che probabilmente il valore di 500 W L^{-1} rappresenta il valore ottimale di intensità di potenza, oltre il quale, le rese diminuiscono invece di aumentare.

Altro punto che si può notare è che la seconda e l'ultima condizione operativa, rispettivamente a 340 W L^{-1} e a 1000 W L^{-1} , sono quasi identiche, infatti, registrano entrambe un incremento medio del contenuto di metano pari a 63,8%. Nell'ottica di un utilizzo su grande scala, la scelta sicuramente cadrà su valori di densità di potenza di 340 W L^{-1} in modo tale da contenere il dispendio energetico del processo di pretrattamento.

L'ultima considerazione da fare è inerente all'andamento delle curve sperimentali. Come si può notare, fino al 7° giorno gli andamenti dell'SMP, ad eccezione della prima condizione operativa (180 W L^{-1}), sono pressoché uguali, indice che la digestione anaerobica nelle prime fasi, superato un certo valore di densità di potenza, è uguale per qualsiasi tipo di condizione di pretrattamento. Dall'8° giorno, invece, si registra un andamento poco più elevato per valori di densità pari a 500 W L^{-1} , mentre gli altri due viaggiano in parallelo.

Nella Tabella 9 sono riportati i valori finali dell'incremento della produzione di metano di questo studio paragonati a quelli di altri studi.

Tabella 9: Confronto dei valori di incremento percentuale dell'SMP rispetto alla miscela non sonicata fra questo ed altri studi in letteratura in merito all'utilizzo del pretrattamento con gli ultrasuoni

AUTORI	Substrati	SMP (% increm.)	Densità di potenza (W L^{-1})	Potenza (W)
Questo studio	Miscela SS + PM	13	180	45
		19	200	85
		23,1	340	125
		19,9	1000	250
Cesaro et al. (2012)	Fanghi attivi + FORSU	24	100, 200 e 400	0-750
Anacleto et al. (2022)	Monodigeriti per deiezioni avicole	19	/	/

Come si può notare dalla Tabella 9, i risultati ottenuti da questa sperimentazione sull'incremento della resa di biometanazione nei test BMP, a confronto con quelli ottenuti da studi condotti da Cesaro et al. (2012), risultano leggermente inferiori, ma è anche da tenere in considerazione che la miscela di fanghi attivi + FORSU utilizzata come substrato è stata pretrattata con valori anche maggiori di potenza rispetto a quelli utilizzati in questo studio di tesi. D'altro canto, se questi risultati vengono paragonati a lavori successivi e più recenti presenti in letteratura, condotti da Anacleto et al. (2022) su substrati monodigeriti per le deiezioni avicole, si registrano incrementi delle rese di CH_4 tramite l'utilizzo degli ultrasuoni.

Il motivo per cui è stato possibile ottenere valori più elevati di SMP con i substrati pretrattati con gli ultrasuoni rispetto al substrato di controllo è dovuto alla solubilizzazione di parte del COD disponibile all'interno del campione, che ha portato di conseguenza ad incrementare il coefficiente di idrolisi h_i nei test di BMP (Tabella 10). La corretta valutazione di quest'ultima costante è importante per poter determinare la produzione potenziale di biogas e valutare anche l'efficienza del processo di digestione anaerobica.

Tabella 10: Valori del coefficiente di idrolisi h_i e del suo incremento percentuale del substrato di controllo e di quelli sonicati.

	h_i (d ⁻¹)	h_i % (% increm.)
Bianco (ctrl)	0,292	0,0
180 W L⁻¹	0,360	23,4
340 W L⁻¹	0,372	27,3
500 W L⁻¹	0,410	40,2
1000 W L⁻¹	0,399	36,6

Il graduale aumento del coefficiente h_i riflette la velocità con cui i composti organici complessi sono stati convertiti in composti più semplici e più facilmente fermentabili dai microrganismi coinvolti nell'intero processo di digestione. In particolare, per i primi 2 giorni della sperimentazione si sono registrati elevati incrementi della costante di idrolisi, proprio perché all'inizio della digestione anaerobica si hanno elevati valori delle cinetiche di reazione dei microrganismi. Inoltre, è evidente sempre il gap fra i campioni di miscela sonicati e il campione di controllo non pretrattato e, in secondo luogo, il fatto che la condizione che ha dato risultati più elevati è quella con un valore di densità di potenza pari a 500 W L⁻¹.

Un altro parametro che è stato preso in considerazione è l'attività batterica (espressa in Nm³ kg_{TVS}⁻¹ d⁻¹), legato all'SGP, che fornisce informazioni sul processo di produzione di biogas attraverso la digestione anaerobica e che indica quanto i batteri sono attivi nel trasformare la sostanza organica disponibile in biogas. L'importanza di tale parametro risiede nel fatto che il suo monitoraggio consente di ottimizzare il processo di digestione anaerobica e di garantire una produzione costante di biogas.

