



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Scuola Dottorale di Ateneo
Graduate School**

**Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
Ciclo XVIII°
Anno di discussione 2016**

***Studio mediante analisi multivariata di approcci
innovativi nel trattamento anaerobico di FORSU***

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: ING-IND/25
Tesi di Dottorato di Gottardo Marco, matricola 824203**

**Coordinatore del Dottorato
Prof. Capodaglio Gabriele**

**Tutore del Dottorando
Prof. Pavan Paolo**

Ai miei due cuori: i
miei genitori e
Francesca.

“Per l’osservatore che era in lui le passioni servivano a rivelare le motivazioni reali delle azioni umane, ma per l’abile ragioniere ammettere tali intrusioni nel suo temperamento prudente e perfettamente equilibrato equivaleva a introdurre un fattore di disturbo che poteva inficiare i risultati della sua mente.”

Arthur Conan Doyle (1859 – 1930), *Uno scandalo in Boemia*.

Indice

INTRODUZIONE	1
1 La digestione Anaerobica	4
1.2 Fasi del processo di Digestione Anaerobica	4
1.2.1 Idrolisi	4
1.2.2 Fermentazione Acidogenica	5
1.2.3 Fermentazione Acetogenica	5
1.2.4 Metanogenesi	6
1.3 Parametri di processo di Digestione Anaerobica	7
1.3.1 Parametri Operazionali	7
1.3.1.1 Tempo di residenza idraulico	7
1.3.1.2 Carico Organico	7
1.3.1.3 Temperatura	7
1.3.1.4 Rapporto di ricircolo	8
1.3.2 Parametri di resa del processo di Digestione Anaerobica	8
1.3.2.1 Velocità di produzione di gas	9
1.3.2.2 Produzione Specifica di gas	9
1.3.3 Parametri di stabilità del processo di Digestione Anaerobica	9
1.3.3.1 pH	9
1.3.3.2 Alcalinità	10
1.3.3.3 Acidi Grassi Volatili	11
1.3.3.4 Produzione e composizione del Biogas	11
1.4 Tossicità dell'ambiente di crescita	11
1.5 Produzione congiunta di metano ed idrogeno: BioHythane	14
1.5.1 Biogas e BioHythane	14
1.5.2 Produzione di idrogeno mediante Dark Fermentation	16
1.5.3 Produzione di BioHythane mediante processo di Digestione Anaerobica	18

2 Il Rifiuto Solido Urbano e la Frazione del Rifiuto Solido Urbano	22
2.2 Contesto Europeo	22
2.3 Contesto Nazionale	25
2.4 Pretrattamenti della Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano	27
Finalità della Ricerca	31
Materiali e Metodi	33
1 Inoculo e Substrati	33
2 Reattori utilizzati ed Alimentazione	36
3 Condizioni Operative	37
4 Metodi Analitici e Piano di Monitoraggio	38
5 Analisi dei Dati	39
5.2 Cluster Analysis	39
5.3 Multivariate Statistical Process Control	41
Risultati e Discussione	46
1 Caratterizzazione della FORSU utilizzata nelle sperimentazioni	46
2 Digestione Anaerobica di FORSU pretrattata mediante Screw Press	47
2.2 Digestione Anaerobica in Mesofilia e Termofilia della FORSU Spremuta	47
2.3 Processo di Digestione Anaerobica in Regime Termofilo: confronto tra alimentazione con FORSU pretrattata con Screw Press e FORSU pretrattata mediante approccio di tipo Wet Refine	53
3 Produzione di BioHythane mediante codigestione anaerobica a fasi separate di FORSU e fango biologico attivo	59
3.2 Confronto tra processo di codigestione anaerobica di FORSU e fango biologico attivo, ottimizzato per la produzione di BioHythane e processo di digestione anaerobica di WAS	65
4 Produzione di BioHythane mediante Digestione Anaerobica di FORSU a fasi separate con ricircolo per il controllo del pH della fase idrogenogenica	77
4.2 Confronto tra le seconde fasi	92
Conclusioni	95
Bibliografia	98

Introduzione

La produzione dei rifiuti è fortemente connessa a concetti quali demografia, urbanizzazione e benessere; in ambito archeologico, come insegna l'archeologa E.W. Haury (1976), essa rappresenta un'importante informazione sul grado di prosperità di una civiltà. Non deve sorprendere, quindi, come l'intensa crescita demografica ed urbanistica, conseguente all'elevato incremento del benessere a partire dalla seconda metà del XX° secolo, abbia messo in luce l'importanza di una corretta gestione dei rifiuti, specie quelli di natura organica. È chiaro, infatti, come un importante incremento nella produzione del materiale di rifiuto organico putrescibile renda più evidente la necessità di operare scelte ottimali nella gestione dello stesso. Il vecchio metodo di gestione del rifiuto solido putrescibile ha lasciato in eredità una serie di discariche esaurite che necessitano di ingenti spese di gestione e che hanno incrementato il contributo del settore dei rifiuti all'insorgere di problematiche ambientali non solo locali ma anche globali. Come riportato dalle principali agenzie ambientali, infatti, il settore dei rifiuti contribuisce, anche se in minima parte (ca il 5%), al fenomeno di surriscaldamento climatico globale. Sebbene il suo apporto sia minimo deve far riflettere come esso sia quasi totalmente dovuto alle emissioni di metano dalle discariche (circa 500 – 800 MtCO₂ eq/anno, secondo le stime fatte da Bogner et al., 2007).

L'implementazione di sistemi di captazione del metano proveniente dalle discariche, mediante pozzi verticali posizionati nel corpo della discarica e collegati mediante tubazioni a sistemi di aspirazione, ha permesso di ridurre le emissioni di almeno 105 MtCO₂ eq/anno (Bogner et al., 2007), ed ha evidenziato come i rifiuti costituiscano una significativa fonte di energia rinnovabile, ottenuta non solo mediante l'incenerimento della frazione a più elevato potere calorifico ma anche mediante la combustione del metano prodotto durante la degradazione anaerobica della frazione putrescibile. Negli anni '80 e '90, l'utilizzo del metano, proveniente dalle discariche, come fonte energetica è stato incoraggiato in molti paesi: in Inghilterra, per esempio, la Non Fossil Fuel Obligation, stabilendo che una porzione dell'energia elettrica dovesse essere prodotta da risorse di origine non fossile, fornì un importante incentivo all'utilizzo, come fonte energetica, del metano proveniente da discariche.

In definitiva, l'utilizzo di sistemi di captazione del metano da discarica ha indubbiamente migliorato la gestione del rifiuto solido putrescibile, tuttavia tale opzione è ancora insufficiente. In primo luogo perché i sistemi di captazione presentano rendimenti molto differenti tra loro e non garantiscono l'azzeramento delle emissioni incontrollate del metano. Studi condotti da Oonk e Boom (1995), per esempio, evidenziarono un ampio range di efficienza (tra il 10% ed l'85%) nella captazione del metano da discarica. Più recentemente, Scharff et al. (2003) rilevarono quattro differenti rendimenti di captazione (9%, 33%, 50% e 55%) in 4 discariche differenti, mentre Spokas et al. (2006) e Diot et al. (2001) rilevarono efficienze superiori al 90%. In generale alti rendimenti possono essere associati a discariche chiuse e di piccole

dimensioni, con flussi di gas ridotti e con coperture meno permeabili; viceversa bassi rendimenti possono essere correlati a discariche non ancora chiuse e pertanto in via di sfruttamento con, ad esempio, coperture sabbiose temporanee.

In secondo luogo perché la composizione di metano, di cui è costituito il biogas prodotto nella discarica, si assesta al suo valore massimo, generalmente circa il 55%, molto avanti nel tempo, ovvero solo dopo aver raggiunto un certo livello di maturità, in corrispondenza del quale all'interno della discarica avvengono processi anaerobici metanogenici.

Per tali ragioni, la comunità europea, con la direttiva 1999/31/CE, ha definito un percorso di riduzione dello stoccaggio di materiale organico nelle discariche con una riduzione finale, entro il 2016, non inferiore al 65% del peso totale dei rifiuti urbani biodegradabili prodotti nel 1995. Invece per le discariche già esistenti, la stessa direttiva, obbliga gli stati membri ad adottare misure correttive che garantiscano la riduzione dell'impatto della stessa, tra cui sistemi di captazione del metano prodotto.

Al fine di raggiungere l'obiettivo di riduzione del conferimento in discarica del rifiuto solido organico, la Direttiva 1999/31/CE e la successiva Direttiva 2008/98/CE hanno stabilito la necessità, per ogni Stato membro, di elaborare una strategia che includa, oltre che la prevenzione ed il riciclaggio, misure intese a realizzare il recupero di materiali e/o energia, incoraggiando le opzioni che danno il miglior risultato ambientale complessivo. In questo contesto rientrano i processi di trattamento biologico del rifiuto organico solido, quali il compostaggio e la digestione anaerobica.

Dei due processi menzionati, la digestione anaerobica è considerata, universalmente, come la tecnologia più idonea per il trattamento del rifiuto solido putrescibile; secondo De Baere e Mattheeuws (2012), essa rappresenta la tecnologia di maggior successo tra quelle sviluppate nelle ultime due decadi, nel campo della gestione dei rifiuti. Ciò è dovuto al basso impatto ambientale prodotto, ottenuto in quanto, tale processo, viene condotto in reattori chiusi e controllati e pertanto le emissioni liquide e gassose sono significativamente ridotte e più facili da gestire. A ciò si deve aggiungere il fatto che dal processo è possibile ottenere fin da subito un biogas avente una composizione paragonabile, se non migliore, del biogas prodotto da discariche mature. Ogni tonnellata di rifiuti organici biodegradabili inviata al trattamento anaerobico, infatti, può produrre fino a 150-250 m³ di biogas, a seconda della merceologia della matrice trattata (e quindi in relazione al sistema di raccolta), il quale, dato il suo elevato potere calorifico (4,500 Kcal/m³ – 5,500 Kcal/m³), può essere convenientemente convertito in forme di energia utili, quali calore, elettricità e cogenerazione (produzione congiunta di elettricità e calore). Tale opportunità può risultare particolarmente importante nei paesi, come l'Italia, in cui la presenza di risorse energetiche di origine fossile è scarsa e pertanto l'approvvigionamento energetico è fortemente importato da paesi esteri.

In conclusione, negli ultimi vent'anni, la digestione anaerobica è stata, tra le diverse tecnologie presenti nel campo dei trattamenti della frazione organica del rifiuto solido urbano, quella che ha mostrato uno sviluppo maggiore ed ha permesso alle istituzioni politiche di promuovere azioni atte a favorire la raccolta

differenziata del rifiuto solido urbano ed a ridurre l'utilizzo di trattamenti obsoleti per la gestione dello stesso. Sulla base di quanto scritto, è assai probabile aspettarsi che in futuro la gestione della frazione organica del rifiuto solido urbano mediante trattamento anaerobico, continui ad attrarre attenzione non solo da parte degli organi istituzionali, con conseguente incremento della sua diffusione, ma anche nel settore della ricerca, per un suo ulteriore sviluppo. Sulla base dell'alto numero di studi internazionali che ogni anno vengono prodotti, è possibile affermare che il processo di digestione anaerobica della frazione organica del rifiuto solido urbano non sia ancora completamente maturo e che quindi non si abbia ancora esaurito le potenzialità estraibili da questa tipologia di trattamento. Un esempio riguarda la possibilità di produrre un biofuel di seconda generazione per motori a combustione interna denominato BioHythane, il cui utilizzo permette di ridurre sensibilmente le emissioni di inquinanti in atmosfera, rispetto al tradizionale biogas.

In questo quadro si inserisce il presente Progetto di Ricerca di durata triennale, sviluppato nell'ambito del Dottorato di Ricerca in Scienze Ambientali presso l'università Ca'Foscari di Venezia. L'obiettivo è stato quello di valutare la fattibilità ed identificare potenziali miglioramenti, sia in termini di produzione che di stabilità e variabilità del processo, per applicazioni emergenti nel settore del trattamento della frazione organica del rifiuto solido urbano mediante digestione anaerobica.

1 La Digestione Anaerobica

Il processo di digestione anaerobica consiste nella degradazione biologica di materia organica in assenza di ossigeno molecolare o di ossigeno legato ad altri elementi, con formazione di diversi prodotti, i più abbondanti dei quali sono il metano ed il biossido di carbonio. La conversione di substrati organici complessi in metano avviene attraverso una catena trofica anaerobica alla quale partecipano diversi gruppi microbici interagenti tra loro. Il processo biodegradativo si compone delle seguenti fasi: Idrolisi, Fermentazione Acidogenica, Fermentazione Acetogenica e Metanogenesi.

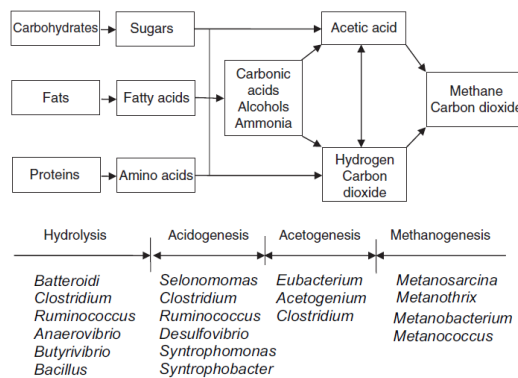
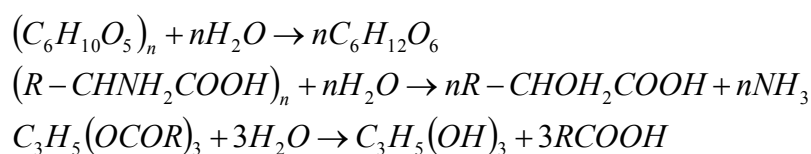


Figura 1: Schema generale del processo di digestione anaerobica: Fasi del processo e Principali ceppi batterici coinvolti (Liu et al., 2011 modificato)

1.2 Fasi del processo di Digestione Anaerobica

1.2.1 Idrolisi

Come si evince dalla figura 1, in questa prima fase del processo avviene la degradazione di substrati organici complessi (proteine, grassi e carboidrati), con formazione di composti semplici, quali aminoacidi, acidi grassi e monosaccaridi. I microrganismi idrolizzanti possono colonizzare il materiale particolato e degradarlo, oppure produrre enzimi extracellulari, come *cellulasi*, *amilasi*, *proteasi* e *lipasi*, in grado di scindere le molecole organiche complesse in oligomeri e monomeri, che sono quindi resi disponibili per il trasporto all'interno delle cellule di microrganismi acidogenici fermentanti (Cecchi et al., 2005; Liu et al., 2011). Le principali reazioni idrolitiche presenti in questa fase sono riportate in basso (Liu et al., 2011).



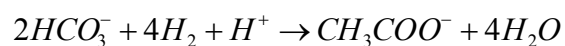
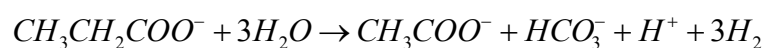
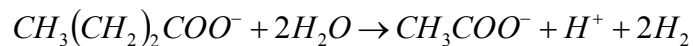
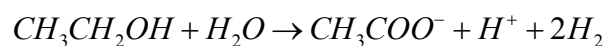
Il processo di idrolisi è considerato dalla maggior parte degli autori come la fase limitante dell'intero processo di digestione anaerobica. Come riportato da diversi studi presenti in letteratura (Cecchi et al., 2005 e riferimenti citati) la velocità di idrolisi dipende, oltre che dalla concentrazione di substrato presente, secondo una cinetica di primo ordine, e dalla composizione chimica del substrato, più elevata per i carboidrati, quindi proteine ed infine lipidi, anche da altre caratteristiche, quali il grado di complessità delle catene polimeriche costituenti il substrato e le sue dimensioni granulometriche.

1.2.2 Fermentazione Acidogenica

In questa seconda fase, i batteri fermentanti acidogenici degradano i substrati prodotti a seguito della fase idrolitica producendo acidi grassi, perlopiù a catena corta (VFA) come l'acido propionico e butirrico, alcoli, chetoni, ammoniaca, diossido di carbonio ed idrogeno molecolare. In questa fase può avvenire anche la formazione di solfuri di idrogeno a seguito della dissimilazione degli aminoacidi a base di zolfo, come la cisteina, e per l'azione di batteri solfo – riduttori.

1.2.3 Fermentazione Acetogenica

A partire dai substrati formati nel corso della fase di idrolisi ed acidificazione, i batteri acetogeni producono acido acetico, acido formico, CO₂ ed H₂. Le principali reazioni chimiche di questo step metabolico sono riportate in basso.



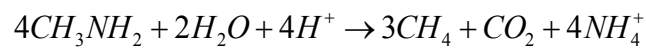
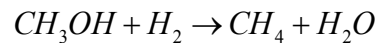
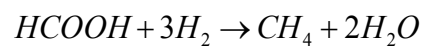
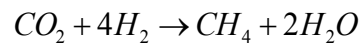
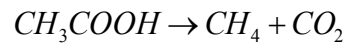
In questa fase si possono distinguere pertanto due principali gruppi di microrganismi: i batteri acetogeni produttori di idrogeno, ovvero quelli responsabili della conversione dell'acido propionico, butirrico ed alcoli in acido acetico, diossido di carbonio ed idrogeno molecolare, ed i batteri omoacetogeni che convertono il diossido di carbonio e l'idrogeno molecolare in acido acetico (Liu et al., 2011).

Durante la produzione di acido acetico, la presenza di idrogeno molecolare nel mezzo può determinare problemi di inibizione. Se però H₂ viene mantenuto a basse concentrazioni, grazie all'attività dei batteri metanigeni H₂ ossidanti (idrogenotrofi), la degradazione degli acidi grassi ad H₂ ad opera dei batteri acetogeni è resa più probabile, nonostante la formazione di H₂ sia energeticamente sfavorita (Cecchi et al., 2005).

1.2.4 Metanogenesi

In questa quarta fase del processo, composti come l'acido acetico, l'idrogeno, ma anche altri composti organici ad un solo atomo di carbonio (come l'acido formico, il metanolo e la metilammina) vengono convertiti a metano. La produzione di CH₄ rappresenta la conclusione della catena trofica anaerobica, in quanto il metano è l'unico composto non reattivo nell'intero processo di digestione anaerobica e può, pertanto, essere considerato il prodotto finale dell'intero processo.

Le principali reazioni chimiche di questo step metabolico sono riportate in basso.



È dimostrato che di queste 4 vie metaboliche, circa il 65% del metano prodotto deriva dalla dismutazione dell'acido acetico a metano e diossido di carbonio, via metabolica denominata acetoclastica, mentre il rimanente 35% del metano prodotto deriva dalla ossidazione dell'idrogeno molecolare utilizzando l'atomo di carbonio della CO₂ come accettore di elettroni, via metabolica denominata idrogenotrofica (Cecchi et al., 2005).

Il più importante dei fattori che controllano la possibilità di utilizzo dell'acido acetico da parte dei batteri metanigeni è rappresentato dalla forma chimica con cui tale substrato è presente nel mezzo; infatti quando l'acido acetico è nella sua forma indissociata (CH₃COOH), può attraversare la membrana batterica e risultare quindi utilizzabile. Sapendo che il pKa dell'acido acetico è pari a 4.75, è chiaro che il suddetto composto organico sarà predominante nella sua forma indissociata, a valori di pH inferiori al suddetto valore di pKa. Bisogna però tener presente che il processo metanogenico operato da batteri acetoclastici, è sensibile ad inibizione da substrato (ovvero ad un eccesso di acido acetico nel mezzo di reazione), pertanto a valori di pH bassi, la concentrazione dell'acido acetico può risultare superiore alle capacità di metabolizzazione cellulare con conseguente inibizione della comunità acetoclastica. È necessario, quindi, che il pH del mezzo di reazione sia contenuto all'interno di un intervallo piuttosto ristretto, generalmente compreso tra 7.5 ed 8.5. Per valori di pH superiori a 8.5, la concentrazione della forma indissociata nel mezzo di reazione può non essere sufficiente a garantire un gradiente di concentrazione tale da consentire il trasporto trans-membrana dello stesso.

1.3 Parametri del processo di Digestione Anaerobica

Come in qualsiasi processo chimico o biochimico, anche nel processo di digestione anaerobica è necessario individuare dei parametri che permettano di dimensionare, valutare e gestire il processo; essi possono essere suddivisi in 3 classi: i parametri operazionali, i parametri di resa del processo ed i parametri di stabilità del processo.

1.3.1 Parametri operazionali

Con il termine parametri operazionali si intendono quei parametri che permettono di descrivere l'esercizio; nel campo della ingegneria reattoristica, i principali parametri operazionali sono il tempo di permanenza idraulico, il carico di substrato alimentato ed il regime termico adottato.

1.3.1.1 Tempo di residenza idraulico (Hydraulic Retention Time, HRT)

Esso rappresenta il tempo di permanenza medio del substrato all'interno del reattore; il tempo di residenza idraulico è correlato al volume utile del reattore ed alla portata volumetrica in ingresso ad esso (equazione 1).

$$HRT = \frac{V_R}{F} \quad (1)$$

Ove con V_R viene indicato il volume utile del reattore e con F la portata volumetrica in ingresso al reattore.

1.3.1.2 Carico Organico (Organic Load Rate, OLR)

Tale parametro rappresenta la quantità di substrato alimentato nel reattore per unità di tempo e di volume dello stesso.

$$OLR = \frac{Q \cdot S}{V_R} \quad (2)$$

Ove con Q viene indicata la portata di substrato alimentato e con S la concentrazione di frazione organica presente nel substrato. A tal fine, la frazione organica del substrato alimentato viene comunemente definita, nel campo della digestione anaerobica, in termini di solidi totali volatili (TVS) o di domanda chimica di ossigeno (COD). I primi rappresentano la frazione della sostanza secca, generalmente definita come solidi totali (TS), che volatilizza per combustione a 550°C; la seconda rappresenta la quantità di ossigeno richiesta per l'ossidazione della sostanza organica presente nel substrato e viene determinata mediante utilizzo di un forte agente ossidante in ambiente acido.

1.3.1.3 Temperatura

Come nel caso dei processi chimici, anche in quelli biochimici la scelta della temperatura di esercizio riveste un ruolo di estrema importanza ma a differenza dei primi, l'effetto che si ottiene dalla suddetta scelta non

comporta solo un semplice rallentamento o accelerazione dei processi metabolici ma anche una sostituzione delle popolazioni batteriche operanti.