Dagli andamenti riportati in Figura 30 è evidente che questo parametro raggiunge valori massimi durante le prime fasi del test (primi 3-4 giorni) raggiungendo il valore massimo di 121 Nm³ biogas t_{TVS}⁻¹ d⁻¹ con la condizione di densità di potenza di 500 W L⁻¹.

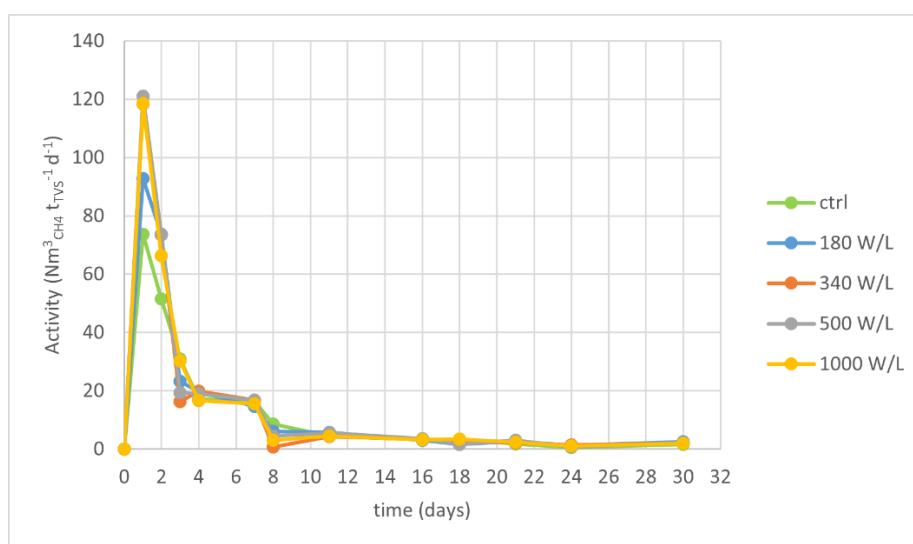


Figura 30: Andamento dell'attività dei substrati nei test BMP

Come da previsione, i primi giorni della sperimentazione sono caratterizzati da valori elevanti di attività batterica che rispecchiano il costante aumento dell'SGP, invece, per i giorni successivi al 20°, si registrano valori di attività quasi prossimi allo zero, esattamente quando l'SGP inizia a stabilizzarsi nel tempo.

Inoltre, è possibile osservare che le attività dei substrati pretrattati, fatta eccezione per quello con un valore di densità di potenza pari a 180 W L⁻¹, hanno registrato un incremento di circa il 30% rispetto al valore del

bianco. Altro aspetto importante è che le condizioni con i valori maggiori di densità di potenza sono quelli che hanno permesso di ottenere il maggior incremento della produzione specifica di biogas, rispettivamente $184 \text{ Nm}^3 \text{ biogas t}_{\text{TVS}}^{-1}$ e $188 \text{ Nm}^3 \text{ biogas t}_{\text{TVS}}^{-1}$ per le condizioni di 500 W L^{-1} e 1000 W L^{-1} . Di conseguenza, nell'ottica di un possibile utilizzo di un pretrattamento ad ultrasuoni su scala reale, risulta più conveniente sfruttare valori di densità di potenza pari a 500 W L^{-1} , in quanto, raddoppiando tale valore di potenza, vi è poca differenza di rendimento e in secondo luogo perché dal 3° all'11° giorno della sperimentazione si registrano valori leggermente maggiori rispetto alla condizione con 1000 W L^{-1} ; considerazioni che portano sicuramente ad un risparmio energetico per ottenere una resa uguale o addirittura leggermente superiore.

6. Conclusioni

In questo studio si è voluta indagare la fattibilità del pretrattamento con cavitazione ultrasonica, per valutarne l'effetto sulle rese di produzione di biogas in un processo di digestione anaerobica.

Basando il lavoro sul processo di cavitazione ad ultrasuoni, si è deciso di operare con una miscela di due differenti substrati, provenienti da reflui civili e zootecnici (Fango e Pollina) e, al fine di valutare le potenzialità di tale metodo, si è deciso misurare le rese di biometanazione tramite dei test BMP.

Il lavoro sperimentale ha permesso di mettere in evidenza alcuni risultati dei parametri calcolati:

- Dalla letteratura, valori ottimali del contenuto di solidi totali TS (2,3 – 3,2%) risultano essere una caratteristica importante per garantire efficacia al pretrattamento ad ultrasuoni. Nonostante quanto emerso, in questo lavoro di tesi si è operato con un valore maggiore di TS (5,6%) dato che è stato necessario miscelare il fango di supero con la pollina per ridurre l'elevato contenuto di solidi totali di quest'ultimo substrato.
- Dai risultati ottenuti è evidente che la cavitazione con diversi livelli di densità di potenza ha portato ad un aumento considerevole di tutti i parametri osservati nelle prime fasi della sperimentazione, seguite da un andamento costante nel tempo. Nello specifico, si sono registrati aumenti fino al 111% per il COD solubile con densità di potenza pari a 1000 WL⁻¹ e 23,1% per l'SMP rispetto al campione di controllo utilizzando valori di densità di potenza pari a 500 WL⁻¹.
- Le rese di disintegrazione hanno evidenziato un aumento del DD_% del 28,6% e del tasso di solubilizzazione SLB_% del 19,5% entrambi per i campioni trattati con valori di densità di potenza pari a 1000 WL⁻¹. Inoltre, si è registrato un incremento del coefficiente di idrolisi h_i del 40,2% con valori di densità di potenza pari a 500 WL⁻¹.

Quello che emerge dai risultati ottenuti è che valori elevati di densità di potenza permettono di registrare elevate rese di produzione in un processo di digestione anaerobica e, allo stesso modo, è possibile ottenere risultati simili o di poco inferiori con valori minori di densità di potenza, andando a risparmiare a livello di dispendio energetico. Questo risultato è facilmente spiegabile dal fatto che esiste un limite di densità di potenza oltre al quale si ottengono valori simili.

Nonostante i risultati ottenuti da questo studio e da quelli presenti in letteratura abbiano comprovato l'efficacia del pretrattamento dei fanghi mediante ultrasuoni, ci sono degli aspetti da tenere in considerazione. Ulteriori studi dovrebbero concentrarsi sull'ottimizzazione dei parametri operativi come la frequenza, la densità di potenza, il tempo di irradiazione, ma anche l'influenza di altri parametri come il pH, la temperatura, il rapporto alimentazione/inoculo (F/M), il tempo di ritenzione e il tasso di carico organico. Un'altra opzione potrebbe riguardare la possibilità di combinare questa tecnica con altre strategie di pretrattamento o di implementare nuove configurazioni impiantistiche per i reattori. Infine, oltre ad essere necessarie ulteriori sperimentazioni, risulta necessario far fronte anche ai vincoli economici che queste tecnologie impongono, in modo tale da permettere in futuro a questa tecnica di assumere un ruolo importante nella gestione di questi reflui.

In molti Paesi in via di sviluppo e sottosviluppati, il letame animale è una risorsa preziosa che potrebbe essere utilizzata in modo più efficiente per produrre biogas e fertilizzanti naturali. Tuttavia, la mancanza di conoscenze e di infrastrutture adeguate limita le opportunità di sfruttare appieno queste risorse.

Le politiche pubbliche che promuovono la gestione sostenibile del letame e l'utilizzo del biogas possono contribuire in modo significativo alla riduzione delle emissioni di gas serra, alla produzione di energia rinnovabile e alla creazione di posti di lavoro nel settore agricolo.

Concludendo, investire in ricerca e sviluppo per migliorare i pretrattamenti del letame può contribuire a rendere più efficiente l'utilizzo di questa risorsa. È importante che i governi e le organizzazioni internazionali sostengano e promuovano queste iniziative per garantire un futuro più verde e sostenibile per tutti.