In generale, il processo di digestione anaerobica può essere condotto in uno dei tre seguenti regimi termici: regime psicrofilo (al di sotto dei 25°C), regime mesofilo (tra i 25°C ed i 45°C) e regime termofilo (tra i 45°C ed i 70°C). La scelta del regime termico operativo condiziona il valore minimo di HRT; si avrà quindi che operando in regime psicrofilo, ad esempio, i tempi di residenza idraulica necessari per evitare di incorrere nella condizione di *wash out* della popolazione microbica, dovranno essere più elevati rispetto a quelli relativi ai restanti regimi termici citati.

Dal punto di vista applicativo, essendo il processo di digestione anaerobica un processo endotermico, al fine di garantire che questo avvenga al regime termico voluto è necessario fornire al sistema l'energia termica necessaria; ciò può avvenire attraverso sistemi di scambio termico presenti all'interno delle pareti del digestore oppure, per reattori di grossa taglia, riscaldando il substrato prima di essere alimentato nello stesso.

Dei tre regimi termici citati, il psicrofilo è quello che trova la minor applicazione in quanto, rispetto ai restanti, garantisce minori rese di processo e richiede maggiori volumetrie reattoristiche a parità di portata di substrato trattato. Molti moderni impianti di biogas operano in regime termofilo in quanto permette di raggiungere notevoli vantaggi rispetto al regime mesofilo; in particolare, operando in regime termofilo è possibile ottenere una effettiva igienizzazione dei microrganismi patogeni ed una migliore resa sia nella separazione solido - liquido del digestato che nel biogas prodotto. Per contro, l'operare sotto regime termofilo richiede una maggiore richiesta di energia termica e, come si vedrà in seguito, un più elevato rischio di inibizione della componente metanogenica a causa dell'ammoniaca.

1.3.1.4 Rapporto di ricircolo

Nell'eventualità in cui il sistema preveda un ricircolo, al fine di descrivere il processo è necessario considerare, oltre ai parametri precedentemente citati, anche il flusso di prodotto ricircolato; tale informazione viene generalmente relazionata con il flusso di substrato in ingresso mediante l'equazione (3).

$$\alpha = \frac{Q_R}{Q} \quad (3)$$

Dove con Q_R si intende la portata volumetrica di ricircolo.

1.3.2 Parametri di resa del processo di Digestione Anaerobica

Generalmente, la resa del processo di digestione anaerobica viene comunemente definita in base alla produzione di biogas (o metano). Si possono pertanto individuare i seguenti parametri:

1.3.2.1 Velocità di Produzione di Gas (Gas Production Rate, GPR)

Come si evince dall'equazione 4, tale parametro definisce la produzione di biogas prodotto per unità di volume utile di reattore.

$$GPR = \frac{F_{Biogas}}{V_R} \quad (4)$$

Ove con F_{Biogas} si indica la portata di biogas prodotto.

1.3.2.2 Produzione Specifica di Gas (Specific Gas Production, SGP)

Questo parametro, determinabile dall'equazione 5, rappresenta la quantità di biogas prodotta per quantità di frazione organica alimentata nel processo.

$$SGP = \frac{F_{Biogas}}{Q \cdot S} = \frac{F_{Biogas}}{OLR \cdot V_R} \quad (5)$$

Chiaramente, qualora ci si volesse riferire non al biogas ma ad un particolare componente di questa miscela, è sufficiente sostituire, nell'equazione 5, alla portata di biogas prodotto, la portata del desiderato componente gassoso; a tal proposito, in questo lavoro verrà molto utilizzato il parametro SMP, ovvero la produzione specifica di metano.

Generalmente la produzione specifica di biogas o metano viene associata alla tipologia di substrato, definendo il grado di biodegradabilità dello stesso; tuttavia, esso assume importanza anche in sede di confronto tra condizioni operative differenti e come parametro di stabilità. Infatti, dato che esso relaziona la produzione di gas alla quantità di frazione organica alimentata (quindi al carico organico, equazione 5), una sua variazione non può essere associata a fluttuazioni di carico, che tra i parametri operativi è quello più difficile da controllare, ma a considerazioni di carattere biologico e processuale.

1.3.3 Parametri di stabilità del processo di digestione anaerobica

Si definiscono parametri di stabilità, quei parametri che permettono di studiare il processo in modo da comprendere se esso avvenga nelle condizioni ottimali e verificare che tali condizioni si mantengano nel tempo. Tali parametri considerano le caratteristiche chimiche del mezzo di reazione e la qualità e quantità di prodotto; lo studio di questi parametri non prevede solo la verifica che essi rientrino in range definiti ottimali ma anche, e soprattutto, il monitoraggio della loro variabilità.

1.3.3.1 pH

Come accennato in precedenza, il pH del mezzo di reazione assume un importante ruolo nel processo in quanto influenza gli equilibri chimici degli ioni presenti; valori di pH eccessivamente elevati possono ridurre il substrato disponibile per i metanigeni acetoclastici e, come si vedrà in seguito, accrescere il rischio di

inibizione da ammoniaca a carico della componente batterica metanigena. Viceversa, valori di pH eccessivamente bassi, come descritto in precedenza, possono favorire il rischio di inibizione per eccesso di substrato a carico degli stessi metanigeni acetoclastici.

Il valore di pH del mezzo di reazione è influenzato dalla concentrazione di acidi presenti, in particolare gli acidi grassi volatili (VFA), e dalla capacità tampone derivante, in particolar modo, dalla concentrazione dello ione bicarbonato.

1.3.3.2 Alcalinità

L'alcalinità è la capacità di un sistema di neutralizzare protoni ed è pertanto essenziale affinché il pH del mezzo di reazione si mantenga a valori prossimi alla neutralità. In assenza di alcalinità, ad esempio, la sola presenza di 200 mg/L di acido acetico, concentrazione facilmente riscontrabile nel mezzo di reazione del processo, comporterebbe un pH, nello stesso, di circa 7, quindi non idoneo al processo metanogenico.

L'alcalinità presente in un digestore è dovuta essenzialmente allo ione bicarbonato, derivante dalla dissoluzione della CO_2 prodotta dai processi di fermentazione acidogenica e acetogenica, e secondariamente dalla ammoniaca, nella sua forma dissociata (NH_3), prodotta anch'essa, nelle medesime fasi metaboliche, dalla degradazione degli amminoacidi (figura 1 e 2).

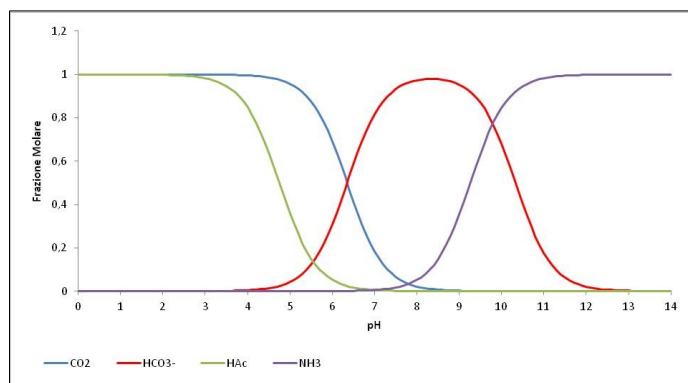


Figura 2: Diagramma di distribuzione delle specie chimiche CO_2 , HCO_3^- , HAc (acido acetico in dissociato) ed NH_3 , in funzione del pH

Nella sua determinazione, che avviene per titolazione acida, vengono generalmente identificati due valori di alcalinità: l'alcalinità parziale, misurata a $\text{pH} = 6$, imputabile allo ione bicarbonato e, secondariamente, all'ammoniaca libera (NH_3), e quella totale, misurata a $\text{pH} = 4$, imputabile, oltre alle sopracitate specie chimiche, alle basi coniugate degli acidi grassi volatili (figura 2); pertanto la differenza tra le due alcalinità citate fornisce, in prima approssimazione, la concentrazione di VFA presenti nel mezzo di reazione.

In generale, digestori operanti in condizioni stabili presentano valori di alcalinità compresi tra i 3 ed i 5 g CaCO_3/L , tuttavia è necessario, come accennato in precedenza, considerare non solo il valore assoluto ma anche le variazioni, soprattutto di alcalinità parziale, al fine di prevenire situazioni di instabilità del processo.

1.3.3.3 Acidi grassi volatili (Volatile Fatty Acids, VFA)

Rappresentano il principale prodotto del metabolismo fermentativo insieme al diossido di carbonio e l'idrogeno. I principali VFA sono l'acido acetico, l'acido propionico, l'acido butirrico e l'acido pentanoico o valerico.

Sebbene siano acidi deboli, ovvero parzialmente dissociabili, la loro presenza, come discusso poc'anzi, può portare un abbassamento del pH al di sotto dei valori minimi consentiti per il processo. In generale, una concentrazione fino a 3 - 4 g COD/L può essere sopportata da un sistema stabile, tuttavia, anche in questo caso, oltre al valore assoluto è essenziale monitorare la variazione di concentrazione di questi; improvvisi incrementi di questi, infatti, possono indicare un rallentamento nell'attività metanogenica, che verrebbe poi ulteriormente inibita dall'accumulo degli stessi.

1.3.3.4 Produzione e composizione del biogas

Un digestore che opera in condizioni stabili è caratterizzato da una produzione e composizione di biogas stabile nel tempo ed attesa in un range che dipende dalla tipologia di substrato alimentato. Il rendimento in biogas del processo, espresso generalmente in termini di SGP, dipende dalla frazione e dalla natura del materiale organico presente nel substrato. Ad esempio, un alto contenuto di lipidi nel substrato alimentato assicura una maggior produzione di biogas rispetto a substrati ricchi di carboidrati o proteine, ma richiede anche tempi di trattamento, e quindi HRT, più lunghi (Weiland, 2010). Inoltre, tra la frazione organica presente nel substrato vi possono essere anche molecole recalcitranti in ambiente anaerobico come ad esempio la lignina. Nella tabella 1 sono riportati i dati di rendimento in biogas relativi a diversi substrati.

Tabella 1: valori di rendimento indicativo in biogas per alcune tipologie di substrato

Substrato	Rese di Biogas
	Nm ³ /t TVS
Scarti di lavorazione agricole	350 - 400
Colture dedicate energetiche	550 - 750
Rifiuti zootecnici	200 - 500
Rifiuti di origine animale	550 - 1,000
Fanghi di depurazione	250 - 350

1.4 Tossicità dell'ambiente di crescita

Al fine di prevenire possibili condizioni di instabilità, per un qualsiasi processo biologico è necessario accertarsi della non tossicità del mezzo di reazione, in modo che lo sviluppo del consorzio batterico non venga inibito con conseguente decrescita della resa di trasformazione del substrato nel prodotto.

Per quanto concerne il processo di digestione anaerobica, sono diversi i possibili agenti inibitori da considerare: in precedenza, ad esempio, è stato accennato al potenziale ruolo di inibitore che l'acido acetico può esercitare nei confronti della componente metanigena acetoclastica. Da quanto detto in precedenza, non solo l'acido acetico ma l'intera classe di acidi organici volatili può, se accumulati oltre una certa concentrazione, esercitare un ruolo di inibitore, principalmente a causa del derivante abbassamento del pH.

Oltre ai VFA, vi sono altri composti che possono inibire le attività biologiche del processo come ad esempio l'acido solfidrico, l'azoto ammoniacale, la salinità, i disinfettanti e varie specie metalliche. Di questi, il principale agente inibitore del processo di digestione anaerobica è l'ammoniaca. Nella realtà, come in buona parte dei composti potenzialmente inibitori, la presenza dell'ammoniaca è essenziale per il processo biologico ma a basse concentrazioni (McCarty, 1964). Solo a concentrazioni elevate, quindi, agisce come inibitore a carico dell'attività metanigena (McCarty, 1964; Gallert et al., 1998).

In letteratura sono presenti molti lavori (e.g. Hejnfelt & Angelidaki, 2009; McCarty, 1964; Kayhanian, 1994; Hashimoto, 1986; van Velsen, 1979) che hanno avuto come obiettivo quello di identificare un valore soglia di ammoniaca oltre il quale è possibile aspettarsi inibizione del processo: i risultati hanno mostrato che tale effetto, manifestato da una riduzione della produzione di metano e da un incremento dei prodotti intermedi della digestione anaerobica (i VFA), è riconducibile a concentrazioni di ammoniaca totale, ovvero alla somma dello ione ammonio e dell'ammoniaca libera (NH₃), molto differenti tra loro (Tabella 2).

Tabella 2: Effetti prodotti dall'ammoniaca sul processo di digestione anaerobica.

Effetti sul processo	Ammoniaca totale	References
Beneficio	50 – 200	McCarty (1964)
Nessun Effetto Inibitorio	200 – 1000	Hobson & Shaw (1976)
Inibizione (specialmente a pH elevati)	1500 – 3000	Angelidaki & Ahring (1993)
Completa Inibizione (a qualsiasi valore di pH)	> 3000	Sung & Liu (2003); Procházka et al. (2012)

Questa evidenza può essere spiegata dalle differenti condizioni operative (temperatura, tipologia di substrato e di inoculo utilizzato e periodo di acclimatamento) attuate nelle diverse sperimentazioni (Chen et al., 2008).

La comprensione di come l'ammoniaca eserciti l'azione tossica sui microrganismi metanigeni è limitata a pochi studi. In generale, si ritiene che l'ammoniaca inibisca l'attività metanogenica seguendo due vie distinte: lo ione ammonio potrebbe inibire direttamente gli enzimi coinvolti nella sintesi del metano mentre l'ammoniaca libera potrebbe diffondere passivamente all'interno della cellula batterica causando uno sbilanciamento protonico e/o un impoverimento dell'ione potassio (Rajagopal et al., 2013). La maggiore

facilità con cui l'ammoniaca libera può diffondere all'interno della cellula attraverso la membrana è il motivo principale per cui tale meccanismo è considerato quello maggiormente responsabile (Müller et al., 2006). A prova di ciò, diversi autori (e.g. Angelidaki and Ahring, 1993; de Baere et al., 1984; Hansen K.H. et al., 1998; Kayhanian, 1994 and 1999; Kroeker et al., 1979 Fernandes et al., 2012; Ho & Ho, 2012) sostengono che l'inibizione dell'attività metanogenica derivante dalla presenza di ammoniaca non dovrebbe essere relazionata alla concentrazione di ammoniaca totale ma alla concentrazione di ammoniaca libera. La concentrazione di ammoniaca libera è direttamente legata alle condizioni ambientali del sistema, ovvero alla temperatura e al pH; il fatto che essa dipenda da questi due fattori spiegherebbe l'ampio range di valori soglia ottenuto negli studi precedentemente citati. In figura 3 è riportato l'andamento di ammoniaca libera, come percentuale dell'ammoniaca totale, al variare della temperatura e del pH del sistema.

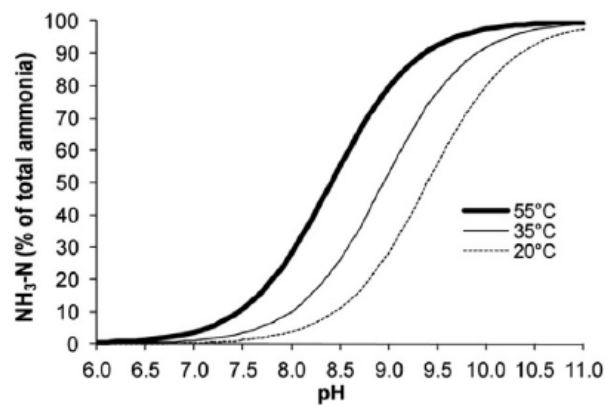


Figura 3: andamento della percentuale di ammoniaca libera in funzione della temperatura e del pH della soluzione (Rajagopal et al., 2013).

Dalla figura 3 si evince facilmente come per valori di pH superiori a 7.5, quindi compresi i valori di pH funzionali per il processo di digestione anaerobica, una piccola variazione di pH possa incrementare di molto la frazione di ammoniaca libera nel sistema. Ciò è particolarmente evidente qualora si operi a temperature elevate in quanto, come noto, la temperatura influisce sulla costante di dissociazione dell'equilibrio tra le specie NH_4^+ e NH_3 (Hansen K.H. et al., 1998).

Se si osservano i valori soglia di ammoniaca libera presenti in letteratura, il range, che nel caso dell'ammoniaca totale si era visto ampio, si assottiglia sensibilmente. Angelidaki & Ahring (1994), per esempio, hanno evidenziato come una concentrazione di ammoniaca libera superiore a 700 mg/L possa inibire il processo metanogenico; risultato simile è stato ottenuto da Borja et al., (1996) e da Hansen K.H. et al. (1998), mentre valori soglia più elevati, compresi tra 1 g/L e 1.5 g/L, sono stati registrati da Nielsen & Angelidaki (2008), Lauterböck et al. (2012), Nakakubo et al. (2008).

Sebbene questi valori soglia siano già più confrontabili tra loro, anche in questo caso l'ampiezza dell'intervallo è ancora troppo elevata per poter definire un comune valore soglia. Ciò può essere spiegato

dal fatto che la sensibilità all'ammoniaca libera varia da microrganismo a microrganismo; ad esempio, studi condotti da Karakashev et al. (2005) hanno dimostrato che, all'interno dell'ordine dei batteri acetoclastici, i *Methanosarcinaceae* sono i più capaci di tollerare la presenza di ammoniaca libera, mentre studi condotti da Calli et al. (2005), evidenziarono come i metanigeni idrogenotrofi siano più tolleranti degli acetoclastici all'azione di tale inibitore. In definitiva, è assai difficile definire un valore soglia per questa tipologia di inibitore, nel caso si operi a biomassa mista, in quanto essa può essere in grado di acclimatarsi alla determinata concentrazione di ammoniaca libera; tale processo di acclimatazione non è che il risultato di cambiamenti interni nelle specie predominanti della biomassa metanogenica, favorendo i batteri aventi maggior resistenza all'ammoniaca libera (Zeeman et al., 1985; Karakashev et al., 2005; Calli et al., 2005; Song et al., 2010).

1.5 Produzione congiunta di metano ed idrogeno: BioHythane

Il processo di digestione anaerobica può essere, a seconda della soluzione adottata, a singola fase o a fasi separate. Nei processi a singola fase, gli steps biologici della digestione hanno luogo nel medesimo reattore. Nei processi a fasi separate si hanno due reattori distinti, posti in serie tra loro, ciascuno dedicato ad una serie di reazioni: nel primo hanno luogo i fenomeni di idrolisi, acidogenesi ed acetogenesi mentre nel secondo si sviluppa la fase metanogenica.

Il principale vantaggio legato alla configurazione bifasica è derivato dal fatto che le due macroreazioni avvengono in condizioni ottimali e ciò influisce ottimizzando le rese in termini di degradazione della sostanza biodegradabile e quindi di produzione di biogas (Pohland et al., 1971). Molto spesso i sistemi a due fasi non consentono però un tale incremento delle rese di produzione da giustificare i maggiori costi di investimento e di gestione e ciò è alla base del fatto che attualmente tale configurazione trova solo poche applicazioni in scala reale (De Baere et al., 2012). Per contro, in ambito sperimentale, il processo a due fasi riscuote sempre maggior interesse, segno che la prospettiva per un suo possibile utilizzo in scala reale non è da escludersi in futuro. Allo stato attuale, il processo bifasico trova una grande attenzione, dal punto di vista sperimentale, per la produzione congiunta di biogas ed idrogeno; tali prodotti gassosi possono essere utilizzati separatamente oppure mescolati per ottenere una miscela denominata BioHythane (Cavinato et al., 2011).

1.5.1 Biogas e BioHythane

Come affermato in precedenza, la produzione continua e controllata di biogas costituisce il principale vantaggio del processo di digestione anaerobica rispetto all'alternativo trattamento aerobico per la gestione dei rifiuti biodegradabili; il biogas, infatti, costituisce un importante vettore energetico di origine rinnovabile che non potrebbe essere prodotto se non mediante attività biologica anaerobica.

In funzione della produzione di biogas, che come visto dipende in particolar modo dalla natura del substrato alimentato, l'utilizzo classico che ne consegue può riguardare la produzione esclusiva di calore o

la produzione congiunta di calore ed elettricità. Quest'ultima destinazione d'uso, che è quella che negli'ultimi anni ha rivestito un maggior interesse, viene ottenuta avviando il biogas prodotto ad un impianto di cogenerazione, molto spesso indicato con l'acronimo CHP (*Combined Heat and Power*). Quest'ultimo è costituito da un impianto motore primo, da un generatore elettrico che, mosso dall'impianto motore è in grado di produrre elettricità, e da scambiatori di calore in grado di recuperare il calore rilasciato dal motore termico, che altrimenti verrebbe dissipato nell'ambiente. Come motore primo, nel caso di utilizzo del biogas, viene generalmente impiegato il motore a combustione interna (figura 4).



Figura 4: motore a combustione interna cogenerativo da circa 3 MW di potenza elettrica alimentato a metano a ciclo Otto

L'utilizzo di motori a combustione interna permette rispetto ai motori primi alternativi, quali impianti a vapore ed impianti turbogas, rese elettriche più elevate, tuttavia comporta anche livelli di emissioni di inquinanti atmosferici più elevati (De Santoli et al., 2011); ciò è dovuto al fatto che nei motori a combustione interna, le reazioni di combustione avvengono in tempi ridotti e con temperature molto variabili. Di conseguenza, l'utilizzo del motore a combustione interna obbliga l'impiego di interventi specifici al fine di rispettare i limiti di emissioni imposti dalle normative vigenti, in particolare l'utilizzo di sistemi di abbattimento a valle della combustione mediante post combustori, catalizzatori e/o sistemi di lavaggio dei fumi mediante iniezioni di ammoniaca o urea, con conseguente aumento dei costi.

In alternativa ai sopracitati interventi di abbattimento degli inquinanti atmosferici, vi sono quelli che agiscono durante la combustione; in questo contesto, negli ultimi anni, ha intensificato la sua attenzione la strategia che vede l'addizione di idrogeno nel combustibile. L'idrogeno, addizionato al combustibile, favorisce, nei motori a combustione interna, la combustione e di conseguenza permette un maggior sfruttamento del combustibile ed una riduzione di inquinanti prodotti durante la combustione stessa.

Come noto, la scelta di rapporto combustibile/comburente (ovvero l'ossigeno presente nell'aria) esercita un ruolo chiave nella produzione degli inquinanti atmosferici, quali idrocarburi incombusti, tra cui il monossido di carbonio, e gli ossidi di azoto, noti come NOx. Ad esempio minori emissioni di NOx si ottengono operando mediante miscele molto ricche o molto magre: nel primo caso, infatti, il basso volume

di aria nella miscela, inferiore a quello richiesto dalla stechiometria del processo, comporta una ridotta quantità di azoto presente nella combustione, ma determina anche il picco della produzione di idrocarburi incombusti. Nel secondo caso, invece, la bassa quantità di combustibile mescolato nella miscela non permette alla combustione di raggiungere temperature sufficienti per rompere il triplo legame della molecola di azoto. L'idrogeno molecolare, essendo caratterizzato da una velocità di combustione alta e da una bassa energia di ignizione, permette alla miscela idrogeno – combustibile di incrementare la velocità di propagazione della fiamma e di conseguenza abbassare il limite di magrezza della miscela, con i conseguenti vantaggi sopracitati.

L'esempio più noto di miscela idrogeno – combustibile è conosciuto con il marchio Hythane®. Tale miscela, brevettata dalla *Brehon Energy*, è costituita da CNG ed idrogeno, quest'ultimo presente con un 7%, in termini di contenuto energetico; studi condotti da ENEA (Giampieri et al., 2007) hanno evidenziato come l'utilizzo di Hythane® permetta una riduzione del 50% delle emissioni degli ossidi di azoto (NOx) rispetto al tradizionale CNG.

Sull'esperienza dell'Hythane, alcuni studi (e.g. Porpatham et al., 2007) hanno avuto come obiettivo quello di verificare i miglioramenti ottenibili miscelando idrogeno con biogas. I risultati hanno mostrato come, indipendentemente dal rapporto di equivalenza adottato, l'aggiunta di un 5 – 10% in volume di idrogeno al biogas, miscela denominata BioHythane (Cavinato et al., 2012) possa ridurre le emissioni di idrocarburi incombusti, senza che ciò comporti alcun significativo incremento nel livello di emissioni di ossido nitrico (Figura 5).

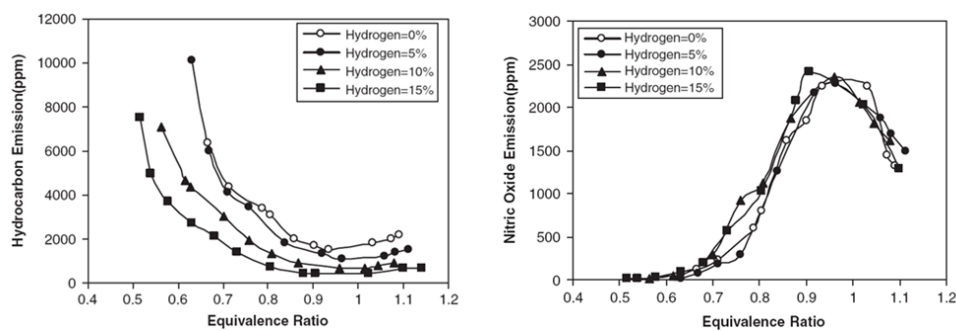


Fig. 5: Variazione di emissioni di idrocarburi e di ossido nitrico in funzione del rapporto di equivalenza (Porpatham et al., 2007).

1.5.2 Produzione di idrogeno mediante Dark Fermentation

Allo stato attuale, più del 95% dell'idrogeno prodotto deriva da processi termochimici, energeticamente costosi ed utilizzanti oltretutto combustibili fossili, come ad esempio lo "steam reforming" del gas naturale (Levin et al., 2004), ovvero l'utilizzo di vapore ad alta temperatura ed opportuni catalizzatori per operare la scissione dell'alcano ad idrogeno e diossido di carbonio.

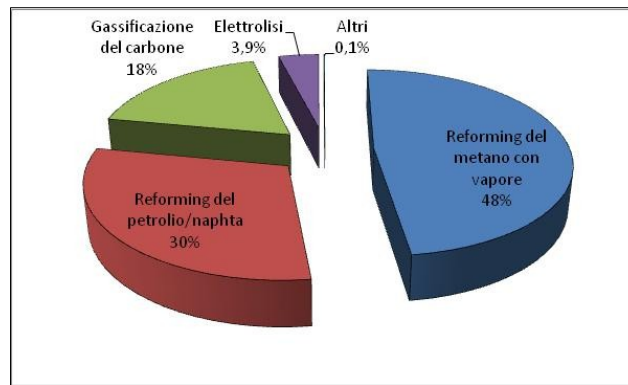


Figura 6: Differenti percorsi per la produzione di idrogeno (Ewan et al., 2005)

L'idrogeno può essere prodotto anche biologicamente attraverso l'attività di complessi enzimatici (*nitrogenasi* ed *idrogenasi*) prodotti da particolari microrganismi procarioti ed eucarioti (Kotay et al., 2008) durante tre distinti processi biologici noti come Biofotolisi dell'acqua, Foto – Fermentazione e Fermentazione al buio o Dark Fermentation. Dalla osservazione della figura 6 si evince facilmente come la produzione di idrogeno attraverso processi biologici è ancora adesso una via poco intrapresa; il motivo di ciò è principalmente dovuto alle basse rese di produzione. Di recente, tuttavia, la produzione di idrogeno mediante Dark Fermentation ha riscosso un interesse crescente soprattutto per il suo potenziale utilizzo in coppia con la digestione anaerobica per produrre il sopracitato BioHythane.

Nel processo di dark fermentation, la produzione di idrogeno molecolare avviene, durante la fermentazione di substrati ad alto contenuto di carboidrati, ad opera dell'enzima *idrogenasi* presente in alcuni microrganismi anaerobici, quali in particolare *Clostridium*, *Enterobacter*, *Thermoanaerobacterium*, e *Bacillus* (Reith et al., 2003). Durante la fermentazione acidogenica, il piruvato prodotto dalla Embden – Meyerhof pathway viene ossidato, in presenza della piruvato – ferredossina ossidoriduttasi e del coenzima A (CoA), ad acetil – CoA. A seguito di questa reazione di ossidazione vengono prodotte oltre all'acetil – CoA anche diossido di carbonio e ferredossina ridotta. Quest'ultima, in alcuni casi, può venire rigenerata trasferendo gli elettroni all'enzima *idrogenasi*, con conseguente produzione di idrogeno molecolare. In questo caso, quindi, non avvengono riduzioni a carico dell'acetil – CoA che viene convertito quindi ad acido acetico o acido butirrico, con conseguente produzione di ATP. Tale via metabolica viene generalmente chiamata acidogenica (Valdez – Vazquez et al., 2009).

La *condicio sine qua non* del processo sopradescritto è legata alla funzionalità dell'enzima *idrogenasi*: fintantoché l'enzima citato non viene inibito, il processo metabolico idrogenogenico può avvenire. Viceversa, nel caso esso venga inibito, come ad esempio, in presenza di alte pressioni parziali di idrogeno (Valdez – Vazquez et al., 2009) o alte concentrazioni di ammoniaca (Gottardo et al., 2013 e Salerno et al., 2006), la cellula provvederà a rigenerare la ferredossina ridotta riducendo l'acetil – coA attraverso la NADH – ferredossina ossidoriduttasi, con conseguente produzione di composti organici quali etanolo e butanolo. In questo caso si parla di via metabolica solvatogenica (Valdez – Vazquez et al., 2009).

1.5.3 Produzione di BioHythane mediante processo di digestione anaerobica

Sulla base di quanto detto nei precedenti paragrafi, la digestione anaerobica può essere pensata come il risultato di due processi in serie: la Dark Fermentation (DF) e la fase finale della Digestione Anaerobica (DA).

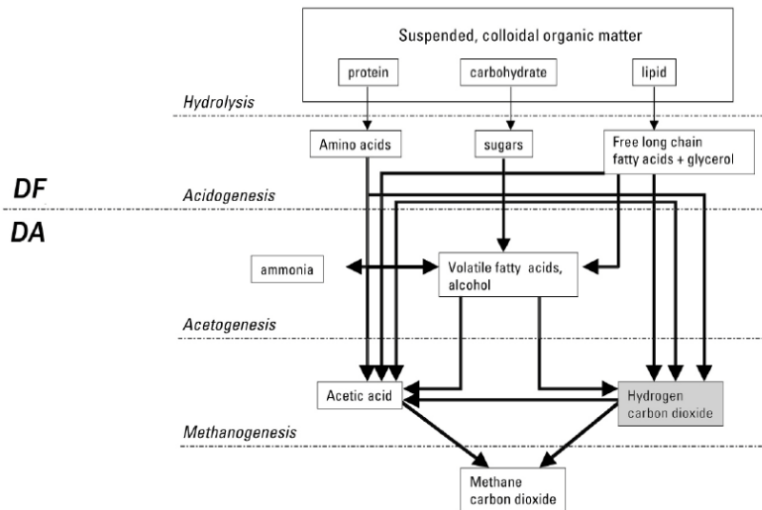


Figura 7: Rappresentazione schematica delle due fasi nel processo di digestione anaerobica

Ciò, dal punto di vista pratico, si traduce nel far avvenire il processo di digestione anaerobica a fasi separate, ovvero nel primo reattore si applicano condizioni operative tali da permettere solo al processo fermentativo di avvenire, ottimizzandolo per la produzione di idrogeno, e nel restante reattore, alimentato con il fermentato prodotto nel primo, si porta a completamento il processo anaerobico con produzione di biogas (Figura 8).

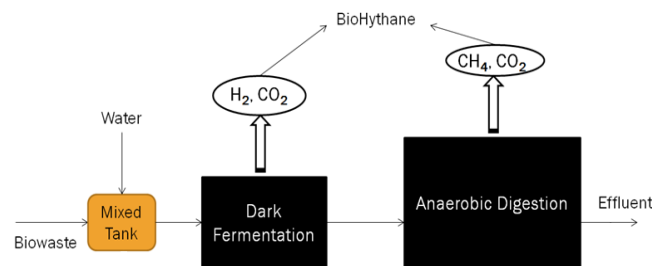


Figura 8: Schema di un sistema a due fasi per la produzione di idrogeno e biogas.

Come dimostrato da numerosi studi (e.g. Caviante et al., 2011 e 2012; Ueno et al., 2007a e b), il BioHythane può essere prodotto mediante digestione anaerobica termofila a fasi separate della frazione organica del rifiuto solido urbano.

Dagli studi presenti in letteratura si evidenzia che l'aspetto cruciale dell'intero processo riguarda l'ottimizzazione della fase idrogenogenica; è essenziale, infatti, che per ogni metro cubo di biogas prodotto dal secondo reattore, si abbia una produzione di idrogeno di almeno 70 – 100 litri.

A tale scopo, è necessario ricorrere a due operazioni: disporre nel tempo di una comunità batterica, nel primo reattore, riccamente costituita da batteri idrogenogenici e possibilmente povera di batteri idrogenotrofi, in particolare i metanigeni, ed operare in modo da ottimizzare il funzionamento dell'enzima *idrogenasi*.

Per il primo obiettivo, escludendo l'eventualità di ricorrere a colture pure in quanto verrebbero rapidamente contaminate dai microrganismi presenti nel substrato alimentato, la strategia più conveniente dal punto di vista economico è quella di sfruttare le diverse velocità di crescita massima (μ_{MAX}) che caratterizzano le due classi di microrganismi. Considerando di operare con un reattore continuo e completamente miscelato (CSTR) e di essere nella condizione di eccesso di substrato, in modo da considerare trascurabile la costante di semisaturazione (K_s) rispetto alla concentrazione di substrato in ingresso (S_0), il minimo valore di HRT oltre il quale avviene il *wash out* dei microrganismi è dato dall'equazione (6).

$$HRT_{\min} = \frac{K_s + S_0}{\mu_{MAX} S_0} \approx \frac{1}{\mu_{MAX}} \quad (6)$$

Considerando che la velocità di crescita massima relativa ai microrganismi metanigeni è molto inferiore rispetto a quella dei batteri idrogenogenici, applicare al primo reattore HRT molto bassi garantirebbe, almeno dal punto di vista teorico, la non proliferazione dei primi.

È necessario considerare che la scelta del HRT operativo per il primo reattore dipende anche dalla tipologia di substrato alimentato: per substrati solubili o comunque non complessi, HRT minimo può essere dell'ordine di ore mentre per substrati più complessi, come la frazione organica del rifiuto solido urbano, non può essere inferiore ad alcuni giorni.

Per quanto concerne l'ottimizzazione del funzionamento dell'enzima *idrogenasi*, diversi studi hanno mostrato come condizioni di pH e temperatura possono condizionare il funzionamento dell'enzima citato; in particolare è stato osservato come operando il processo in regime termico termofilo ed, in particolare, mantenendo il pH del mezzo di reazione in un valore compreso nell'intervallo 5 – 6, la resa di idrogeno risulta ottimale (Valdez – Vazquez et al., 2009). Operare a pH superiori a 6, infatti, favorirebbe la proliferazione di batteri idrogenotrofi, viceversa a pH inferiori di 5 è possibile che l'enzima *idrogenasi* venga inibito a causa dell'effetto disaccoppiante prodotto dagli acidi organici. In funzione del pH, la capacità disaccoppiante degli acidi organici volatili, prodotti dalla stessa attività metabolica dei batteri idrogenogenici, può accrescere notevolmente; di conseguenza la riduzione del gradiente di pH e di potenziale elettrico attraverso la membrana si traduce in una ridotta produzione di ATP. A prova di ciò, studi condotti da Baronofsky et al. (1984) dimostrarono l'effetto disaccoppiante generato dall'acido acetico nei confronti del *Clostridium thermoaceticum*; in particolare evidenziarono come a seguito dell'abbassamento di pH da 7 a valori inferiori a 5, sia il gradiente di pH che di potenziale elettrico trans – membrana del C.

thermoaceticum registrarono un'importante abbassamento. Ne consegue che, in corrispondenza di valori di pH nel mezzo di reazione inferiori a 5, lo shift metabolico da acidogenico a solvatogenico, dovuto all'inibizione dell'enzima *idrogenasi*, sia relazionato ad un meccanismo detossificante della cellula al fine di evitare il suddetto effetto inibitorio.

In definitiva, per poter produrre BioHythane è necessario applicare una strategia che garantisca un controllo del pH nel primo reattore, qualora la produzione di acidi organici prodotti dal processo e la capacità tampone presente nel mezzo di reazione siano tali da non permettere di mantenerlo a valori appartenenti all'intervallo sopracitato. Per garantire un efficace controllo del pH nel mezzo di reazione del primo reattore, una prima strategia adottata è stata quella di alimentare il processo con composti chimici, come soluzioni di idrossido di sodio e di potassio, in opportune quantità (Antonopoulou et al., 2008; Cooney et al., 2007). Il ricorso all'utilizzo di questi composti chimici ha però evidenziato delle importanti limitazioni in quanto la presenza di cationi in soluzione derivanti da essi possono esercitare un'azione inibente nei confronti dell'attività idrogenogenica (Kyazze et al., 2007). Recentemente, alcuni autori (Cavinato et al., 2011; Chu C.F. et al., 2008; Lee D.Y. et al., 2010; Kataoka N. et al., 2005) proposero una strategia alternativa per il controllo del pH, applicabile nel caso lo scopo fosse quello di produrre BioHythane; tale strategia prevede l'utilizzo del ricircolo dell'effluente in uscita dal secondo reattore, che per sua natura è ricco di composti alcalini (Figura 9).

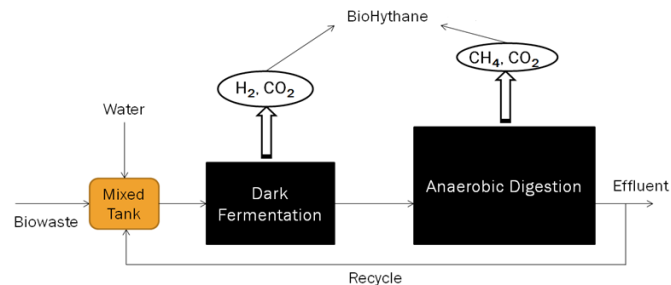


Figura 9: Schema di un sistema a due fasi con ricircolo per la produzione di idrogeno e biogas.

Dalle sperimentazioni presenti in letteratura appare evidente come questa strategia di controllo del pH appaia, oltre che meno dispendiosa dal punto di vista economico, anche funzionale: in un solo caso (Kraemer et al., 2005), infatti, l'utilizzo del ricircolo non ha permesso di ottenere le rese di produzione sperate a causa di una proliferazione di batteri metanogenici, evidentemente trasportati con il ricircolo, nella biomassa presente nel primo reattore. Volendo analizzare, tuttavia, il sistema nel lungo periodo di esercizio, l'uso del ricircolo per il controllo del pH ha evidenziato la possibilità di favorire l'accumulo di ammoniaca nel sistema a concentrazioni tali da provocare inibizione della componente metanigena (Micolucci et al., 2014) e idrogenogenica (Gottardo et al., 2013a). Uno degli obiettivi prefissati in questo lavoro di tesi è stato quello di individuare la gestione del rapporto di ricircolo che permetta di mantenere il

pH del primo reattore a valori ottimali per l'attività dell'enzima *idrogenasi* ed al contempo non permetta il raggiungimento di concentrazioni di ammoniaca a livelli inibitori per entrambi i processi metabolici citati.

2 Il rifiuto solido urbano (RSU) e la frazione organica del rifiuto solido urbano (FORSU)

2.2 Contesto Europeo

Nel contesto europeo, la definizione di rifiuto urbano (RSU) non è univoca tra i paesi ma varia in funzione delle diverse strategie gestionali adottate dagli stessi. Ai fini della rendicontazione annuale nazionale dei rifiuti urbani, l'Eurostat (l'ufficio statistico dell'unione europea) definisce, come rifiuto urbano, il rifiuto prodotto da attività domestiche nonché rifiuti simili provenienti da attività commerciali, uffici e locali pubblici, raccolto da, o per conto di, autorità comunali e smaltito in accordo ad un sistema di gestione.

A partire dalla seguente definizione, sulla base dei dati forniti dall'Eurostat nel 2014, e che considerano l'anno 2012, si evince una flessione del 2.4% (a livello di UE 28) nella produzione dei rifiuti urbani che di fatto rafforza la tendenza di diminuzione iniziata nel 2010 (1.3% tra il 2010 e 2011).

Considerando la produzione pro capite (figura 10), i dati riportati dall'Eurostat mostrano notevoli variabilità tra i vari Stati costituenti l'Unione Europea, evidenziando una netta differenza tra i "vecchi" ed i "nuovi" Stati membri, con quest'ultimi caratterizzati da produzioni pro capite decisamente inferiori rispetto ai primi. Tale condizione può essere spiegata da un minor consumo legato alle più modeste condizioni economiche presenti nei citati paesi.

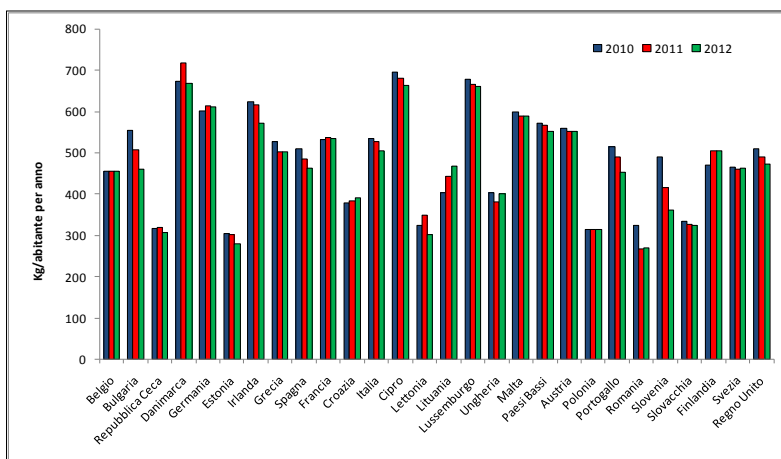


Figura 10: Produzione pro capite di rifiuto urbano nell'unione europea (anni 2010 – 2012)

In generale, dall'analisi dei dati si evince una consolidata tendenza alla riduzione della produzione, sia totale che pro capite, dei rifiuti urbani nel territorio europeo; interessante è verificare se tale riduzione sia frutto della crisi economica internazionale che inevitabilmente penalizza i consumi o se sia legata ad una maggiore attenzione alla prevenzione ed al contenimento dei rifiuti urbani in linea alle politiche comunitarie. A tal proposito, nell'edizione 2014 del Rapporto Rifiuti Urbani (ISPRA, 2014) è riportata un'analisi, nel lungo periodo (2007 – 2012), che ha avuto come oggetto lo studio della relazione tra i dati

sulla produzione dei rifiuti urbani e la spesa per i consumi finali delle famiglie, considerata come driver della produzione dei rifiuti urbani. Dall'analisi emerge una chiara tendenza alla dissociazione dei due parametri nel periodo considerato, con una riduzione, dal 2007 al 2012, dello 0.7% della spesa per consumi delle famiglie, generato evidentemente dalla crisi economica internazionale, contro una riduzione, nello stesso periodo, del 6.5% della produzione dei rifiuti.

Per quanto concerne la gestione dei rifiuti urbani nel contesto europeo, dai dati riportati dall'Eurostat per il 2012, il 33% dei rifiuti urbani viene conferito in discarica, il 24% viene avviato ad incenerimento, il 28% viene riciclato mentre il 15% viene trattato mediante processi biologici (compostaggio e digestione anaerobica). Bisogna però sottolineare come vi sia una estrema variabilità nell'approccio alla gestione dei rifiuti urbani tra i diversi Stati; la figura 11 riporta le ripartizioni percentuali dei rifiuti urbani avviati verso le varie tipologie di gestione nell'Unione Europea per l'anno 2012, secondo i dati riportati dall'Eurostat.