7. Bibliografia

- Addeo, N. F., Nocera, F. P., Toscanesi, M., Trifuoggi, M., Bovera, F., De Martino, L., & De Prisco, R. (2023). On effect of poultry manure treatment with Effective Microorganisms with or without zeolite. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(39), 91189–91198. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28793-2>
- Agarkoti, C., Thanekar, P. D., & Gogate, P. R. (2021). Cavitation based treatment of industrial wastewater: A critical review focusing on mechanisms, design aspects, operating conditions and application to real effluents. *Journal of Environmental Management*, 300, 113786. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113786>
- Ahring, B. K., Ibrahim, A. A., & Mladenovska, Z. (2001). Effect of Temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbiological population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. In *Wat. Res* (Vol. 35, Issue 10).
- Al Seadi, T., Stupak, I., & Smith, C. T. (2018). Governance of environmental sustainability of manure-based centralised biogas production in Denmark (J. D. Murphy, Ed.). IEA Bioenergy Task 37, 2018: 6.
- Al-Ghouti, M. A., Khan, M., Nasser, M. S., Al-Saad, K., & Heng, O. E. (2021). Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: Insights into sustainable management and conservation of resources. In *Environmental Technology and Innovation* (Vol. 21). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101267>
- Anacleto, T. M., Oliveira, H. R., Diniz, V. L., de Oliveira, V. P., Abreu, F., & Enrich-Prast, A. (2022). Boosting manure biogas production with the application of pretreatments: A meta-analysis. *Journal of Cleaner Production*, 362, 132292. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.132292>
- Anaerobic digestion; modern theory and practice: Edited by P. N. Hobson and A. D. Wheatley. 269pp. 1993. Elsevier Applied Science, London. (1994). *International Journal of Biochemistry*, 26(6), 856. [https://doi.org/10.1016/0020-711X\(94\)90122-8](https://doi.org/10.1016/0020-711X(94)90122-8)
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., & Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, 59(5), 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Angelidaki, I., Schmidt, J. E., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (1998). An automatic system for simultaneous monitoring of gas evolution in multiple closed vessels. *Journal of Microbiological Methods*, 33(1), 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0167-7012\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0167-7012(98)00044-X)
- Antoniou, N., Monlau, F., Sambusiti, C., Ficara, E., Barakat, A., & Zabaniotou, A. (2019). Contribution to Circular Economy options of mixed agricultural wastes management: Coupling anaerobic digestion with gasification for enhanced energy and material recovery. *Journal of Cleaner Production*, 209, 505–514. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.10.055>
- Asgharzadehahmadi, S., Abdul Raman, A. A., Parthasarathy, R., & Sajjadi, B. (2016). Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 302–314. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.030>
- Askarniya, Z., Sun, X., Wang, Z., & Boczkaj, G. (2023). Cavitation-based technologies for pretreatment and processing of food wastes: Major applications and mechanisms – A review. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140388. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.140388>
- Badve, M. P., Bhagat, M. N., & Pandit, A. B. (2015). Microbial disinfection of seawater using hydrodynamic cavitation. *Separation and Purification Technology*, 151, 31–38. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2015.07.020>

- Baird, R., Eaton, A. D., Rice, E. W., Bridgewater, L., American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- Barber, W. P. (2005). The effects of ultrasound on sludge digestion. *Water and Environment Journal*, 19(1), 2–7. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2005.tb00542.x>
- Bhardwaj, S., & Das, P. (2017). A Review: Advantages and Disadvantages of Biogas. *International Research Journal of Engineering and Technology*. www.irjet.net
- Bhat, A. P., & Gogate, P. R. (2021). Cavitation-based pre-treatment of wastewater and waste sludge for improvement in the performance of biological processes: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 104743. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104743>
- Birkmose. (2012). Afgasning af gylle reducerer lugtgener. www.landbrugsinfo.dk. Available from: https://www.landbrugsinfo.dk/energi/biogas/sider/afgasning_af_gylle_reducerer_lugtgener.aspx.
- Bonomo, L. (2008). Trattamenti delle acque reflue. McGraw-Hill. *McGraw-Hill*.
- Bougrier, C., Carrère, H., & Delgenès, J. P. (2005). Solubilisation of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chemical Engineering Journal*, 106(2), 163–169. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2004.11.013>
- Capson-Tojo, G., Rouez, M., Crest, M., Steyer, J.-P., Delgenès, J.-P., & Escudie, R. (2016). Food waste valorization via anaerobic processes: a review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 15(3), 499–547. <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9405-y>
- Carpenter, J., Badve, M., Rajoriya, S., George, S., Saharan, V. K., & Pandit, A. B. (2017). Hydrodynamic cavitation: An emerging technology for the intensification of various chemical and physical processes in a chemical process industry. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(5), 433–468. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0032>
- Cavinato, C., Bolzonella, D., Fatone, F., Cecchi, F., & Pavan, P. (2011). Optimization of two-phase thermophilic anaerobic digestion of biowaste for hydrogen and methane production through reject water recirculation. *Bioresource Technology*, 102(18), 8605–8611. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.03.084>
- Cecchi, F., Battistoni, P., Pavan, P., Bolzonella, D., & Innocenti, L. (2005). “Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. Aspetti fondamentali, progettuali, gestionali, di impatto ambientale ed integrazione con la depurazione delle acque reflue”. *Edizioni APAT: Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici. Manuali e linee guida 13/2005, Roma*. www.apat.it
- Cesaro, A., Naddeo, V., Amodio, V., & Belgiorno, V. (2012). Enhanced biogas production from anaerobic codigestion of solid waste by sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 596–600. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.09.002>
- Chang, T. C., You, S. J., Damodar, R. A., & Chen, Y. Y. (2011). Ultrasound pre-treatment step for performance enhancement in an aerobic sludge digestion process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5), 801–808. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2011.01.003>
- Chatterjee, B., & Mazumder, D. (2019). Role of stage-separation in the ubiquitous development of Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste: A critical review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 104, pp. 439–469). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.026>
- Chen, J., Li, J., Ye, B., Zhang, X., Tyagi, R. D., & Gao, X. (2021). Energy balance assessment on chicken manure for biogas production in Rabat-Salé-Zemmour-Zair of Morocco. *Journal of Environmental Management*, 299. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113656>
- Clements, L. J., Salter, A. M., Banks, C. J., & Poppy, G. M. (2012). The usability of digestate in organic farming. *Water Science and Technology*, 66(9). <https://doi.org/10.2166/wst.2012.389>
- Commissione Europea. (2019). IT IT Commissione Europea Bruxelles 640 final Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato economico e sociale Europeo e al