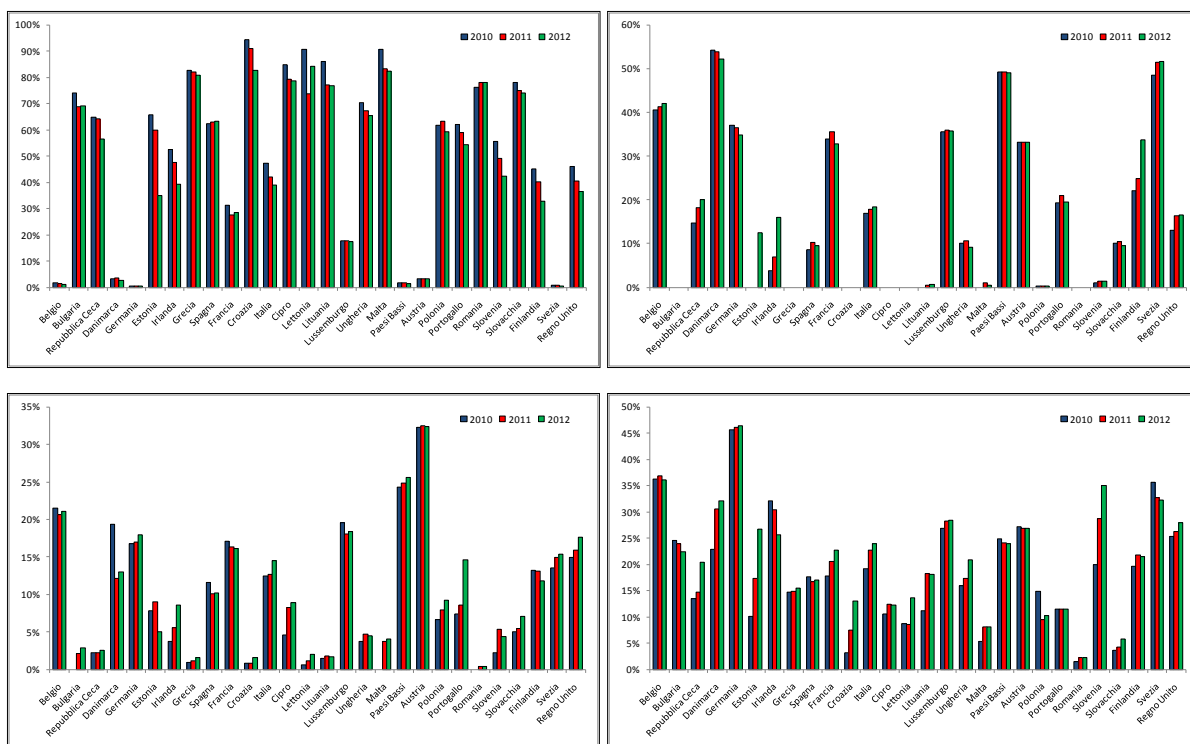


Figura 11: Ripartizione percentuale della gestione dei RU nell'UE (anno 2012). In senso orario dalla figura in alto a destra le figure si riferiscono ai trattamenti di incenerimento, riciclaggio, trattamenti biologici e stoccaggio in discarica.

Dalla figura 11 appare evidente come gli Stati contraddistinti da una gestione del rifiuto più virtuosa siano il Belgio, la Danimarca, la Germania, i Paesi Bassi, l'Austria e la Svezia. In particolare, l'Austria, i Paesi Bassi, il Belgio ed il Lussemburgo figurano come i principali paesi dell'Unione Europea ad aver adottato i trattamenti di natura biologica per la gestione del rifiuto urbano, seguiti da Germania, Regno Unito, Francia e Svezia. Per un'analisi più approfondita è necessario considerare anche il tenore di organico presente nel rifiuto solido urbano nei vari paesi della comunità europea: esso, infatti, risulta molto variabile tra i suddetti paesi come dimostrato dalla tabella seguente (EEA, 2013).

Tabella 3: frazione di rifiuto organico presente nel rifiuto solido urbano in Europa tra il 2008 e il 2010.

% di rifiuto organico presente nel rifiuto solido urbano	Paesi
< 20%	Lituania, Slovenia
Tra 20% e 30%	Bulgaria, Danimarca, Irlanda, Ungheria, Lettonia
Tra 30% e 40%	Italia, Germania, Francia, Svezia, Regno Unito
Tra 40% e 50%	Austria, Belgio, Repubblica Ceca, Estonia, Finlandia, Lussemburgo, Paesi Bassi, Polonia, Romania, Spagna
Tra 50% e 60%	Grecia, Portogallo, Slovacchia
Tra 60% e 80%	Malta

Confrontando la tabella 3 con la figura 11 è possibile osservare, salvo alcune eccezioni, una tendenza generale che indichi come all'aumentare della frazione di rifiuto organico presente nel RSU aumenti la percentuale di RSU trattato con trattamenti biologici. Infatti, dalla figura 11, considerando come anno di riferimento il 2010, i paesi che hanno mostrato una maggiore percentuale di RSU inviato a trattamento biologico sono Austria (32%), Paesi Bassi (24%), Belgio (22%), Lussemburgo (20%), ovvero tra quelli contraddistinti dall'aver una percentuale di rifiuto organico nel RSU compresa tra il 40% ed il 50%. Viceversa tra i paesi contraddistinti da una minor percentuale di RSU trattata biologicamente ci sono la Bulgaria (0%), Lituania (1%), Lettonia (1%), la Slovenia (2%), l'Irlanda (4%) e l'Ungheria (4%), ove la frazione organica nel RSU è risultata inferiore al 30%. Tale trend è mantenuto anche per i paesi appartenenti al blocco intermedio, ovvero per quelli ove la percentuale di organico nel RSU è compresa tra il 30% ed il 40%: Germania e Francia hanno avviato a trattamenti biologici il 17% del RSU, seguite da Inghilterra (15%), Svezia (14%) e Italia (13%). Tra i paesi che mostrano di non appartenere a tale tendenza si segnala, in positivo, la Danimarca, che sebbene presenti una bassa percentuale di organico nel RSU, ha avviato a trattamento biologico il 19% del RSU prodotto nel 2010. In negativo si segnalano Romania, Repubblica Ceca, Estonia e Polonia che, seppur hanno evidenziato una frazione di organico nel RSU compresa tra il 40% e il 50%, hanno avviato a trattamento biologico meno del 10% del RSU prodotto. Alla tendenza citata non appartengono anche i Paesi contraddistinti da una frazione di organico nel RSU superiore al 50%: Grecia, Portogallo e Slovacchia hanno trattato biologicamente nel 2010 meno 7% del RSU prodotto, mentre Malta, anche se è risultata essere il paese contraddistinto dalla più alta frazione organica presente nel RSU, nel 2010 non ha avviato alcun trattamento biologico.

2.3 Contesto Nazionale

La normativa italiana, all'art. 183 del D.lgs. n.152/06, come modificata dal decreto legislativo n. 205 del 3 dicembre 2010 "Disposizioni di attuazione della direttiva 2008/98/CE del Parlamento europeo e del Consiglio del 19 novembre 2008 relativa ai rifiuti e che abroga alcune direttive", definisce come rifiuto "qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia l'intenzione o abbia l'obbligo di disfarsi". Successivamente, nell'art. 184 comma 1, i rifiuti vengono classificati "secondo l'origine, in rifiuti urbani e rifiuti speciali e, secondo le caratteristiche di pericolosità, in rifiuti pericolosi e rifiuti non pericolosi."

Vengono definiti rifiuti urbani (art. 184 comma 2):

- a. I rifiuti domestici, anche ingombranti, provenienti da locali e luoghi adibiti a civile abitazione;
- b. I rifiuti non pericolosi provenienti da locali e luoghi adibiti ad usi diversi da quelli di cui alla lettera a., assimilati ai rifiuti urbani per quantità e qualità;
- c. I rifiuti provenienti dallo spazzamento delle strade;
- d. I rifiuti di qualunque natura o provenienza, giacenti sulle strade ed aree pubbliche o sulle strade ed aree private, comunque soggette ad uso pubblico, o sulle spiagge marittime e lacuali e sulle rive dei corsi d'acqua;
- e. I rifiuti vegetali provenienti da aree verdi, quali giardini, parchi ed aree cimiteriali;
- f. I rifiuti da esumazioni ed estumulazioni, nonché gli altri rifiuti provenienti da attività cimiteriali diverse da quelli di cui alle lettere b), c) ed e).

In base alla definizione citata, l'ISPRA, nel rapporto rifiuti 2014, ha constatato per il 2013 una produzione nazionale di rifiuto urbano di circa 30 milioni di tonnellate, rilevando pertanto una riduzione rispetto all'anno precedente di quasi 400 mila tonnellate (- 1.3%). Considerando il prodotto pro capite (figura 12) tale diminuzione si è assestata al 3.5%.

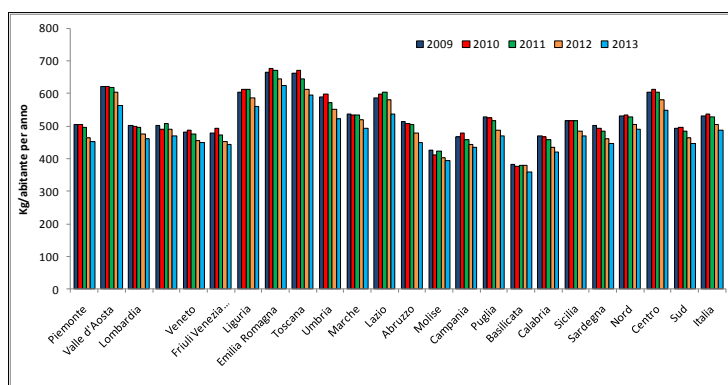


Figura 12: Produzione di rifiuti solidi urbani pro capite per regione (anni 2009 – 2013)

Secondo una elaborazione condotta dall'ISPRA, l'andamento della produzione dei RSU appare coerente con il trend degli indicatori socio-economici, in particolare con quello relativo ai consumi delle famiglie. Sono stati osservati, tuttavia, anche altri fattori nel concorrere al suddetto calo della produzione. In particolare,

con riferimento alla connessione tra la summenzionata riduzione e l'incremento della raccolta differenziata, è stato osservato che, tra il 2010 e il 2013, in corrispondenza di una elevata crescita della raccolta differenziata (di oltre trenta punti), è coinciso un calo della produzione di RSU di poco inferiore al 20%. Viceversa, in corrispondenza di crescite della raccolta differenziata più contenute (inferiori ai 10 punti) o dove addirittura la raccolta differenziata ha evidenziato trend decrescenti, la diminuzione della produzione di RSU osservata è stata di circa il 4% (inferiore alla media nazione che si è assestata a circa il 10%).

Rimanendo in tema di raccolta differenziata (RD) dei RSU, come si evince dalla figura 13, la percentuale di RD si è assestata, nel 2013, a circa il 42.3% della produzione nazionale, registrando quindi una crescita rispetto all'anno precedente di oltre 2 punti (40%). Nonostante ciò, non è stato ancora raggiunto l'obiettivo fissato per il 2009 dal d.lgs. 152/2006 e dalla legge 256 del 27 dicembre 2006.

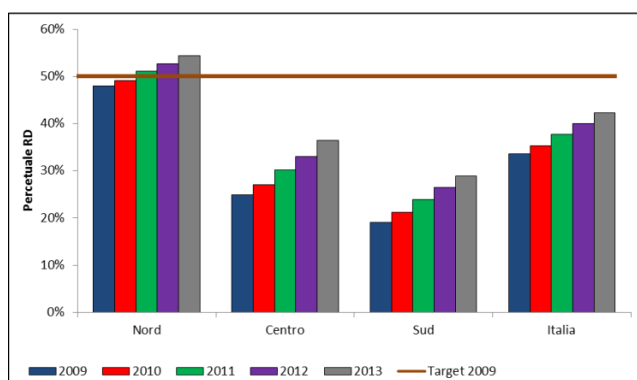


Figura 13: Andamento di percentuale di RD dei RSU (anni 2009 – 2013)

Per quanto concerne la gestione dei rifiuti urbani, nella figura seguente sono riportate le percentuali di RSU avviato alle diverse forme di gestione, tra il 2009 ed il 2013.

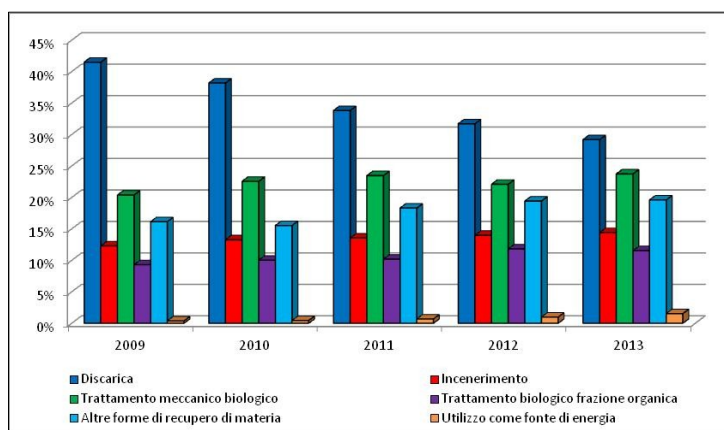


Figura 14: percentuali di RSU avviate alle diverse forme di gestione (anni 2009 – 2013)

Dalla figura 14 si evince che nel 2013, a livello nazionale, lo smaltimento in discarica costituisce ancora la principale destinazione dei rifiuti urbani, tuttavia si evidenzia come il trend di diminuzione registrato negli anni precedenti si sia mantenuto anche nel 2013, con quasi 800 mila tonnellate di RSU stoccate in meno rispetto all'anno 2012. Alla base di questa riduzione vi è il calo della produzione di rifiuti, ed il contemporaneo incremento della raccolta differenziata e dei trattamenti meccanici biologici a carico dei rifiuti indifferenziati. Quest'ultima tipologia di trattamento consiste nel pretrattare meccanicamente il rifiuto indifferenziato al fine di separare da esso frazioni destinabili a trattamenti diversi dalla discarica, come la frazione organica destinabile alla biostabilizzazione e la frazione secca destinabile all'incenerimento o alla produzione di combustibili da rifiuto.

Per quanto concerne i trattamenti biologici, circa 14% del RSU prodotto nel 2013 è stato avviato verso i trattamenti di compostaggio e digestione anaerobica. Dai dati forniti dall'ISPRA è assai difficile separare nettamente i flussi trattati dai due processi biologici citati in quanto, in molti casi, hanno operato congiuntamente. Nel territorio nazionale, infatti, sono stati censiti nel 2013, 32 impianti di trattamento anaerobico della frazione organica del rifiuto solido urbano (FORSU), di cui circa il 50% operante congiuntamente con impianti di compostaggio.

Considerando solo gli impianti operanti trattamento anaerobico, nel 2013 essi hanno trattato 1,043 mila tonnellate di rifiuto complessivo, di cui circa il 50% (526 mila tonnellate) costituito da FORSU ed il rimanente costituito da fanghi biologici e rifiuti provenienti da attività agroindustriali.

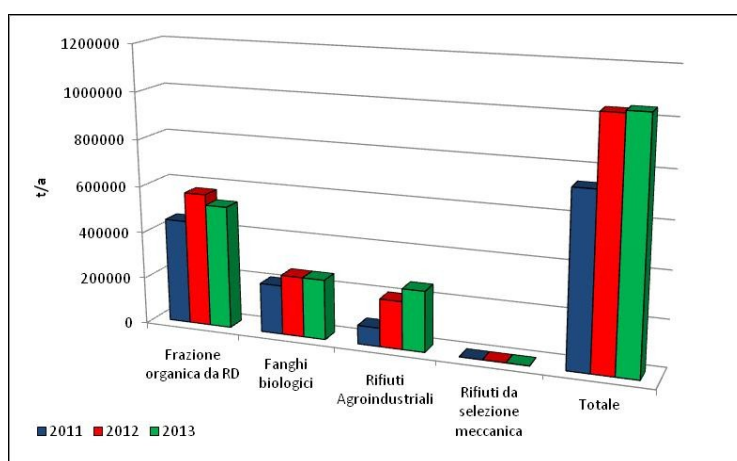


Figura 15: tipologia dei rifiuti trattati in impianti di digestione anaerobica (anni 2011 – 2013)

Come si evince dalla figura 15, la quota di frazione organica del rifiuto solido urbano derivabile da selezione meccanica del rifiuto indifferenziato è sostanzialmente nulla. Come si vedrà nel paragrafo successivo ciò è spiegato dalla bassa purezza di questa frazione, che lo rende non idoneo al processo di metanizzazione.

2.4 Pretrattamenti della frazione organica del RSU

Il rifiuto organico putrescibile, prima di essere avviato a trattamento biologico, sia esso aerobico che anaerobico, deve essere pretrattato in modo da renderlo maggiormente idoneo. Diversi autori (e.g. Cecchi et al., 2011) identificarono nella raccolta il primo e più importante pretrattamento della frazione organica del rifiuto solido urbano, in quanto non solo determina la complessità dei pretrattamenti successivi ma condiziona anche le sue caratteristiche principali e quindi il tipo di trattamento più idoneo. Il basso utilizzo di FORSU proveniente da separazione meccanica di rifiuto indifferenziato, citato poc'anzi, ne è un chiaro esempio: nella tabella seguente sono riportati il contenuto di solidi (TS) e di solidi volatili (TVS) determinati per campioni di FORSU provenienti da rifiuto indifferenziato pretrattato mediante separazione meccanica, come riportati da Cecchi et al. (2005). Nella stessa tabella sono riportati gli stessi parametri rilevati per campioni di FORSU proveniente da raccolta differenziata presso mense (Cecchi et al., 1997) e presso mercato ortofrutticolo (Pavan et al., 2000).

Tabella 4: Caratteristiche della frazione organica

Parametro	UM	Media	Dev.St.	Frazione organica da indifferenziato separata meccanicamente. (Cecchi et al., 2005)
TS	g/Kg	763	81.3	
TVS	% TS	43.9	5.4	
Parametro	U.M.	Intervallo	Valore tipico	Frazione organica raccolta presso mense (Cecchi et al., 1997)
TS	%	21.4 – 27.4	25.6	
TVS	% TS	91.3 – 99.7	96.5	
Parametro	U.M.	Media	Dev. St.	Frazione organica raccolta presso mercato ortofrutticolo (Pavan et al., 2000)
TS	g/Kg	81.8	15.7	
TVS	% TS	81.9	11.3	

Dalla tabella 4 emerge chiaramente come il contenuto di secco della FORSU da separazione meccanica risulti particolarmente più alto rispetto alla FORSU proveniente da raccolta differenziata, tuttavia il dato più importante è la frazione volatile dei solidi totali, che per la FORSU proveniente da rifiuto indifferenziato risulta molto più bassa. Sulla base di ciò si può affermare che la FORSU da rifiuto indifferenziato è risultata molto più “sporca” di solidi non organici rispetto alle altre due tipologie di FORSU, il che la rende meno appetibile per il processo anaerobico, in particolare per le inevitabili basse rese di biogas. A prova di ciò, la tabella successiva riporta il massimo potenziale di conversione possibile, espresso sia come metano prodotto per Kg di TVS alimentato (B_0), che come biogas prodotto per Kg di TVS alimentato (G_0), per le tre diverse tipologie di FORSU.

Tabella 5 : Rese di conversione a tempo infinito per i tre tipi di frazione organica (Cecchi et al., 2005).

Parametri	Unità di misura	Frazione organica da indifferenziato separata meccanicamente.	Frazione organica da differenziato raccolta presso grandi utenze	Frazione organica da differenziato di provenienza domestica
B_0	$m^3CH_4/KgTVS$	0.16 – 0.37	0.45 – 0.49	0.37 – 0.40
G_0	$m^3biogas/KgTVS$	0.29 – 0.66	0.81 – 0.89	0.67 – 0.72

Dalla tabella 5 si evince facilmente come il massimo potenziale di conversione, relativo ad una FORSU proveniente da raccolta indifferenziata, possa essere anche notevolmente inferiore rispetto a quella proveniente da raccolta differenziata.

In riferimento alla frazione organica del rifiuto solido urbano proveniente da raccolta differenziata, che di fatto è il substrato di nostro interesse, a seguito della sua raccolta e prima di essere trattato biologicamente, deve essere pretrattato in modo da rimuovere il più possibile la presenza di ulteriori frazioni inerti (plastiche, metalli etc.) e da ridurre la pezzatura del materiale organico.

La filiera di pretrattamento della FORSU più semplice ed economica è nota come Soft Wet Refine (SWR): è una tecnologia di pretrattamento a basso consumo energetico, indicata per piccoli e medi impianti, in grado di trattare non oltre 10 mila tonnellate per anno. È costituita da una serie di operazioni che prevedono dapprima la dilacerazione, per mezzo di trituratori primari e macchine rompi sacchi, atta allo scopo di liberare la FORSU dai sacchetti nei quali è stata raccolta e di una prima riduzione della pezzatura, seguita dalla deferrizzazione, con lo scopo di allontanare il materiale ad alta e bassa densità magnetica, e dalla vagliatura, nella quale avviene la separazione delle plastiche e di altri inerti. Il prodotto vagliato infine viene avviato ad una seconda triturazione, con conseguente riduzione della pezzatura, ed alla omogeneizzazione conclusiva, ove avviene il controllo dell'umidità del substrato alimentato nel reattore. Un esempio tipico di Soft Wet Refine è dato dalla precedente filiera di trattamento della FORSU sita nell'impianto di depurazione comunale di Treviso, il cui schema è riportato nella figura seguente.

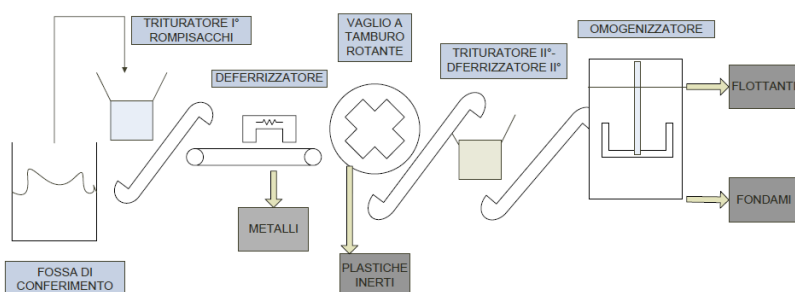


Figura 16: Schema a blocchi della linea di selezione dell'impianto di Treviso

Una variante della SWR prevede l'utilizzo di un idropolpatore; in questo caso si parla di Hard Wet Refine (HWR). L'idropolpatore permette contemporaneamente lo "spappolamento" ad umido della frazione

organica e la rimozione del materiale indesiderato. Un esempio tipico di HWR è dato dalla filiera di pretrattamento della FORSU nell'impianto di biotattamento sito a Camposampiero (PD). Tale filiera prevede inizialmente le operazioni di dilacerazione e deferrizzazione, seguite dall'idropolpatrice ed infine la vagliatura.

Un terzo approccio alternativo alle due tecnologie sopracitate prevede la spremitura della FORSU; in questo caso si può ricorrere a due differenti tecnologie: la Pressatura a vite (Screw Press) e la Presso estrusione.