- Conrad, R., & Wetter, B. (1990). Influence of temperature on energetics of hydrogen metabolism in homoacetogenic, methanogenic, and other anaerobic bacteria. In *Arch Microbiol* (Vol. 155).
- Contamine, R. F., Wilhelm, A. M., Berlan, J., & Delmas, H. (1995). Power measurement in sonochemistry. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 2(1). [https://doi.org/10.1016/1350-4177\(94\)00010-P](https://doi.org/10.1016/1350-4177(94)00010-P)
- Damato, V. (2020). Disinfezione dell'acqua per mezzo della cavitazione idrodinamica. Politecnico di Torino - Facoltà d'Ingegneria.
- Delmas, H., Le, N. T., Barthe, L., & Julcour-Lebigue, C. (2015). Optimization of hydrostatic pressure at varied sonication conditions - Power density, intensity, very low frequency - For isothermal ultrasonic sludge treatment. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25(1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.011>
- Demirel, B., & Scherer, P. (2008). The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: A review. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 7, Issue 2, pp. 173–190). <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9131-1>
- Dewulf, J., Van Langenhove, H., De Visscher, A., & Sabbe, S. (2001). *Ultrasonic degradation of trichloroethylene and chlorobenzene at micromolar concentrations: kinetics and modelling*. www.elsevier.nl/locate/ultsonch
- Dular, M., Griessler Bulc, T., Kosjek Jožef Stefan Institute, T., Krivograd Klemenčič, A., Dular, M., Griessler-Bulc, T., Gutierrez, I., Heath, E., Kosjek, T., Oder, M., Petkovšek, M., Rački, N., Ravnikar, M., Šarc, A., Širok, B., Zupanc, M., Žitnik, M., Kompare, B., Heath, E., ... Kompare, B. (2015). Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. *ULTRASONICS SONOCHEMISTRY*, 29, 577-588. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch>
- EBA. (2021). New report highlights biomethane ramp-up and best pathways for full renewable gas deployment.
- Elliott, A., & Mahmood, T. (2007). Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. In *Water Research* (Vol. 41, Issue 19, pp. 4273–4286). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.017>
- Energistyrelsen. (2016). *NOTAT Effekt af biogasproduktion på drivhusgasemissioner [Note. Effect of biogas production on greenhouse gas emissions]*. Available In: https://ens.dk/sites/ens.dk/files/Bioenergi/drivhusgas-effekt_af_biogas_4_okt_2016.pdf (In Danish).
- European Commission. (2020). A new circular economy action plan for a cleaner and more competitive Europe. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions.
- Fagerström, A., Al Seadi, T., Rasi, S., & Briseid, T. (2018). The Role of Anaerobic Digestion and Biogas in the Circular Economy (J. D. Murphy, Ed.). IEA Bioenergy Task 37.
- FitzGerald, P. A., Juric, J., Lo, C. P., Fleming, G., & Forster, C. F. (1993). Sonication as a Tool in Sludge Characterisation, 15th Australian Water and Wastewater Convention, Gold Coast, Queensland.
- Franceschelli, P. (2022). Biogas production from poultry manure: inhibition reduction and possible implementations for a more sustainable future.
- Frosch, R. A., & Gallopoulos, N. E. (1989). Strategies for Manufacturing. 261(3), 144–153. <https://doi.org/10.2307/24987406>
- Gogate, P. R., & Kabadi, A. M. (2009). A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. In *Biochemical Engineering Journal* (Vol. 44, Issue 1, pp. 60–72). <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006>
- Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review. *AIChE Journal*, 50(5), 1051–1079. <https://doi.org/10.1002/aic.10079>