Il primo approccio consiste in una pressatura della frazione organica del RSU mediante una pressa a vite con conseguente produzione di due frazioni: una solida da inviare a compostaggio ed una liquida da inviare a digestione anaerobica (Cecchi et al., 2011). La Screw Press (figura 17) è costituita da una camera metallica forata in cui i rifiuti organici vengono pressati attraverso strette feritoie; in questo modo la parte più morbida e umida del substrato alimentato viene costretta ad uscire attraverso le suddette feritoie, mentre le frazioni più dure e secche del substrato alimentato (e.g. carta, materiali lignocellulosico, ossa di animali) vengono indirizzate alla zona di scarico (Hansen T.L. et al., 2007).

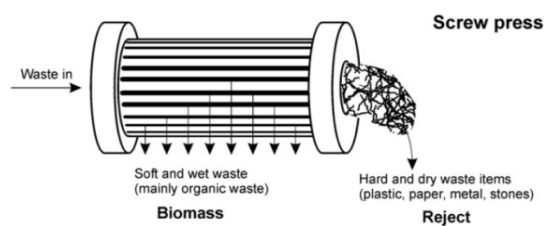


Figura 17: Schema di funzionamento del Screw Press (Hansen T.L. et al., 2007)

Tale pressa ha il vantaggio di avere delle basse potenze specifiche installate ed è adatta a flussi ad alto grado di purezza.

Nella presso estrusione (figura 18), la frazione organica del rifiuto solido urbano viene sottoposta ad alta pressione in una camera di estrusione forata ottenendo la fluidificazione delle parti propriamente organiche (residui alimentari, frazioni putrescibili varie) che spinte dalla differenza di pressione tra interno ed esterno della camera vengono separate da quelle meccanicamente più resistenti (plastiche, vetro, gomme, etc.).



Figura 18: Pressoestrusore VM200

Finalità della ricerca

Nel quarto capitolo, intitolato Risultati e Discussione, verranno riportati i risultati di tre sperimentazioni che hanno avuto come obiettivo quello di indagare su alcune pratiche innovative legate al trattamento anaerobico della frazione organica del rifiuto solido urbano. In particolare nella prima parte del lavoro verranno discussi i risultati prodotti durante sperimentazioni di digestione anaerobica mesofila e termofila della frazione liquida prodotta durante il pretrattamento della FORSU mediante pressatura (Screw Press). Tale sperimentazione permetterà di approfondire una configurazione innovativa nella gestione della FORSU che vede i due processi biologici (compostaggio e digestione anaerobica) accoppiati secondo una disposizione in parallelo e non, come quella tipicamente adottata, in serie.

Fino a pochi anni fa, i due trattamenti biologici della FORSU erano considerati alternativi l'un l'altro e non integrabili in un'unica filiera di trattamento. Di recente, tale opinione è stata radicalmente cambiata: la prima filiera di trattamento congiunto anaerobico – aerobico vede dapprima la degradazione della frazione putrescibile con recupero del biogas (e quindi di energia), e successivamente, la stabilizzazione aerobica del materiale residuo al fine di ottenere un prodotto finale adatto all'uso agricolo. Una seconda configurazione di integrazione dei due trattamenti prevede una loro disposizione non più in serie ma in parallelo. Affinché il processo di compostaggio della frazione organica del rifiuto solido urbano avvenga con successo, è importante controllare che il contenuto di umidità presente nella FORSU sia compreso in un range tra il 40% e 60%. Valori di umidità inferiori al 40%, infatti, potrebbero inibire l'attività microbica, viceversa valori di umidità superiori al 60% potrebbero favorire l'instaurarsi di condizioni anaerobiche con conseguente rilascio in atmosfera di metano e di cattivi odori (Nayono et al., 2010). Diversi studi (e.g. Rodriguez Iglesias et al., 2000; Hansen T.L. et al., 2003; Nordberg and Edström, 2005; Bolzonella et al., 2005) hanno dimostrato come la frazione organica del rifiuto solido urbano abbia generalmente un contenuto di acqua superiore del 60%; al fine di ridurre il contenuto di umidità nella FORSU, una possibile soluzione è la disidratazione della stessa mediante pressatura con Screw Press al fine di raggiungere un contenuto di umidità pari o inferiore del 55% (Nayono et al., 2010). Dal processo di spremitura, come accennato poc'anzi, si ottengono due frazioni: una frazione liquida, nella quale è presente materiale organico sia sospeso che solubile, da inviare a digestione anaerobica ed una frazione solida che può essere trattata in impianti di compostaggio o fungere da bulking agent per il trattamento aerobico del digestato prodotto dalla digestione anaerobica della frazione liquida.

A tutt'oggi in letteratura vi sono pochi lavori inerenti alla digestione anaerobica del FORSU spremuta proveniente da Screw Press. Il lavoro che verrà presentato nella prima parte del prossimo capitolo ha come obiettivo quello di colmare, almeno in parte, questo vuoto, andando a studiare il processo di digestione anaerobica della spremuta di FORSU, a regimi termici differenti, ed a valutare possibili differenze, in termini

di stabilità, variabilità e produzione, tra un processo alimentato da FORSU spremuta ed uno alimentato da FORSU pretrattata mediante approccio di tipo Wet Refine.

Nella seconda parte dei risultati verranno discussi due lavori accumulati dal medesimo interesse: produrre BioHythane.

Il primo dei due lavori citati ha avuto come scopo quello di verificare la possibilità di produrre BioHythane mediante trattamento anaerobico della FORSU in regime di codigestione con fanghi biologici attivi (WAS) ispessiti provenienti dalla linea acque di un impianto di trattamento di acque reflue (WWTP). In particolare si è voluto indagare sulla possibilità di controllare il pH del processo idrogenogenico mediante il sistema tampone, formatosi a seguito del processo di fermentazione della FORSU e del WAS ispessito e quindi senza il dosaggio di composti chimici o l'utilizzo di ricircolo del digestato. Volendo conferire carattere applicativo al seguente lavoro, la sperimentazione è stata pensata come possibile evoluzione di un WWTP, da esclusivo trattamento di acque reflue a trattamento integrato di acque reflue e rifiuti. Ne consegue che il rapporto FORSU/WAS è stato scelto sulla produzione teorica di questi due substrati per abitante equivalente.

Il secondo e conclusivo lavoro ha avuto come oggetto lo studio dell'influenza del ricircolo nel processo di digestione anaerobica di FORSU a fasi separate ottimizzato per la produzione di BioHythane. Come introdotto nel capitolo precedente, la scelta di controllare il pH della fase idrogenogenica mediante il ricircolo del digestato è la scelta migliore dal punto di vista economico ma non è esente da problematicità; in particolare, come dimostrato dai lavori citati in precedenza, l'operare mediante ricircolo di digestato potrebbe causare un accumulo di ammoniaca nel sistema a concentrazioni tali da risultare inibente sia per l'attività metanogenica che per quella idrogenogenica. Ne consegue che, per controllare il pH del processo idrogenogenico mediante il ricircolo del digestato è essenziale individuare una corretta gestione di quest'ultimo.

Materiali e Metodi

1 Inoculo e substrati

Per quanto concerne i digestori, l'inoculo è pervenuto dalla sezione di biostabilizzazione anaerobica dell'impianto di trattamento acque reflue del comune di Treviso, ove è ospitata l'area di ricerca nella quale sono state condotte tutte le sperimentazioni presentate. Dato che il digestore dell'impianto (Figura 19) opera in regime mesofilo, ad eccezion fatta per l'unica prova condotta in regime mesofilo, l'inoculo prelevato è stato fatto acclimatare per una settimana alla temperatura di 55°C (temperatura di esercizio per le sperimentazioni in regime termofilico) all'interno del reattore ove è avvenuta la sperimentazione.

Per quanto riguarda l'inoculo dei fermentatori, si è scelto di non ricorrere ad inoculi esterni, altresì favorire la crescita dei batteri presenti nel substrato. A tal fine, i fermentatori sono stati inizialmente sovraccaricati e sottoposti ad HRT inferiori a quelli di esercizio in modo da favorire la crescita dei batteri fermentanti ed al contempo sfavorire la proliferazione di batteri metanigeni.



Figura 19: Digestore Anaerobico del WWTP di Treviso

Per quanto concerne i substrati, la frazione organica del rifiuto solido urbano (figura 20) è pervenuta dalla raccolta differenziata del tipo porta a porta effettuata nella provincia di Treviso.



Figura 20: FORSU proveniente dalla raccolta differenziata utilizzata nelle sperimentazioni

Le due tipologie di pretrattamento sono state eseguite a seguito del suo conferimento nell'area sperimentale: nel caso della pressatura con Screw Press, la FORSU conferita è stata sottoposta ad un iniziale trattamento mirato alla apertura dei sacchetti contenitivi ed alla rimozione di inerti, in particolare metalli e plastiche. Successivamente il materiale è stato sottoposto a blanda triturazione mediante un mulino a coltelli (figura 21) al fine di ridurre la pezzatura al di sotto dei 5 cm.



Figura 21: mulino a coltelli utilizzato nella sperimentazione

Infine il materiale così trattato è stato introdotto in una pressa – coclea (figura 22).



Figura 22: pressa – coclea utilizzata nella sperimentazione.

L'intera filiera sopradescritta riproduce quella adottata a scala industriale, di cui un esempio è riportato nella figura 23.

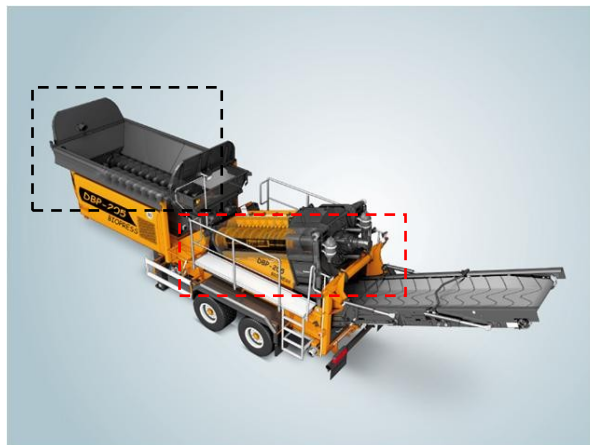


Figura 23: Screw Extruder (Biopress DBP 205). Nel riquadro tratteggiato di colore nero avviene la triturazione del rifiuto; nel riquadro tratteggiato di colore rosso avviene la spremitura mediante coclea.

Dal pretrattamento di spremitura si sono ottenuti due flussi: la frazione liquida (figura 24), utilizzata come substrato per la sperimentazione, ed una frazione solida (figura 24) scartata.



Figura 24: Frazione liquida della FORSU utilizzata nella sperimentazione (sinistra) e frazione solida di scarto (destra).

Per quanto riguarda la FORSU utilizzata nelle restanti sperimentazioni, il suo pretrattamento ha seguito una logica di tipo Wet Refine: dopo il suo conferimento, la FORSU ha subito gli stessi trattamenti iniziali adottati nel pretrattamento precedente, mirati all'apertura dei sacchetti contenitivi, alla rimozione degli inerti e alla triturazione con mulino a coltelli, quindi, invece di essere avviata alla presso – coclea, è stata sottoposta ad ulteriore triturazione ed omogeneizzazione mediante un dissipatore sottolavello (figura 25).



Figura 25: Dissipatore sottolavello utilizzato durante la sperimentazione

Per quanto concerne il fango biologico ispessito, esso è pervenuto dalla linea di stabilizzazione del WAS presente nell'impianto di trattamento acque reflue di Treviso, più specificatamente dall'ispessitore statico a valle del sedimentatore secondario (figura 26).



Figura 26: Ispessitore statico da cui è stato prelevato il fango biologico utilizzato nella sperimentazione

Il fango biologico prelevato dall'ispessitore non ha subito alcun pretrattamento, ad eccezion fatta per quello utilizzato nella sperimentazione di digestione con solo fango biologico, ove, dopo essere stato prelevato dall'ispessitore, è stato ulteriormente ispessito, in un secondo ispessitore, che ha permesso di raggiungere il tenore di secco richiesto dalla sperimentazione.

2 Reattori utilizzati ed alimentazione

Tutte le sperimentazioni presentate sono state condotte in scala pilota, in reattori di tipo CSTR. Il parco reattori (figura 27) è costituito da 1 CSTR da 150 litri, 1 CSTR da 200 litri, 2 CSTR da 200 litri e 1 CSTR da 380 litri.



Figura 27: Reattori utilizzati nelle sperimentazioni

In ogni reattore, la temperatura di esercizio è stata garantita da un sistema di ricircolo a camicia esterna coibentata dotata di una serpentina ad acqua calda, riscaldata da boiler elettrici, e controllata da una termoresistenza PT100.

Per quanto concerne l'alimentazione, in tutte le sperimentazioni essa è avvenuta in modalità semicontinua, una volta al giorno per 5 giorni alla settimana.

Per quanto riguarda la sperimentazione di codigestione, la scelta del rapporto FORSU/WAS è stata fatta, come accennato in precedenza, sulla base delle produzioni stimate per abitante equivalente; a tal fine si è considerato $300 \text{ g}_{\text{WET}}/(\text{AE.d})$ per la FORSU (Battistoni et al., 1998; Bolzonella et al., 2001) e $60 \text{ g}_{\text{DRY}}/(\text{AE.d})$ per il WAS (Metcalf & Eddy, 2006). Sulla base di queste produzioni, è stato calcolato un rapporto FORSU:WAS di 1:1 su base TVS.

3 Condizioni operative

Per la prima sperimentazione, che ha avuto come oggetto l'utilizzo della FORSU spremuta nel processo di digestione anaerobica, sono state condotte due prove di 117, contraddistinte da medesimi carichi organici ed HRT ma con regimi termici differenti (termofilo e mesofilo). Al fine di confrontare poi il processo termofilo alimentato con la spremuta di FORSU con il medesimo processo alimentato però con FORSU pretrattata secondo l'approccio Wet Refine, è stata condotta una terza prova, sempre della durata di 117 giorni. La tabella 6 riassume le condizioni operative adottate nella prima sperimentazione.

Tabella 6: Condizioni operative sperimentazione

RUN	Pretrattamento FORSU	Regime Termico	OLR	HRT
			KgTVS/(m ³ .d)	d
1.1	Screw Press	Mesofilo (37°C)	3.5	20
1.2	Screw Press	Termofilo (55°C)	3.5	20
1.3	Wet Refine	Termofilo (55°C)	3.5	20

Per quanto concerne la seconda sperimentazione, codigestione a doppia fase di FORSU e WAS per la produzione di BioHythane, sono state condotte inizialmente 3 prove, due di durata 60 giorni ed una di durata 100 giorni, al fine di individuare le condizioni operative ottimali per il controllo della fase idrogenogenica in assenza di ricircolo. Successivamente sono state condotte altre due prove di digestione di WAS ad alto carico, una singola fase ed una doppia fase, della durata di 123 giorni ciascuna, al fine di confrontare la stabilità del digestore alle diverse tipologie di alimentazione (fango, fermentato di fango, fermentato di fango e FORSU). La tabella riassume le condizioni operative adottate nella sperimentazione.

Tabella 7: Condizioni operative sperimentazione

RUN	Feedstock	Configurazione	Regime termico	OLR		HRT	
				KgTVS/(m ³ .d)		d	
2.1	FORSU + WAS	Doppia Fase	Termofilo (55°C)	18	3	3	17
2.2	FORSU + WAS	Doppia Fase	Termofilo (55°C)	28	3.5	2	18
2.3	FORSU + WAS	Doppia Fase	Termofilo (55°C)	20	3	2.5	17.5
2.4	WAS	Singola	Termofilo (55°C)	2		20	
2.5	WAS	Doppia Fase	Termofilo (55°C)	15	2	2.5	17.5

La terza ed ultima sperimentazione, produzione di BioHythane mediante digestione anaerobica a doppia fase di FORSU, sono state condotte tre prove, due della durata di 99 giorni ed una della durata di 82 giorni contraddistinte da medesime condizioni operative, eccezion fatta per il rapporto di ricircolo. Nella prima prova, infatti, è stato adottato un rapporto di ricircolo fisso (0.4) mentre nella seconda e terza prova sono stati adottati due rapporto di ricircolo variabile (rispettivamente 0.4 – 0.6 e 0.5 – 0.7) alternativamente impiegati in funzione del tempo.

La tabella in basso riassume le condizioni operative adottate nella sperimentazione.

Tabella 8: Condizioni operative sperimentazione

RUN	Rapporto di ricircolo	Regime Termico	OLR		HRT	
			KgTVS/(m ³ .d)		d	
3.1	Fisso (0.4)	Termofilo (55°C)	17	3.5	3	12.6
3.2	Variabile (0.4 - 0.6)	Termofilo (55°C)	17	3.5	3	12.6
3.3	Variabile (0.5 - 0.7)	Termofilo (55°C)	17	3.5	3	12.6

4 Metodi analitici e piano di monitoraggio

Per quanto riguarda la caratterizzazione su campione secco (solidi totali e volatili, il COD totale, l'azoto Kjendhal ed il fosforo totale) dei substrati e degli effluente di tutti reattori, la frequenza di monitoraggio, nella fase di start – up, è stata di due volte a settimana, ridotta poi ad 1 volta a settimana dopo il raggiungimento della stabilità del processo. I restanti parametri chimico – fisici (pH, alcalinità, VFA ed ammoniaca) e di resa del processo (produzione e composizione di biogas) sono state eseguiti giornalmente. Per la determinazione dei parametri sopracitati, le metodologie chimico – analitiche utilizzate hanno seguito i metodi presenti nel manuale IRSA, “METODI ANALITICI DELLE ACQUE” (APAT, 2003).

L'ammoniaca libera (NH₃) è stata calcolata a partire dall'ammoniaca totale determinata mediante il metodo prevista dal manuale IRSA sopracitato, secondo l'equazione proposta da Anthonisen et al. (1976).

L'analisi degli acidi grassi volatili è stata condotta con un gascromatografo Carlo Erba™ equipaggiato con un detector a ionizzazione di fiamma (FID). Come fase stazionaria è stata utilizzata una colonna capillare in silice fusa Supelco NUKOL™ (15 m x 0,53 mm x 0,5 µm spessore del film), mentre come *carrier* è stato impiegato idrogeno gassoso. L'analisi è stata condotta mediante una rampa di temperatura da 80°C a 200°C (10°C/min). I campioni prima di essere analizzati sono stati centrifugati e filtrati con un filtro a 0,45 µm.

La produzione di gas per tutti i reattori è stata monitorata giornalmente mediante misuratori di portata Ritter Company™. Attraverso la misura della temperatura del gas all'interno del misuratore è stato possibile riportare il volume dello stesso, e quindi le portate volumetriche, in Normal metro cubo (Nm³).

La percentuale di idrogeno e metano sono state determinate attraverso un gascromatografo GC Agilent Technoloy 6890N™ equipaggiato con una colonna HP-PLOT MOLESIEVE™ (30m x 0,53m ID x 25um spessore del film), utilizzando come *carrier* Argon gassoso e con un detector a conduttività termica (TDC).

5 Analisi dei dati

Il metodo analitico utilizzato per raggiungere gli obiettivi prefissati per i tre diversi argomenti studiati è stato quello di verificare inizialmente la stabilità dei processi, valutando se essi siano rimasti in controllo nel periodo successivo allo start – up, e successivamente confrontarli al fine di verificare se essi siano risultati distinguibili tra loro. Ciò è stato ottenuto mediante approcci multivariati di Cluster Analysis (CA) e di Multivariate Statistical Process Control (MSPC).

Prima di procedere con le due suddette analisi è stata condotta un'osservazione preliminare con lo scopo di individuare il periodo di pseudo-stabilità delle sperimentazioni oggetto di studio. Da ognuno di questi periodi sono stati raccolti i dati di stabilità (pH, alcalinità parziale, VFA e SMP per il processo di digestione; pH, VFA e SGP e percentuale di idrogeno, per i processi fermentativi idrogenogenici) relativi alle giornate di martedì, mercoledì, giovedì e venerdì.

Nella fase successiva, è stata condotta una verifica di normalità dei suddetti dati; ciò si è reso necessario al fine di garantire l'applicabilità delle analisi statistiche successive. La normalità dei dati è stata verificata mediante il test di Shapiro – Wilk (1965).

L'elaborazioni statistiche e l'analisi esplorative dei dati sono state condotte mediante il programma open-source R (The R Foundation for Statistical Computing, version 3.1.3).

5.2 Cluster Analysis

Il principale obiettivo della Cluster Analysis (CA) è di individuare la presenza, in un set di dati, di strutture non casuali, mediante l'osservazione della similarità esistente tra i dati. L'idea di base è stata quella di riunire in un'unica matrice i dati delle prove confrontate e su di essa eseguire l'analisi di cluster. In questo modo è stato possibile verificare se tali prove risultano distinguibili tra loro e verificare il ruolo che le variabili considerate hanno esercitato nella suddetta distinzione; inoltre è stato possibile verificare il grado di similarità tra i dati delle diverse prove e quindi confrontare le loro variabilità.

Prima di procedere con i metodi di analisi di cluster si è deciso di scalare i dati di ogni variabile mediante Autoscaling. Ciò si è reso necessario al fine di permettere che tutte le variabili possano contribuire in egual misura al risultato delle analisi. Le variabili utilizzate, infatti, rappresentano quantità molto diverse tra loro, così pure le loro varianze possono essere molto differenti tra loro. In tale situazione è possibile che il risultato dell'analisi di cluster e la sua interpretazione possono essere condizionate da un numero minore di variabili del set considerato, le quali, in virtù della loro alta variabilità e scala di misura, possono mascherare il contributo delle rimanenti variabili scelte per l'analisi (Todeschini, 1998).

L'analisi di cluster è stata condotta mediante tre diverse metodologie: la prima è di tipo gerarchico agglomerativo. In altre parole, partendo da un numero di cluster eguale al numero di oggetti considerati si è proceduto alla loro fusione in cluster di dimensione sempre maggiori, all'aumentare della distanza (o al diminuire della similarità) tra gli oggetti stessi. È importante notare come vi sia una ben precisa correlazione tra distanza e similarità, data dall'equazione (7).

$$s_{ab} = 1 - \frac{d_{ab}}{d_{\max}} \quad (7)$$

Dove con s_{ab} è indicata la similarità tra gli oggetti a e b, con d_{ab} la distanza tra gli oggetti a e b, misurata nello spazio p – dimensionale, con p corrispondente al numero delle variabili caratterizzanti gli oggetti, e d_{\max} la distanza massima tra gli oggetti.

Per questa metodologia di CA si possono utilizzare diverse definizioni di distanza e diversi algoritmi; negli studi presentati nelle pagine successive è stato sempre utilizzata come metrica la distanza Euclidea e come algoritmo il Complete Linkage. Il risultato di questa prima analisi di cluster viene generalmente riportato in un grafico, noto come dendrogramma, ove è possibile osservare in che modo gli oggetti si raggruppano nello spazio p – dimensionale all'aumentare della distanza (o al diminuire della similarità); ne consegue che è possibile determinare a quale distanza o similarità si formano i cluster rappresentanti le sperimentazioni oggetto di studio.

Tale approccio analitico multivariato è assai potente nell'osservare eventuali strutture nei dati (cluster) nonché di comprendere il grado di similarità degli oggetti costituenti i cluster ma difetta nell'interpretazione delle variabili per la definizione dei suddetti cluster.

Una seconda metodologia di CA utilizzata un algoritmo di tipo agglomerativo non gerarchico, noto come K-means (MacQueen, 1967). Fissato a priori dall'utente il numero K di cluster ricercati e la metrica da utilizzare, l'algoritmo raggruppa gli oggetti nei K cluster confrontando le distanze di ogni oggetto dal centroide di ogni cluster. Il risultato dell'analisi di K-means riporta l'elenco degli oggetti attribuiti ad ogni cluster dall'analisi e le coordinate del centroide di ogni cluster.

La scelta di utilizzare i due approcci è dovuta al fatto che qualora entrambe le metodologie, basate su algoritmi differenti, dessero i medesimi risultati, il risultato dell'analisi di cluster ne verrebbe rafforzata.

Un terzo approccio utilizzato per studiare il raggruppamento degli oggetti ha interessato l'utilizzo delle componenti principali. Le componenti principali sono combinazioni lineari delle p variabili originali, ordinate secondo il criterio di massima varianza spiegata. La prima componente è la retta che tra le infinite rette possibili nello spazio p – dimensionale, massimizza la varianza spiegata; in altre parole è quella che estrae la massima quantità d'informazione. Le componenti successive vengono costruite ottimizzando la varianza spiegata residua sotto il vincolo di incorrelazione con le altre componenti.

La procedura matematica per la determinazione delle componenti principali consiste nel calcolo di autovalori (λ) e autovettori della matrice di covarianza (o di correlazione) dei dati. Dalla matrice \mathbf{U} , le cui colonne rappresentano gli autovettori della matrice di covarianza (o correlazione), è possibile riprodurre la matrice dei dati \mathbf{X} in un nuovo spazio ortogonale secondo la relazione (8).

$$T_{(n \times p)} = X_{(n \times p)} \cdot U_{(p \times p)} \quad (8)$$

Dove con \mathbf{T} viene indicata la matrice degli Score, che rappresentano le nuove coordinate dei dati nel nuovo spazio costruito dalle componenti principali, con n è indicato il numero di oggetti e p il numero di variabili.

Il principale vantaggio legato all'utilizzo delle componenti principali è quello di ridurre la dimensionalità dei dati studiati: è possibile infatti poter studiare un sistema definito da p variabili in uno spazio, noto come Score plot, definito dalle prime k componenti principali, con $k < p$, con una perdita limitata di informazione (equazione 9), funzione del grado di correlazione delle variabili.

$$X_{(n \times p)} = T_{(n \times k)} \cdot U^T_{(k \times p)} + R_{(n \times p)} = T_{(n \times k)} \cdot U^T_{(k \times p)} + (X_{(n \times p)} - \hat{X}_{(n \times p)}) \quad (9)$$

Dove con \mathbf{R} si indica la matrice dei residui e con $\hat{\mathbf{X}}$ la matrice delle osservazioni stimate mediante le componenti più significative.

In altre parole, mediante il ricorso alle componenti principali è possibile sintetizzare l'informazione, prediligendo l'informazione correlata ed eliminando possibilmente quella parte di essa riconducibile al rumore. Mediante questa tecnica è possibile visualizzare gli oggetti in uno spazio bidimensionale, lo Score plot, e quindi individuare la presenza di strutture nei dati (cluster) ma anche possibili outliers. Nell'analisi delle componenti principali è possibile osservare anche la rilevanza che le variabili originali hanno avuto nell'analisi di cluster, nonché il grado di correlazione tra le variabili, mediante un secondo diagramma noto come Loading plot.

5.3 Multivariate Statistical Process Control

Per Multivariate Statistical Process Control (MSPC) si intende un insieme di metodi statistici multivariati atti a verificare se, nel tempo, un qualsiasi processo è rimasto qualitativamente efficiente e non sia soggetto a problematiche specifiche che possono produrre cambiamenti e disturbi al suo interno. In generale si parla di verificare l'ipotesi nulla (H_0) di processo in controllo contro l'ipotesi alternativa (H_1) di un cambiamento per "motivi non accidentali". In altre parole si deve calcolare una statistica di controllo tale che, fissati un limite superiore (UCL) ed uno inferiore (LCL) della regione di accettazione, permetta di stabilire se accettare o rifiutare l'ipotesi nulla, con una certa probabilità di incorrere in errore. Generalmente, quando si esegue un test di verifica d'ipotesi, è possibile commettere due tipi di errori: rifiutare l'ipotesi nulla quando essa in realtà è vera, errore di I tipo, oppure non rifiutare l'ipotesi nulla quando essa in realtà è falsa, errore del II

tipo (Montgomery, 2009). Per la costruzione dei limiti è necessario definire un valore di significatività (α) a cui associare la scelta di accettare o rifiutare l'ipotesi nulla; in questo modo si potrà accettare l'ipotesi nulla con un livello di fiducia pari a $(1-\alpha)$, ovvero con una probabilità α di commettere un errore del primo tipo se viceversa essa venisse rifiutata.

L'utilizzo di queste procedure, che si fondono sulla costruzione di particolari diagrammi chiamati carte di controllo, permettono di studiare, monitorare e sorvegliare i parametri che definiscono un qualsiasi processo ed il prodotto di tale processo, ponendo attenzione alla loro variabilità (Montgomery, 2009). Attraverso questo tipo di analisi è stato possibile verificare se nel periodo di pseudo – stabilità, considerato dall'osservazione degli andamenti delle variabili utilizzate nello studio, il processo sia stato effettivamente controllato e che quindi la variabilità mostrata sia dovuta alla sua condizione normale e non a cause specifiche. Ciò è particolarmente importante qualora si voglia confrontare diverse sperimentazioni: è essenziale infatti che il confronto tra processi avvenga in periodi nei quali i processi operino normalmente. L'utilizzo delle carte di controllo ha permesso inoltre di individuare cambiamenti di condizioni dei processi biologici studiati; come discusso in precedenza, il processo di digestione anaerobica consiste in un insieme di processi biologici (idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi) ed il suo corretto funzionamento prevede che sussista un determinato equilibrio tra loro. La necessità di comprendere lo stato del processo diviene ancor più fondamentale nel caso della fermentazione a carattere idrogenogenico: nel processo di fermentazione, la possibilità di produrre idrogeno è legata all'imposizione di condizioni ambientali che favoriscano una via metabolica (via acidogenica) piuttosto che un'altra (via solvatogenica).

Queste tipologie di analisi possono essere condotte sia sulle osservazioni singole che su sottogruppi di osservazioni; nei lavori presentati nel capitolo successivo si è scelto di operare con sottogruppi di 4 osservazioni consecutive, in altre parole l'analisi è stata eseguita non su osservazioni giornaliere ma settimanali. Ciò si è reso necessario al fine di massimizzare la probabilità che uno shift individuato corrisponda a cause specifiche e non naturali del processo. Come accennato in precedenza, l'alimentazione dei reattori in tutte le sperimentazioni è stata arrestata nei fine settimana; questo ha inevitabilmente generato una variabilità nei processi all'interno della settimana, che essendo indotta da una causa comune, è stata considerata inerente al sistema.

La più nota procedura per il monitoraggio ed il controllo di un processo multivariato è la Hotelling T^2 control chart (Montgomery, 2009). Essa si basa sul calcolo del quadrato della distanza di Mahalanobis tra il vettore delle medie delle osservazioni per ciascun sottogruppo (\mathbf{x}) e quello specificato sotto l'ipotesi nulla ($\boldsymbol{\mu}_0$).

$$T^2 = (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_0)' S^{-1} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\mu}_0) \quad (10)$$

Con \mathbf{S} è indicata la matrice di varianza – covarianza campionaria.

Se tale distanza eccede un determinato valore soglia, viene rifiutata l'ipotesi nulla; per definire questo valore soglia, Montgomery (2009) propose l'utilizzo della seguente equazione (11), basata sulla

distribuzione F, ove con m viene indicato il numero di osservazioni, con n la dimensione del sottogruppo, con p il numero delle variabili utilizzate ed infine con α il livello di significatività.

$$UCL = \frac{p(m-1)(n-1)}{mn-m-p+1} F_{\alpha, p, mn-m-p+1} \quad (11)$$

$$LCL = 0$$

Questo tipo di carta permette agevolmente di verificare l'ipotesi nulla ma non fornisce indicazioni nell'interpretazione dei valori fuori controllo; per valutare il contributo delle p variabili nel determinare tale segnale, il metodo classico prevede la costruzione di carte di controllo univariate, le carte di Shewhart, per ogni singola variabile considerata. Tale approccio tuttavia perde di efficacia all'aumentare del numero di variabili considerate e della loro correlazione; ad esempio, considerando il caso di variabili indipendenti, la vera probabilità α , di commettere un errore del primo tipo, per un'analisi di controllo collettiva si incrementa all'aumentare del numero di variabili secondo l'equazione (12).

$$\alpha' = 1 - (1 - \alpha)^p \quad (12)$$

Tale probabilità si incrementa ulteriormente all'aumentare della correlazione tra le variabili.

Negli studi presentati in questa tesi sono stati utilizzati due approcci per l'interpretazione dei segnali di fuori controllo rilevati dalla carta T^2 ; il primo, suggerito da Runger, Alt e Montgomery (1996) prevede la decomposizione del valore di T^2 secondo l'equazione (13).

$$d_i = T^2 - T_i^2 \quad (13)$$

Dove con T^2 si indica il valore relativo alla statistica di Hotelling, considerando l'intero set di variabili, e con T_i^2 si indica il medesimo valore determinato considerando tutte le variabili eccetto la i-esima. In presenza di valori di fuori controllo è stato calcolato per essi il relativo valore di d_i per ogni variabile considerata ed in questo modo è stato possibile valutare, in base al valore di d_i corrispondente, il contributo di ognuna delle variabili nel determinare il segnale.

Un secondo approccio per l'interpretazione dei segnali di fuori controllo nasce dal fatto che la carta T^2 , essendo il quadrato di una distanza, è per sua natura direzionalmente invariante; in altre parole, attraverso la decomposizione di T^2 è possibile valutare il contributo delle variabili nel determinare il segnale ma non la direzione che queste variabili hanno avuto. Ciò è possibile osservare mediante carte univariate che tuttavia non sono raccomandate per i motivi detti sopra. Un escamotage per la soluzione del problema è la riduzione del numero di variabili mediante l'utilizzo delle componenti principali (Jackson, 1980). L'idea è stata, quindi, quella di verificare l'opportunità di ridurre la dimensionalità del problema ad un minimo numero di componente principale e su di esse applicare la statistica di Shewhart.

Con il termine Rank Analysis si definisce la collezione di tecniche atte a scegliere il numero di componenti principali da utilizzare; tra queste il metodo più comune utilizza come soglia il valore medio degli autovalori (Average Eigenvalue Criterion o AEC, meglio noto come Kaiser Guttman criterion) o il valore medio corretto (Corrected Average Eigenvalue Criterion o CAEC), ovvero moltiplicato per 0.7 (Todeschini, 1997). Un altro metodo di Rank Analysis è noto come Scree Plot: in un grafico si riportano le componenti principali (ascisse) e gli autovalori o la varianza percentuale spiegata corrispondenti (ordinate). Gli autovalori più piccoli tendono a giacere lungo un segmento. Cattell (1966) propose che solo le componenti, i cui autovalori si trovano a sinistra di questo segmento, devono essere considerati significativi.

Scelto il numero di componenti principali significative (k), è stata condotta un'analisi atta a valutare la bontà della stima raggiunta dal modello k-dimensionale. A tale scopo è stata costruita una carta di controllo, proposta da Jackson (1980) con il nome di carta Q, ottenuta dalla somma dei quadrati delle differenze tra le osservazioni originali e quelle stimate mediante le componenti più significative (Residui, equazione 9). Il limite di controllo proposto dall'autore si determina utilizzando la seguente equazione (14).

$$Q_\alpha = \theta_1 \left[\frac{c_\alpha \sqrt{2\theta_2 h_0^2}}{\theta_1} + \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} + 1 \right]^{1/h_0} \quad (14)$$

Dove con

$$\theta_1 = \sum_{K+1}^p \lambda_i \quad \theta_2 = \sum_{K+1}^p \lambda_i^2 \quad \theta_3 = \sum_{K+1}^p \lambda_i^3 \quad h_0 = 1 - \frac{2\theta_1 \theta_3}{3\theta_2^2}$$

E

$$c = \theta_1 \frac{\left[\left(\frac{Q}{\theta_1} \right)^{h_0} - \frac{\theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\theta_1^2} - 1 \right]}{\sqrt{2\theta_2 h_0^2}}$$

I valori di Q che eccedono tale valore soglia sono un'indicazione di una non adeguata rappresentazione del modello costruito dalle componenti principali più significative (Jackson, 1980).

La carta di controllo di tipo Shewhart è generalmente costituita da due carte: la prima denominata x bar chart osserva la variabilità tra i sottogruppi, la seconda, che può essere calcolata sul Range, chiamata R chart, o sulla deviazione standard, chiamata S chart, determina la variabilità all'interno dei sottogruppi. Generalmente, soprattutto quando la dimensione dei sottogruppi è inferiore a 5, si sceglie la R chart. Quest'ultima carta è di estrema importanza in quanto attraverso essa verranno calcolati i limiti per la x bar chart, pertanto la presenza di una eccessiva variabilità in questa carta pregiudica l'utilizzo della x bar chart. Attraverso il valore medio ottenuto da tutti i valori di Range calcolati verrà determinato un valore, denominato sigma (σ) che costituisce l'unità da cui determinare i vari limiti della x bar chart. Si possono identificare, infatti, 3 possibili limiti: l'1 Sigma (superiore ed inferiore) pari al valore sigma, il 2 Sigma o

Warning Limits (superiore ed inferiore), ottenuto moltiplicando per due il valore sigma ed infine il 3 Sigma o Control Limits (superiore ed inferiore), calcolato moltiplicando per tre il valore di sigma.

Come accennato poc'anzi, le carte di Shewhart non solo possono individuare segnali di fuori controllo ma anche interpretare gli andamenti del processo, in modo da individuare la possibile presenza di trend che identificherebbero un comportamento non aleatorio del processo. Per l'interpretazione della carta \bar{x} bar esistono diversi approcci basati su uno o più criteri decisionali, in funzione del grado di sensibilità dell'analisi. L'approccio più comune e più semplice è noto come Basic Rule: un processo è definito fuori controllo se una osservazione oltrepassa il Control Limit. Se un punto oltrepassa questa linea, infatti, c'è solo un 0.3% di probabilità che ciò non sia causato da una anomalia del processo. Gli altri approcci presenti in letteratura, che incrementano la sensibilità dell'analisi, sono di fatto una estensione del criterio poc'anzi citato, in quanto non verificano solo se c'è stato o meno il superamento della Control Limit ma anche se vi sono schemi non casuali nella distribuzione dei dati. Il più popolare di questi è noto come Western Electric Rules o WECO Rules (Montgomery, 2009) . Secondo il suddetto approccio, un processo è definito fuori controllo se:

- Uno dei punti nella carta oltrepassa il control limit (Basic Rules)
- Due di tre consecutivi punti nella carta oltrepassa la warning limit (2σ)
- Quattro di cinque consecutivi punti nella carta oltrepassano la 1σ limit e occupano l'area compresa tra la linea centrale e la stessa 1σ limit.
- Otto consecutivi punti nella carta sono presenti nello stesso lato rispetto la linea centrale.

Attraverso l'utilizzo di queste regole, una piccola variazione dallo stato di controllo del processo può essere determinata più rapidamente rispetto all'utilizzo del solo criterio base (Montgomery, 2009) e pertanto è possibile verificare l'insorgere di problematicità nella stabilità del processo prima del superamento del Control Limit.

Risultati e discussione

1 Caratterizzazione della FORSU utilizzata nelle sperimentazioni

La FORSU utilizzata proviene da raccolta differenziata è stata conferita nell'area sperimentale con cadenza settimanale. Il rifiuto conferito ha avuto un contenuto di sostanza secca medio di 271 gTS/kg di cui il 78 % è rappresentato da solidi volatili, in linea con quanto ampiamente riportato in letteratura (Cecchi et al., 2005).

Tabella 9: Caratteristiche chimico – fisiche FORSU tal quale.

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	271 ± 27	221	312
TVS	gTVS/Kg	212 ± 20	176	246
COD	gO ₂ /Kg	256 ± 26	206	296
TKN	gN/Kg	6.7 ± 1	4.6	7
P tot	gP/Kg	1.5 ± 0.7	0.84	2.8

Dall'analisi merceologica si evidenzia che il contenuto di materiale organico (inteso come residuo alimentare) è superiore all'82% del peso umido; gli scarti sono costituiti principalmente da carta (11%) ed inerti (7%). Le frazioni ponderali per ciascuna tipologia di materiale, in termini di peso umido e secco riportate nella figura 28.

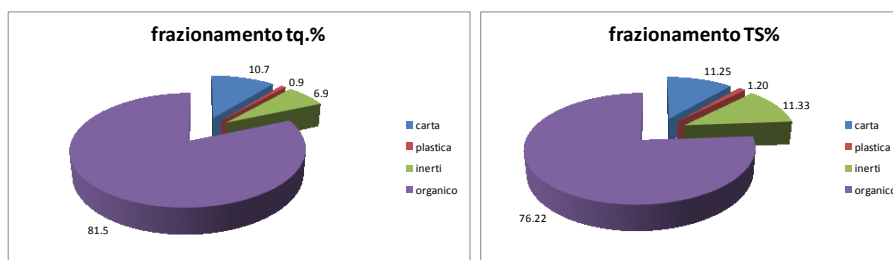


Figura 28: Distribuzione delle frazioni merceologiche in termini di peso secco e umido

Ad eccezione della prima sperimentazione, la FORSU conferita è stata trattata mediante approccio di tipo Wet Refine prima di essere alimentata nei reattori; di seguito è riportata la tabella ove si evidenzia le caratteristiche chimico – fisiche della FORSU a seguito del suddetto pretrattamento.

Tabella 10: Caratteristiche chimico – fisiche FORSU pretrattata con Wet Refine.

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	244 ± 32	202	300
TVS	gTVS/Kg	213 ± 27	175	270
COD	gO ₂ /Kg	230 ± 34	185	299
TKN	gN/Kg	6.7 ± 1	4.6	11
P tot	gP/Kg	1.1 ± 0.5	0.6	2

2 Digestione anaerobica di FORSU pretrattata mediante Screw Press

La FORSU conferita, le cui caratteristiche sono riportate nel paragrafo precedente, è stata in parte pretratta mediante Screw Press ed in parte mediante approccio Wet Refine, come già accennato nel capitolo precedente. Nella tabella in basso sono riportate le caratterizzazioni chimico – fisiche della FORSU pretrattata mediante Screw Press.

Tabella 11: Caratteristiche chimico – fisiche FORSU pretrattata con Screw Press.

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	213 ± 18	174	242
TVS	gTVS/Kg	199 ± 19	170	230
COD	gO ₂ /Kg	211 ± 17	174	245
TKN	gN/Kg	3.89 ± 1	3	4.6
P tot	gP/Kg	0.57 ± 0.3	0.35	0.98

Osservando le tabelle relative alle caratteristiche della FORSU pretrattata mediante Screw Press (tabella 11) e mediante approccio di tipo Wet Refine (tabella 10), si evince facilmente che il tenore di secco nella FORSU spremuta è inferiore di quasi il 13% rispetto alla FORSU pretrattata con il metodo Wet Refine. A dispetto delle maggiori concentrazioni di secco volatile e di COD su tal quale presente nella FORSU trattata mediante Wet Refine, la frazione di volatile e COD, su base TS, sono risultati significativamente maggiori (t test, $p < 0.05$) nella FORSU spremuta.

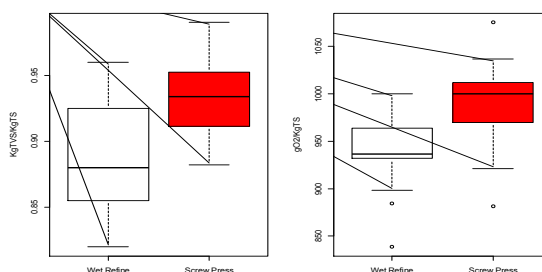


Figura 29: Box – Plot TVS e COD su base secco caratterizzanti la FORSU pretrattata con Wet Refine e Screw Press

Ne consegue che, mediante il trattamento di spremitura, viene incrementata la frazione biodegradabile nei solidi presenti nella FORSU. In termini di nutrienti, la FORSU spremuta ha mostrato un rapporto COD/N di 53, superiore di quello relativo alla FORSU trattata con Wet Refine (COD/N = 35), il che la rende più idonea al trattamento biologico.

2.2 Digestione anaerobica in Mesofilia e Termofilia della FORSU Spremuta

Nei primi giorni di esercizio si è deciso, per entrambi i reattori, di procedere con un carico organico inferiore a quello programmato; dato che le prime fasi del processo di digestione anaerobica (fase idrolitica ed acidogenica) seguono una cinetica di primo ordine, iniziare la sperimentazione con un carico elevato potrebbe causare un immediato accumulo di VFA nel sistema, con il conseguente rischio di inibizione della

biomassa metanigena. L'alimentazione dei reattori, pertanto, è iniziata con un carico inferiore a quello di regime, ed è stata poi gradualmente incrementata fino al raggiungimento, giorno 10, della condizione operativa programmata (Figura 30).