- Gogate, P. R., Sutkar, V. S., & Pandit, A. B. (2011). Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 1066–1082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.069>
- Gole, V. L., & Gogate, P. R. (2012). A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainable feed stock using sonochemical reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 53, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.12.008>
- Hielscher, K. (2012). Ultrasonic milling and dispersing technology for nano-particles. In *MRS Online Proceedings Library Archive (OPL)*, 1479, pp. 21-26.
- Hodnett, M., Choi, M. J., & Zeqiri, B. (2007). Towards a reference ultrasonic cavitation vessel. Part 1: Preliminary investigation of the acoustic field distribution in a 25 kHz cylindrical cell. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(1), 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.01.003>
- Hogan, F., Mormede, S., Clark, P., & Crane, M. (2004). Ultrasonic sludge treatment for enhanced anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 50(9), 25–32. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0526>
- Iriti, M., Scarafoni, A., Pierce, S., Castorina, G., & Vitalini, S. (2019). Soil application of effective microorganisms (EM) maintains leaf photosynthetic efficiency, increases seed yield and quality traits of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants grown on different substrates. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(9). <https://doi.org/10.3390/ijms20092327>
- Ju, D. H., Shin, J. H., Lee, H. K., Kong, S. H., Kim, J. Il, & Sang, B. I. (2008). Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf-MBfR). *Desalination*, 234(1–3), 409–415. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2007.09.111>
- Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M., & Vijay, V. K. (2019). Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. In *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Woerden, F. V. (2018). *WHAT A WASTE 2.0 A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050 OVERVIEW*.
- Khanal, S. K., Grewell, D., Sung, S., & Van Leeuwen, J. (2007). Ultrasound applications in wastewater sludge pretreatment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 277–313. <https://doi.org/10.1080/10643380600860249>
- Khanh Nguyen, V., Kumar Chaudhary, D., Hari Dahal, R., Hoang Trinh, N., Kim, J., Chang, S. W., Hong, Y., Duc La, D., Nguyen, X. C., Hao Ngo, H., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2021). Review on pretreatment techniques to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Fuel*, 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119105>
- Krella, A. K. (2023). Degradation and Protection of Materials from Cavitation Erosion: A Review. In *Materials* (Vol. 16, Issue 5). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma16052058>
- Krishna, D., & Kalamdhad, A. S. (2014). Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1821–1830. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2014.07.024>
- Kunz, P., & Wagner, St. (1994). Results and outlooks of investigations of sewage sludge disintegration - Ergebnisse und Perspektiven aus Untersuchungen zur Klärschlamm-desintegration-, awt-abwassertechnik, Heft 1.
- Lippert, T., Bandelin, J., Musch, A., Drewes, J. E., & Koch, K. (2018). Energy-positive sewage sludge pre-treatment with a novel ultrasonic flatbed reactor at low energy input. *Bioresource Technology*, 264, 298–305. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.05.073>
- Liu, X., Yan, Z., & Yue, Z.-B. (2011). “Biogas”. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition)* (Vol. 3, pp. 99–114).

- Metcalf & Eddy. (2003). "Wastewater Engineering: Treatment and Reuse (Fourth Edition)" (Inc. McGraw-Hill Companies, Ed.).
- Metcalf & Eddy. (2006). *Ingegneria delle acque reflue. Quarta Edizione. McGraw-Hill.*
- Olsson, L., & Fallde, M. (2015). Waste(d) potential: A socio-technical analysis of biogas production and use in Sweden. *Journal of Cleaner Production*, *98*, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.015>
- Pandit, A. B., & Joshi, J. B. (1993). hydrolysis of fatty oils: effect of cavitation. *Chemical Engineering Science*, *48*(19), 3440–3442. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80164-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80164-L)
- Pang, Y. L., Abdullah, A. Z., & Bhatia, S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. In *Desalination* (Vol. 277, Issues 1–3, pp. 1–14). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.049>
- Petrier, C., Jiang, Y., & Lamy, M.-F. (1998). Ultrasound and environment: Sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. *Environmental Science and Technology*, *32*(9), 1316–1318. <https://doi.org/10.1021/es970662x>
- Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R. J., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2011). Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, *18*(1), 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.ULTSONCH.2010.02.014>
- Ribeiro, E. M., Barros, R. M., Filho, G. L. T., dos Santos, I. F. S., Sampaio, L. C., dos Santos, T. V., da Silva, F. dGB., Silva, A. P. M., & de Freitas, J. V. R. (2018). "Feasibility of biogas and energy generation from poultry manure in Brazil" *Waste Management & Research* (Vol. 36, no. 3).
- Roxburgh, R., Sieger, R., Johnson, B., Rabinowitz, B., Goodwin, S., Crawford, G., & Daigger, G. (2014). Sludge Minimization Technologies- Doing more to get Less. *Proceedings of the Water Environment Federation*, *2006*(13), 506–525. <https://doi.org/10.2175/193864706783710839>
- Sabnis, S. S., Raikar, R., & Gogate, P. R. (2020). Evaluation of different cavitational reactors for size reduction of DADPS. *Ultrasonics Sonochemistry*, *69*. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105276>
- Şahinkaya, S., & Sevimli, M. F. (2013). Sono-thermal pre-treatment of waste activated sludge before anaerobic digestion. *Ultrasonics Sonochemistry*, *20*(1), 587–594. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.006>
- Sariatli, F. (2017). Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability. *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*, *6*(1), 31–34. <https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>
- Sarsaiya, S., Jia, Q., Fan, X., Jain, A., Shu, F., Chen, J., Lu, Y., & Shi, J. (2019). First report of leaf black circular spots on dendrobium nobile caused by *Trichoderma longibrachiatum* in Guizhou Province, China. In *Plant Disease* (Vol. 103, Issue 12). American Phytopathological Society. <https://doi.org/10.1094/PDIS-03-19-0672-PDN>
- Sarsaiya, S., Shi, J., & Chen, J. (2019). A comprehensive review on fungal endophytes and its dynamics on Orchidaceae plants: current research, challenges, and future possibilities. *Bioengineered*, *10*(1), 316–334. <https://doi.org/10.1080/21655979.2019.1644854>
- Şenol, H. (2021). Methane yield prediction of ultrasonic pretreated sewage sludge by means of an artificial neural network. *Energy*, *215*. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119173.
- Show, K. Y., Mao, T., & Lee, D. J. (2007). Optimisation of sludge disruption by sonication. *Water Research*, *41*(20), 4741–4747. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.017>
- Sridhar, P., Tyagi, R. D., Bhunia, P., Rout, P. R., Zhang, T. C., & Surampalli, R. Y. (2021). Greenhouse gas emissions in sludge ultrasonication followed by anaerobic digestion processes. *Bioresource Technology*, *341*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125754>