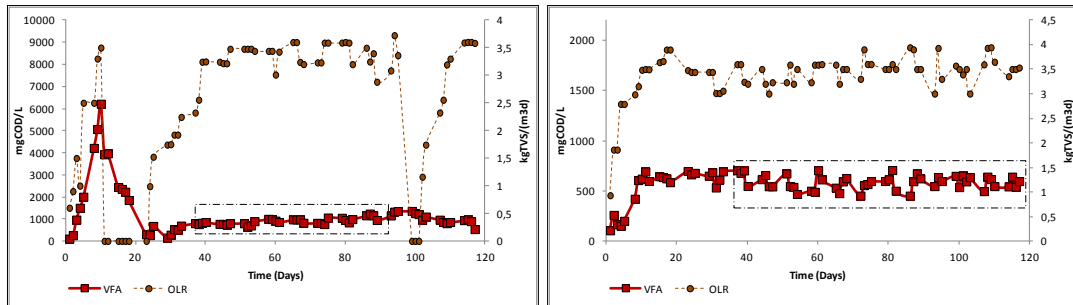


Figura 30: Andamenti di VFA e OLR nelle sperimentazioni di digestione anaerobica di FORSU spremuta in Mesofilia (sinistra) e Termofilia (destra).

Dalla figura 30 si evince che, nel caso del processo in regime mesofilo, in corrispondenza di questo aumento di carico, il processo ha evidenziato un accumulo di VFA, probabilmente dovuto ad una condizione di sovraccarico del reattore. L'alimentazione è stata quindi sospesa in modo da permettere alla biomassa metanigena di ridurre la concentrazione di VFA nel sistema (Figura 30). Al giorno 24, l'alimentazione è stata ripresa con un incremento di carico maggiormente graduale; ciò ha permesso di controllare il processo nelle sue fasi iniziali, come si evince dall'andamento di VFA nel sistema, e pertanto non è stato necessario arrestare ulteriormente l'alimentazione. Sempre considerando il processo in regime mesofilo, dopo aver raggiunto il periodo di pseudo – stabilità (riquadro tratteggiato), si è reso necessario un secondo arresto attorno al giorno 100, come dimostrato nella figure 30 e 31.

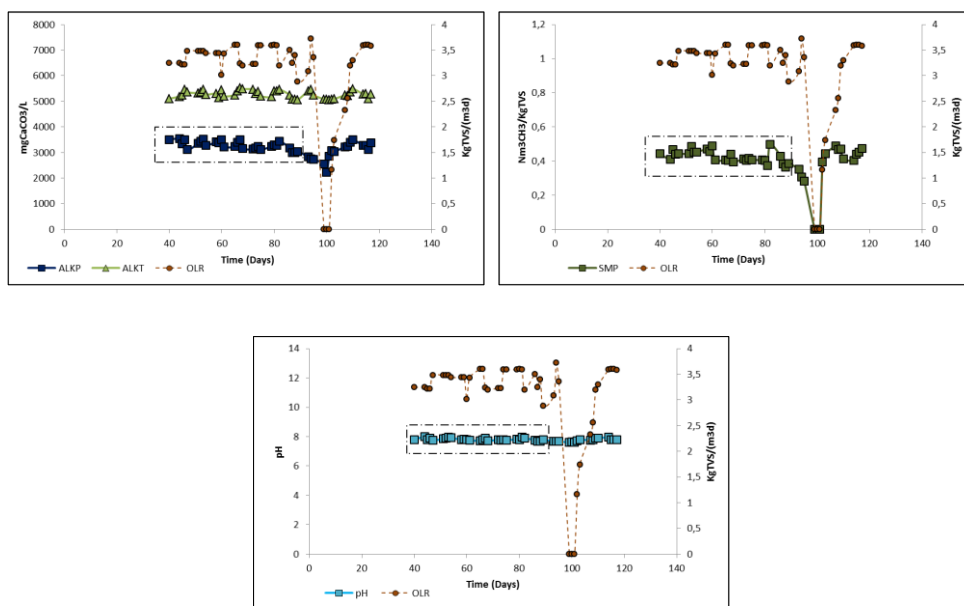


Figura 31: Andamenti di alcalinità, SMP, pH e OLR nella sperimentazione di digestione anaerobica di FORSU spremuta in Mesofilia.

Per quanto concerne la prova in termofilia, dalle figure 30 e 32 si osserva come il processo non abbia mai evidenziato problemi tali da suggerire interventi.

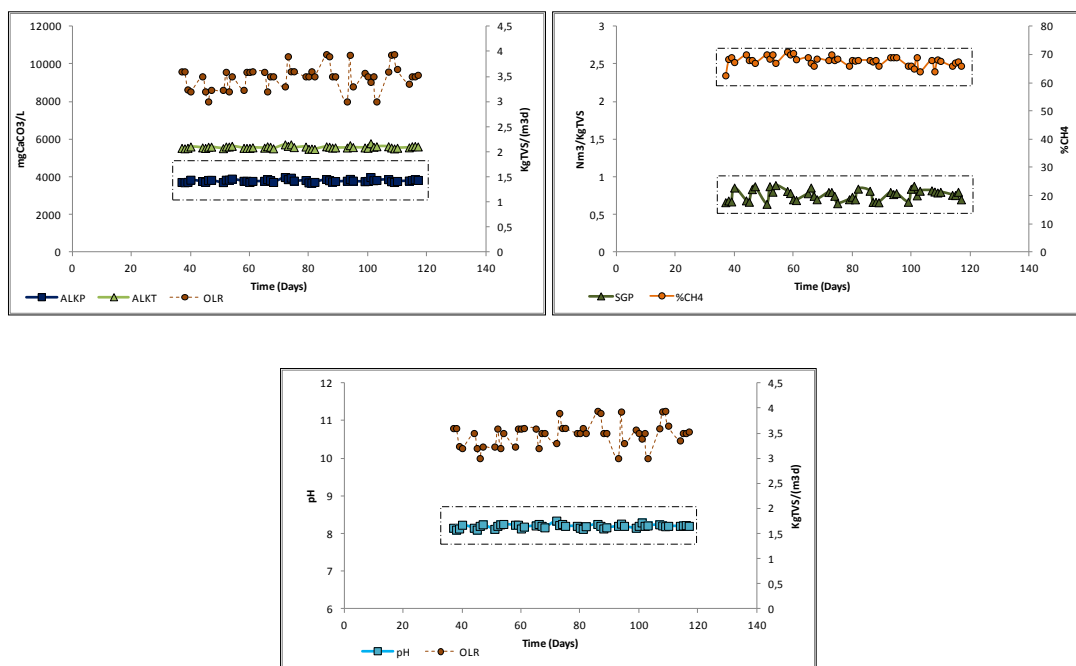


Figura 32: Andamenti di alcalinit , SMP, pH e OLR nella sperimentazione di digestione anaerobica di FORSU spremuta in Termofilia.

Come accennato in precedenza, i valori presenti nello spazio tratteggiato sono stati considerati raccolti nel periodo di pseudo – stabilit ; su questi dati   stata condotta un’analisi, attraverso l’utilizzo di carte di controllo multivariate, atta a verificare che, in questi periodi, i processi si siano mantenuti in controllo. Per l’analisi multivariate, come accennato in precedenza, sono stati considerati i parametri di stabilit  del processo, ovvero pH, alcalinit  parziale, VFA e SMP. Per ognuno di questi parametri, per ogni sperimentazione testata,   stata valutata la normalit  dei dati mediante il test di Shapiro – Wilk. La tabella seguente riporta i risultati del suddetto test; si ricorda che, affin  venga accettata l’ipotesi nulla, ovvero che la classe dei dati testati segue una distribuzione normale,   necessario che il p – value sia maggiore del livello di confidenza relativo all’accettabilit  dell’ipotesi nulla (generalmente 0.05).

Tabella 12: Risultati del test di Shapiro – Wilk.

	Parametro	N	W	p – value
Mesofilia	pH	28	0.948	0.180
	Alcalinit� P.	28	0.950	0.205
	VFA	28	0.968	0.541
	SMP	28	0.965	0.463
Termofilia	pH	48	0.956	0.069
	Alcalinit� P.	48	0.955	0.068
	VFA	48	0.968	0.213
	SMP	48	0.954	0.059

Dalla tabella 12 risulta evidente che nessuna delle variabili considerate ha un $p - \text{value} \leq 0.05$ e pertanto per tutte le variabili è accettata l'ipotesi nulla, ovvero che i valori campionari sono distribuiti come una variabile casuale normale, con una probabilità superiore al 5% di commettere errore nel rifiutarla.

Come accennato nel capitolo inerente ai materiali e metodi, al fine di utilizzare le carte di controllo multivariato, ogni matrice di dati è stata suddivisa in sottogruppi di 4 oggetti ciascuno, pertanto ogni sottogruppo corrisponde ad una settimana. Di seguito sono riportate le Hotelling T^2 control charts per le due sperimentazioni studiate.

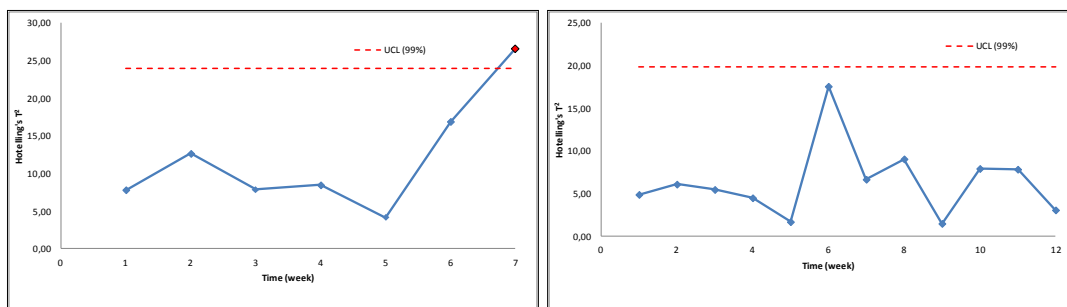


Figura 33: Hotelling T^2 control chart per la sperimentazione in mesofilia (sinistra) ed in termofilia (destra); $\alpha = 0.01$.

Dalla figura si evince facilmente come per la sperimentazione in termofilia, non sono emersi valori anomali di T^2 , segno che il processo è rimasto stabile. Viceversa, il processo condotto in regime termico mesofilo, alla settima settimana, è risultato fuori controllo; per comprendere i motivi di questa condizione si è proceduto inizialmente alla decomposizione del T^2 . Di seguito viene riportato il risultato dell'analisi di decomposed T^2 riferito alla settima settimana.

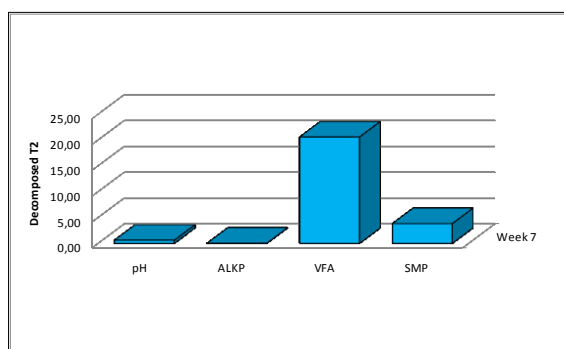


Figura 34: T^2 decomposed per la 7° settimana di esercizio

Dalla figura 34 è evidente che la variabile che maggiormente contribuisce alla condizione di out of control è la concentrazione di acidi grassi volatili. Non è possibile dire, però, se tale anomalia è legata ad un valore medio eccessivamente elevato o ridotto, rispetto al valore specificato sotto l'ipotesi nulla, in quanto la Hotelling T^2 control chart è direzionalmente invariante; a tale scopo si utilizzerà la carta di Shewhart. È stato quindi necessario, come accennato in precedenza, ridurre la dimensionalità del problema mediante

l'utilizzo delle componenti principali. Di seguito è riportato lo Scree plot relativo all'analisi delle componenti principali per la sperimentazione condotta in regime mesofilo.

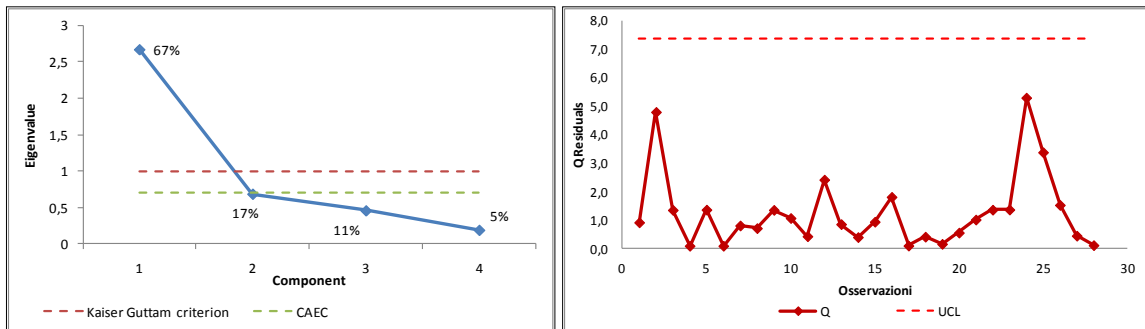


Figura 35: Scree Plot e carta Q ($\alpha = 0.01$) – Sperimentazione Mesofila

Dallo Scree plot si evince come la prima componente estragga il 67% dell'informazione complessiva, inoltre sia il Kaiser Guttam criterion che il Corrected Average Eigenvalue Criterion (CAEC) che l'analisi dello Scree plot suggeriscono che la prima componente possa essere sufficiente a rappresentare l'intera informazione dei dati. Per valutare la qualità della stima raggiunta dal modello monodimensionale si è proceduto a costruire la Q chart, ovvero la carta dei residui; la figura 35 riporta la carta dei residui come definita nel precedente capitolo relativo ai materiali e metodi.

Dalla carta dei residui si può osservare come nessun valore Q abbia oltrepassato il limite proposto da Jackson (1980), confermando quindi la buona stima raggiunta dal modello. Nella figura successiva sono riportate le carte x bar e R applicate alla prima componente principale.

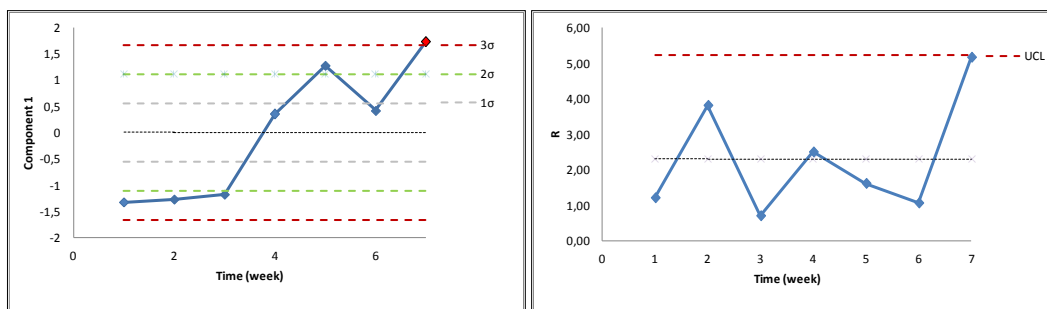


Figura 36: X bar e R charts (sperimentazione in regime mesofilo).

Per un corretta interpretazione delle carte è necessario iniziare con l'osservare che nessuno dei punti della carta R oltrepassa la linea di controllo (UCL); ciò è necessario affinché si possa considerare validi i limiti considerati nella carta x bar. Quest'ultima carta mostra una violazione della Basic Rule nella settima settimana, in accordo quindi con la Hotelling T^2 control chart. Inoltre, considerando sempre la x bar chart, si osserva una violazione delle WECO Rules in corrispondenza delle prime settimane di esercizio; tutto ciò evidenzia la presenza di un trend nel processo nell'intero periodo considerato. Esaminando i Loadings della

componente (tabella 13) si evince come la direzione del componente nel tempo sia verso un aumento dei VFA ed una riduzione delle restanti variabili considerate.

Tabella 13: Loading delle prime due componenti principali

Parametro	Loading	
	1° Componente	2° Componente
pH	-0.76	0.61
Alcalinità P.	-0.92	0.12
VFA	0.8	0.26
SMP	-0.77	-0.47

In conclusione, l'analisi delle carte di controllo mostra come il processo condotto in regime termico mesofilo non abbia mantenuto nel periodo considerato una condizione di variabilità aleatoria, rilevando invece un trend del processo verso una maggiore concentrazione di VFA e una minore resa di prodotto e di alcalinità nel mezzo di reazione; tale trend è culminato con l'instaurarsi di una condizione di instabilità evidenziata nella settima settimana, due settimane prima dell'avvenuto arresto di alimentazione. In altre parole l'utilizzo delle carte di controllo avrebbe potuto evidenziare l'insorgere di instabilità del processo prima di quanto si sia potuto a seguito della semplice osservazione univariata dei parametri di stabilità.

Nelle tabelle seguenti vengono riportate le principali caratteristiche chimico – fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alle due sperimentazioni, rilevate nel periodo considerato nell'analisi di controllo.

Tabella 14: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la sperimentazione con FORSU spremuta in regime termico mesofilo

	Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
Mesofilia	TS	gTS/Kg	22 ± 2	20	25
	TVS	gTVS/Kg	16 ± 1	15	18
	COD	gO ₂ /KgTS	762 ± 35	700	820
	TKN	gN/KgTS	27 ± 1	25	30
	P tot	gP/KgTS	15 ± 1	13	17
	pH	-	7.8 ± 0.1	7.69	8
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,291 ± 164	2,986	3,538
	Alcalinità T.		5,301 ± 138	5,054	5,525
	VFA	mgO ₂ /L	903 ± 142	645	1,237
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	805 ± 87	593	999
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	63 ± 8	43	81
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.68 ± 0.04	0.62	0.77
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.31 ± 0.19	2.02	2.79
	SMP	Nm ³ CH ₄ /KgTVS	0.42 ± 0.03	0.36	0.49
	CH ₄	%	64 ± 3	58	69
	CO ₂		36 ± 3	31	41

Tabella 15: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la sperimentazione con FORSU spremuta in regime termico termofilo

	Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
Termofilia	TS	gTS/Kg	21 ± 6	11	30
	TVS	gTVS/Kg	12 ± 2	10	15
	COD	gO ₂ /KgTS	641 ± 14	620	660
	TKN	gN/KgTS	27 ± 1	25	30
	P tot	gP/KgTS	13 ± 1	12	16
	pH	-	8.2 ± 0.1	8.1	8.3
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,799 ± 71	3,682	3,981
	Alcalinità T.		5,577 ± 62	5,472	5,778
	VFA	mgO ₂ /L	585 ± 69	451	705
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	969 ± 43	838	1,039
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	373 ± 22	300	412
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.75 ± 0.07	0.63	0.88
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.64 ± 0.28	2.06	3.20
	SMP	Nm ³ CH ₄ /KgTVS	0.51 ± 0.05	0.41	0.59
	CH ₄	%	67 ± 2	63	71
CO ₂	32 ± 2		29	37	

2.3 Processo di digestione anaerobica in regime termofilo: confronto tra alimentazione con FORSU trattata con Screw Press e FORSU trattata con approccio di tipo Wet Refine.

Come accennato in precedenza, al fine di valutare le possibili differenze in termini di stabilità, variabilità e resa di processo, in funzione del pretrattamento iniziale della FORSU, oltre alle sperimentazioni discusse sopra, è stata condotta una terza sperimentazione in regime termofilo, contraddistinta da medesimi valori di HRT e OLR, ma alimentata con FORSU pretrattata con approccio di tipo Wet Refine (WR). Di seguito sono riportati gli andamenti dei parametri di stabilità di quest'ultima prova citata.

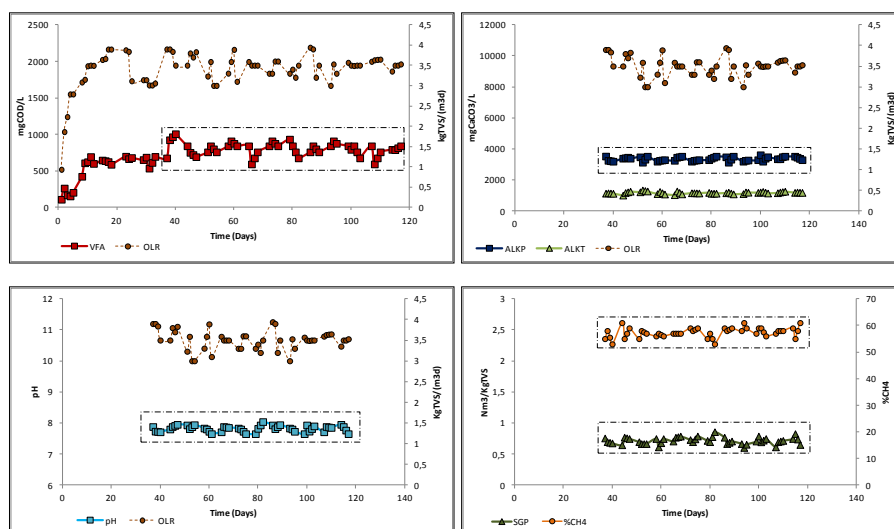


Figura 37: Andamenti dei parametri di stabilità e di carico organico in riferimento alla sperimentazione di digestione anaerobica di FORSU trattata con approccio WR.

Prima di procedere con le analisi di cluster per il confronto delle due sperimentazioni, è stata condotta un'analisi di controllo relativa al periodo considerato (riquadro tratteggiato) per quest'ultima prova. Inizialmente, come in precedenza, è stato necessario verificare l'assunzione di normalità dei dati delle variabili considerate nell'analisi.

Tabella 16: Risultati del test di Shapiro – Wilk relativi alla sperimentazione con FORSU pretrattata mediante approccio di tipo WR.

Parametro	N	W	p – value
pH	48	0.955	0.064
Alcalinità P.	48	0.956	0.065
VFA	48	0.963	0.140
SMP	48	0.981	0.621

Dalla tabella risulta evidente che nessuna delle variabili considerate abbia un $p \leq 0.05$ e pertanto, per tutte le variabili, è accettata l'assunzione di normalità dei dati con una probabilità superiore al 5% di commettere errore nel rifiutarla.

Di seguito è riportata la Hotelling T^2 control chart per la sperimentazione di digestione anaerobica di FORSU pretrattata con metodo WR.