- Szaja, A., Szulżyk-Cieplak, J., Łagód, S., & Kuzioła, E. (2023). Recent Developments in the Application of Ultrasonication in Pre-Treatment of Municipal Sewage Sludge. *Journal of Ecological Engineering*, 24(12), 223–234. <https://doi.org/10.12911/22998993/173064>
- Thamsen, P. U., Bubelach, T., Pensler, T., & Springer, P. (2008). Cavitation in single-vane sewage pumps. *International Journal of Rotating Machinery*, 2008. <https://doi.org/10.1155/2008/354020>
- Thokchom, B., Pandit, A. B., Qiu, P., Park, B., Choi, J., & Khim, J. (2015). A review on sonoelectrochemical technology as an upcoming alternative for pollutant degradation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, 210–234. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.015>
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M., Neis, U., & Tiehm, A. (2001). Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Research*, 35(8), 2003–2009. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00468-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00468-1)
- Torquati, B., Venanzi, S., Ciani, A., Diotallevi, F., & Tamburi, V. (2014). Environmental sustainability and economic benefits of dairy farm biogas energy production: A case study in Umbria. *Sustainability (Switzerland)*, 6(10), 6696–6713. <https://doi.org/10.3390/su6106696>
- Van Melle, T., Peters, D., Cherkasky, J., Wessels, R., Ur, G., Mir, R., & Hofsteenge, W. (2018). Ecofys-A Navigant Company Gas for Climate How gas can help to achieve the Paris Agreement target in an affordable way.
- Vavilin, V. A., Rytov, S. V., & Lokshina, L. Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology*, 56(2–3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(96\)00034-X](https://doi.org/10.1016/0960-8524(96)00034-X)
- Wainaina, S., Awasthi, M. K., Sarsaiya, S., Chen, H., Singh, E., Kumar, A., Ravindran, B., Awasthi, S. K., Liu, T., Duan, Y., Kumar, S., Zhang, Z., & Taherzadeh, M. J. (2020). Resource recovery and circular economy from organic solid waste using aerobic and anaerobic digestion technologies. *Bioresource Technology*, 301, 122778. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122778>
- Wang, F., Wang, Y., & Ji, M. (2005). Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Journal of Hazardous Materials*, 123(1–3), 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.033>
- Weemaes, M. P. J., & Verstraete, W. H. (1998). Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73(2), 83–92. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(1998100\)73:2<83::AID-JCTB932>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(1998100)73:2<83::AID-JCTB932>3.0.CO;2-2)
- Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849–860. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>
- Xie, R., Xing, Y., Ghani, Y. A., Ooi, K.-E., & Ng, S.-W. (2007). Full-scale demonstration of an ultrasonic disintegration technology in enhancing anaerobic digestion of mixed primary and thickened secondary sewage sludge. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 6(5), 533–541. <https://doi.org/10.1139/S07-013>
- Yentekakis, I. V., & Goula, G. (2017). Biogas management: Advanced utilization for production of renewable energy and added-value chemicals. In *Frontiers in Environmental Science* (Vol. 5, Issue FEB). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2017.00007>
- Yin, X., Lu, X., Han, P., & Wang, Y. (2006). Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction. *Ultrasonics*, 44(SUPPL.). <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2006.05.187>
- Zabranska, J., & Pokorna, D. (2018). Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens. In *Biotechnology Advances* (Vol. 36, Issue 3, pp. 707–720). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.12.003>
- Zeeman, G., & Sanders, W. (2001). Potential of anaerobic digestion of complex waste(water). *Water Science and Technology*, 44(8), 115–122. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0479>

- Zhang, C., Xiao, G., Peng, L., Su, H., & Tan, T. (2013). The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure. *Bioresource Technology*, *129*, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.138>
- Zhao, K., Zhao, S., Song, G., Lu, C., Liu, R., Hu, C., & Qu, J. (2023). Ultrasonication-enhanced biogas production in anaerobic digestion of waste active sludge: A pilot scale investigation. *Resources, Conservation and Recycling*, *192*. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.106902>

8. Sitografia

Alkemiksvapo – L'estrazione ultrasuono-assistita: Le macchine generatrici di ultrasuoni (2018) <<https://www.alkemiksvapo.com/2018/07/05/lestrazione-ultrasuono-assistita/#>> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

Close-up Engineering - Daily Energy Magazine – Digestione anaerobica: il regno dei batteri che diventa biogas – Riccardo Melone (2020) <<https://energycue.it/digestione-anaerobica-regno-batteri-diventa-biogas/18213/>> Ultimo accesso 5 Gennaio 2024;

Consiglio Europeo – Consiglio dell'Unione Europea: Green Deal Europeo <<https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>> Ultimo accesso 18 Febbraio 2024

CIB – Consorzio Italiano Biogas 2022. EBA – Online la mappa del biometano in Europa <<https://www.consorziobiogas.it/eba-online-la-mappa-del-biometano-in-europa/>> Ultimo accesso 16 Febbraio 2024;

Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH (DBFZ) (2021) <<https://www.dbfz.de/en/projects/bmp/basics>> Ultimo accesso 18 Febbraio 2024;

Earth Overshoot Day <<https://overshoot.footprintnetwork.org/newsroom/country-overshoot-days/country-overshoot-days-2024/>> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

EBA – European Biogas Association <<https://www.europeanbiogas.eu/new-report-highlights-biomethane-ramp-up-and-best-pathways-for-full-renewable-gas-deployment/>> Ultimo accesso 2 Giugno 2024;

European Commission – Circular Economy <https://environment.ec.europa.eu/topics/circular-economy_en> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

Idro: Make It Clear – Utilizzo del Biogas (2023) <<https://www.idro.net/news/4077/utilizzo-del-biogas-quali-sono-i-pro-e-i-contro>> Ultimo accesso 11 Gennaio 2024;

IES BIOGAS – EBA/GIE Biomethane Map. 2021 anno record per la produzione di biometano, 2022 <[EBA GIE Biomethane Map 2021 anno record per il biometano : IES biogas](#)> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

Melone R., 2020. Digestione anaerobica: il regno dei batteri che diventa biogas. Close-up Engineering – Daily Energy Magazine <<https://energycue.it/digestione-anaerobica-regno-batteri-diventa-biogas/18213/>> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

MPT Modern Pumping Today – Erosion, Corrosion and Cavitation – Oh My! 2023 <<https://modernpumpingtoday.com/erosion-corrosion-and-cavitation-oh-my/>> Ultimo accesso 3 Febbraio 2024;

Ohga! – Biogas: cos'è, come funziona la sua produzione e quali sono I principali vantaggi – Alesandro Bai (2022) <<https://www.ohga.it/biogas-cose-come-funziona-la-sua-produzione-e-quali-sono-i-principali-vantaggi/>> Ultimo accesso 11 Gennaio 2024;

Slurry Flo Control Valves – What is valve cavitation? <<https://www.slurryflo.com/cavitation>> Ultimo accesso 3 Febbraio 2024;

Sorgenia: Impianto di Biogas <<https://www.sorgenia.it/guida-energia/impianto-biogas-come-funziona>> Ultimo accesso 3 Febbraio 2024;

Team Ciclia, 2020. Sostenibilità Ambientale – Economia circolare: riprogettare il futuro dei rifiuti <<https://www.ciclia.it/economia-circolare-riprogettare-rifiuti/>> Ultimo accesso 30 Gennaio 2024;

Unitech – Ultrasonic Wave <https://www.unitech-italia.com/cavitatore-ultrasuoni-per-impianti-biogas/?gad_source=1&gclid=Cj0KCQjwltKxBhDMARIsAG8KnqUnwOizN2wCSMXC-Dbt9HL_lutyDtPI3c-5qVyzxOasudh6Y_KZwJlaArluEALw_wcB#flow-wave> Ultimo accesso 8 Maggio 2024;

Vivi Energia – Biogas <<https://www.vivienergia.it/casa/vivipedia/guida-energia/biogas>> Ultimo accesso 3 Febbraio 2024;