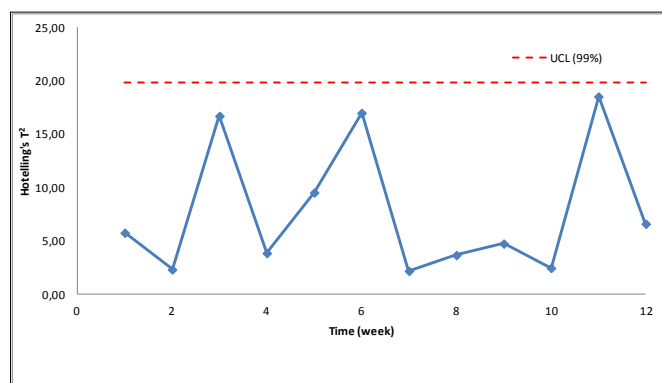


Figura 38: Hotelling T^2 control chart per la sperimentazione con FORSU pretrattata mediante approccio di tipo Wet Refine; $\alpha=0.01$.

La Hotelling T^2 control chart, riportata in figura 38, evidenzia come non vi siano valori di T^2 al di sopra del valore limite, pertanto è possibile ritenere che tale processo fosse in controllo nel periodo considerato.

Nella tabella seguente vengono riportate le principali caratteristiche chimico – fisiche del digestato prodotto, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla suddetta sperimentazione rilevate nel periodo considerato nell'analisi di controllo, che ha avuto come durata 48 giorni. Dalla tabella 17 si può già notare come la concentrazione di ammoniaca totale risulti più elevata in quest'ultima prova rispetto alle due prove precedenti (vedi tabelle 14 e 15); questo era una osservazione attesa in quanto, come discusso in precedenza, il rapporto COD:N della FORSU spremuta è risultato più elevato rispetto a quello relativo alla FORSU pretrattata con approccio di tipo Wet Refine.

Tabella 17: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la sperimentazione con FORSU pretrattata con approccio wet refine

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	23 ± 2	20	27
TVS	gTVS/Kg	18 ± 1	16	19
COD	gO ₂ /KgTS	673 ± 15	652	700
TKN	gN/KgTS	27 ± 3	22	33
P tot	gP/KgTS	15 ± 1	13	17
pH	-	7.8 ± 0.1	7.65	8
Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,362 ± 127	3,133	3,615
Alcalinità T.		5,243 ± 113	5,072	5,415
VFA	mgO ₂ /L	799 ± 89	589	1,004
Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,179 ± 65	1,014	1,348
Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	372 ± 59	275	496
SGP	Nm ³ /KgTVS	0.71 ± 0.05	0.6	0.85
GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.50 ± 0.26	1.99	3.02
SMP	Nm ³ CH ₄ /KgTVS	0.41 ± 0.03	0.34	0.46
CH ₄	%	57 ± 1	53	61
CO ₂		42 ± 2	39	47

Di seguito è riportata l'analisi di cluster tra le sperimentazione di digestione anaerobica di FORSU pretrattata con Screw Press e FORSU pretrattata con metodo WR. La figura seguente mostra il dendrogramma relativo all'analisi di cluster mediante algoritmo Complete Linkage .

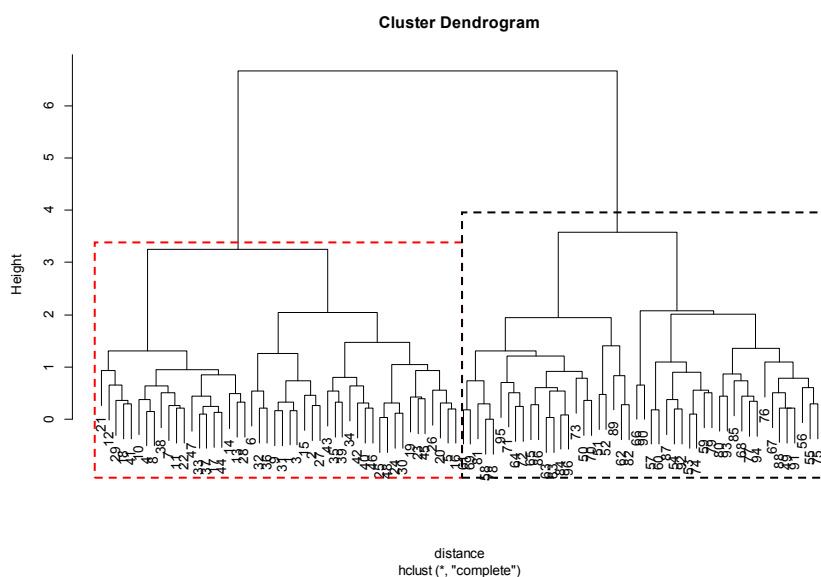


Figura 39: Dendrogramma (gli oggetti da 1 a 48 – riquadro rosso – corrispondono alla sperimentazione con FORSU spremuta, da 49 a 96 – riquadro nero – alla sperimentazione con FORSU pretrattata con approccio di tipo WR).

Dal dendrogramma è possibile osservare che le due sperimentazioni si dividono nettamente nello spazio tetradimensionale, costituito dalle 4 variabili utilizzate nello studio, formando un cluster ciascuno; inoltre si osserva che la formazione del cluster relativo alla sperimentazione con FORSU pretrattata con approccio di

tipo WR avviene ad una distanza leggermente maggiore rispetto a quello relativo alla sperimentazione con FORSU spremuta. In altre parole, quest'ultima sperimentazione ha mostrato una maggiore similarità tra i suoi dati e quindi una minore variabilità. La figura seguente riporta i risultati dell'analisi di cluster agglomerativo non gerarchico condotto mediante algoritmo K – means.

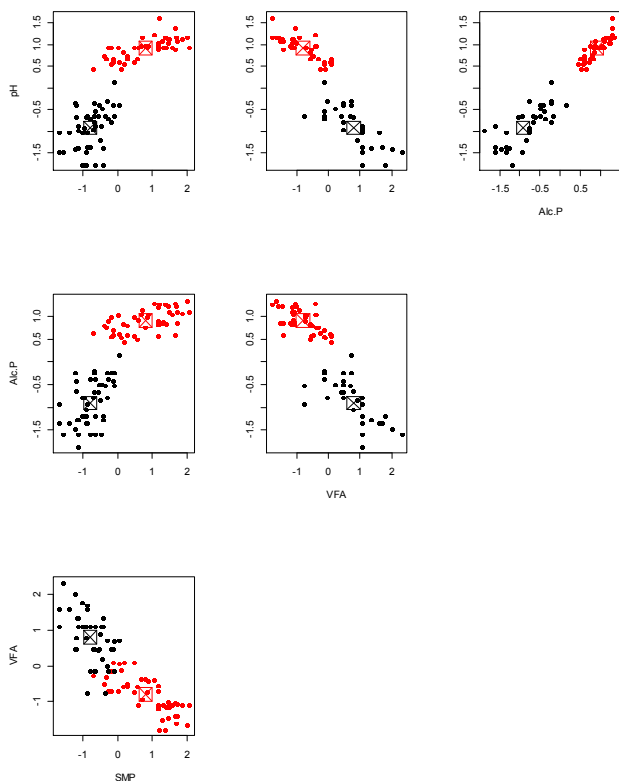


Figura 40: Risultati dell'analisi di cluster mediante K – means (in nero sono riportati i dati relativi alla sperimentazione con FORSU pretrattata con WR, in rosso quelli relativi alla sperimentazione con FORSU spremuta; con forma diversa sono rappresentati i centroidi)

L'analisi condotta mediante algoritmo K-means ha confermato i risultati mostrati dalla analisi con l'algoritmo Complete Linkage; pertanto viene rafforzata la tesi che le due sperimentazioni, distinte solamente dalla tipologia di pretrattamento applicata al substrato in ingresso, si sono differenziate nettamente dal punto di vista delle 4 variabili considerate. Osservando come i dati si distribuiscono attorno al centroide di riferimento è possibile dedurre che le variabili responsabili della minor variabilità della sperimentazione con FORSU spremuta sono risultate il pH, l'alcalinità parziale ed i VFA, mentre la variabilità legata alla produzione specifica di metano è pressoché uguale nelle due sperimentazioni.

Per comprendere il contributo delle variabili nel discriminare le due sperimentazioni è stato eseguito un test di t; prima di eseguire il test è stato necessario verificare l'assunzione di normalità ed omoschedasticità dei dati per ciascuna variabile. Per quanto concerne la normalità dei dati, per entrambe le sperimentazioni è già stata garantita dal test di Shapiro – Wilk fatto in precedenza. Per quanto concerne la omogeneità delle varianze, ovvero la omoschedasticità, è stato condotto un test F bilaterale che ha evidenziato come,

eccezion fatta per i VFA, nessuna delle restanti variabili ha mostrato omoschedasticità dei dati. Ne consegue che solo per la variabile VFA è stato possibile utilizzare il test t mentre per le restanti variabili è stato eseguito il Welch's t test. La tabella in basso riporta i risultati della suddetta analisi.

Tabella 18: Risultati del t test (*Welch's t test)

Parametro	t – value	p – value
pH*	24.05	< 0.05
Alcalinità P.*	21.48	< 0.05
VFA	13.08	< 0.05
SMP*	12.66	< 0.05

Dalla tabella 18 si evince come, per tutte le variabili considerate, non venga accettata l'ipotesi nulla e pertanto è possibile affermare che i valori medi delle variabili per i due cluster sono significativamente differenti. Osservando i valori di t, si può notare come i parametri che maggiormente differenziano i due cluster sono il pH e l'alcalinità parziale, mentre contribuisce in minor misura la produzione specifica di metano.

Riassumendo, in queste due analisi di cluster è stato osservato come le due sperimentazioni appaiano dal punto di vista delle variabili considerate, differenti tra loro, in particolar modo per i valori di pH e alcalinità parziale che sono risultati maggiori nella sperimentazione con FORSU spremuta. Di seguito viene riportato l'analisi di cluster condotto mediante le componenti principali.

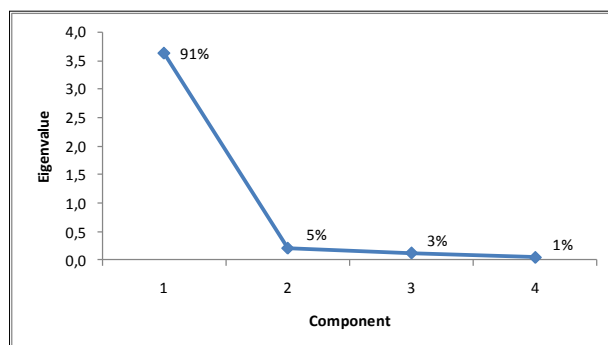


Figura 41: Scree plot – Cluster Analysis: FORSU spremuta vs FORSU pretrattata con approccio WR

Dallo Scree plot si può osservare come la prima componente principale estragga il 91% dell'intera informazione; considerando il 5% di varianza spiegata dalla seconda componente principale, è possibile concludere che attraverso lo Score plot, costituito dalle prime due componenti principali, è possibile considerare il 96% di informazione complessiva del problema. Di seguito sono riportati lo Score e il Loading plots per le prime due componenti principali.

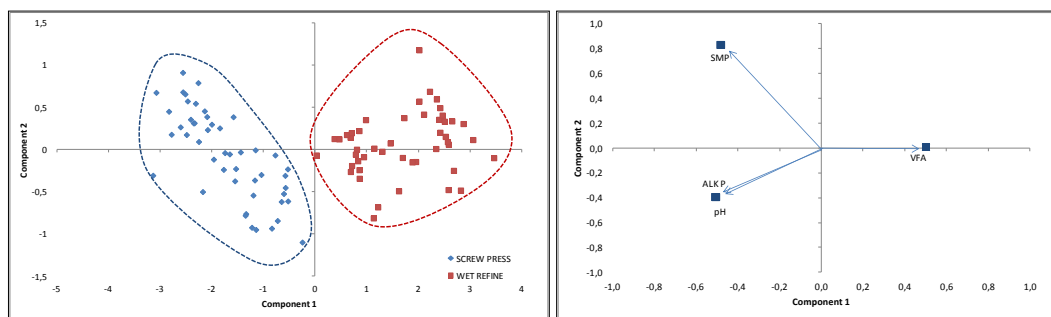


Figura 42: Score plot (sinistra) e Loading plot (destra)

Dall'osservazione dello Score Plot risulta evidente come l'informazione contenuta nella prima componente principale sia sufficiente a separare le due sperimentazioni studiate; osservando i Loading nella prima componente (Loading plot) è possibile evincere che l'utilizzo di una FORSU pretrattata mediante Screw Press ha permesso di ottenere una migliore resa del processo ed al contempo una più alta capacità tampone, confermando gli esiti dell'analisi di cluster precedente.

In conclusione, dalle analisi di cluster è risultato che il pretrattamento di FORSU mediante Screw Press ha permesso di ottenere un substrato più idoneo al processo di digestione anaerobica, rispetto a quello tradizionale di tipo Wet Refine.

3 Produzione di BioHythane mediante codigestione anaerobica di FORSU e fango biologico attivo

Come si evince dal titolo, in questa seconda parte di dottorato si è testata la possibilità di produrre idrogeno e metano mediante il trattamento simultaneo di FORSU e fango biologico attivo (WAS) attraverso digestione anaerobica a fasi separate. Il tipo di pretrattamento della FORSU adottato in questa sperimentazione è di tipo Wet Refine, pertanto le sue caratteristiche sono riportate nella tabella 10. Per quanto concerne il WAS utilizzato nella sperimentazione, le sue caratteristiche chimico – fisiche sono riportate nella tabella 19.

Tabella 19: Caratteristiche chimico – fisiche del WAS adottato nella sperimentazione.

Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	47 \pm 14	20	96
TVS	gTVS/Kg	33 \pm 10	13	63
COD	gO ₂ /Kg	36 \pm 9	20	52
TKN	gN/Kg	2.5 \pm 1.3	1	5
P tot	gP/Kg	0.65 \pm 0.3	0.35	0.98
pH	-	7 \pm 0.2	6	7
Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	401 \pm 62	305	519
Alcalinità T.		819 \pm 130	587	1,068
Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	153 \pm 31	110	218

Come discusso in precedenza, il WAS, dall'uscita dal sedimentatore secondario, ha subito un ispessimento mediante ispessitore statico; tale trattamento ha permesso di ispessire il fango biologico fino ad un tenore in secco di circa il 5%. Ciò si è reso necessario al fine di garantire il raggiungimento dei parametri operativi scelti, considerando anche il vincolo della ripartizione FORSU – WAS nel feedstock. Il tenore di azoto è risultato mediamente del 5% su base TS, in linea con i valori caratteristici per questa tipologia di substrato (Metcalf & Eddy, 2006), e pertanto quasi il doppio di quello relativo della FORSU; ne consegue che il rapporto COD:N del fango è risultato molto minore di quello determinato per la FORSU. L'aggiunta di FORSU al WAS permette quindi di incrementare il rapporto nutrienti del feedstock, il che dovrebbe limitare l'accumulo di ammoniaca nel sistema.

Sebbene il processo di codigestione anaerobica di FORSU e WAS è oggetto di studi da molti anni (Gottardo et al., 2013b), poco studiata è invece la cofermentazione dei due substrati, specie nell'ottica di produrre idrogeno. L'obiettivo iniziale è stato quello di verificare la possibilità di produrre idrogeno mediante cofermentazione di WAS e FORSU, oltretutto senza l'ausilio di composti chimici o di ricircolo interno del digestato, per il controllo del pH, ma attraverso il sistema tampone formatosi a seguito dei processi di fermentazione di FORSU e WAS.

A tale fine, come descritto nel capitolo relativo ai materiale metodi, sono state condotte tre prove nelle quali sono state testate tre differenti condizioni operative; nella prima prova (Run 1) si è scelto di operare in prima fase con un OLR di 18 KgTVS/(m³.d) e con un HRT di 3 giorni.

La figura in basso riporta il confronto tra l'andamento di SHP e gli andamenti di ammoniaca e pH.

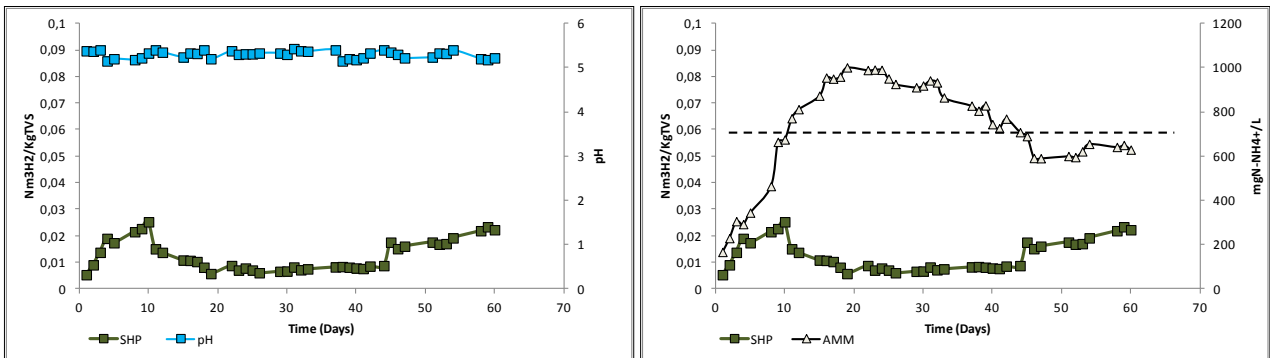


Figura 43: Andamento di SHP confrontato con gli andamenti di pH e dell'ammoniaca totale; Run 1 - Codigestione

Dalla figura 43 risulta evidente come il pH nella fase idrogenogenica si sia mantenuto per l'intero periodo della sperimentazione a valori superiori a 5 e quindi in una condizione ottimale per la produzione di idrogeno. Ciò è dimostrato dal valore di SHP che attorno al 10° giorno di sperimentazione ha raggiunto il picco di circa 30 litri di H₂ per Kg di TVS alimentato. Successivamente, sebbene il pH si sia mantenuto in una condizione di stazionarietà, la produzione di idrogeno ha evidenziato una flessione in decrescita. Ritenendo probabile che tale evidenza sia riconducibile all'effetto dell'ammoniaca, come dimostrato dagli studi di Gottardo et al. (2013a) e Salerno et al (2006), alla 20° giornata di esercizio è stato abbassato il carico organico al fine di ridurre la concentrazione di ammoniaca (figura 44).

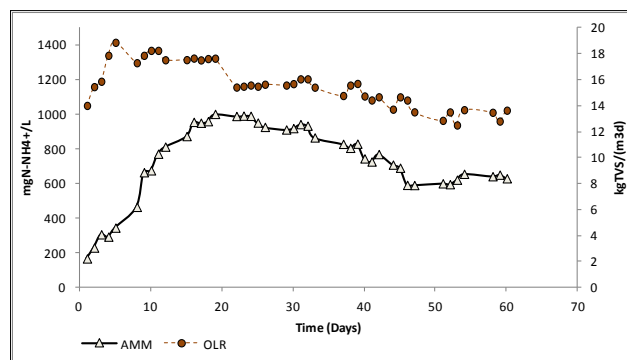


Figura 44: Andamento della concentrazione di ammoniaca e del carico organico; Run 1 - Codigestione

A seguito di questa riduzione, attorno al 45° giorno la concentrazione di ammoniaca è scesa al di sotto dei valori potenzialmente inibitori; nello stesso periodo è stata osservata una ripresa della produzione specifica di idrogeno (figura 43) confermando quindi il ruolo dell'ammoniaca come possibile agente inibitore del processo idrogenogenico.

Sulla base dei risultati descritti sopra, appare evidente come tale configurazione non abbia permesso di produrre stabilmente idrogeno a causa dell'accumulo di ammoniaca nel processo; nella prova successiva si è scelto quindi di operare con un HRT di 2 giorni nella prima fase in modo da ridurre l'accumulo di azoto

inorganico nel processo idrogenogenico. Chiaramente non essendo prevista l'aggiunta di acqua nel feedstock alimentato, la riduzione del tempo di residenza idraulico ha comportato l'aumento del carico organico che in questa seconda prova ha raggiunto il valore di 28 KgTVS/(m³.d). La figura seguente riporta gli andamenti di ammoniaca pH e SHP.

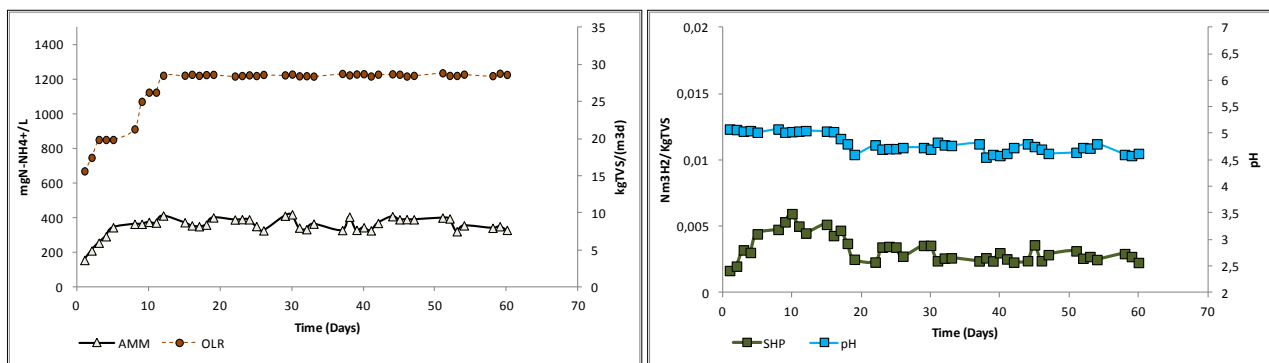


Figura 45: Andamenti di ammoniaca totale, pH e SHP per la Run 2 - Codigestione.

In questa seconda prova, l'abbassamento del tempo di residenza idraulico ha permesso di stabilizzare la concentrazione di ammoniaca nella prima fase a concentrazioni inferiori rispetto a quelle che avevano generato inibizione del processo idrogenogenico nella prova precedente; tuttavia appare evidente come, nelle condizioni operative adottate, non si sia riuscito a controllare il pH della prima fase. La non ottimale condizione per la produzione biologica di idrogeno è dimostrata dal basso rendimento di questa, mediamente inferiore a 5 litri di H₂ per KgTVS alimentato.

La scelta delle condizioni operative adottate nella terza prova (Run 3) è frutto dei risultati delle due prove precedenti: si è scelto un HRT intermedio di 2.5 giorni e di conseguenza un OLR di ca. 20 KgTVS/(m³.d). La figura seguente riporta l'andamento di SHP, pH, VFA e OLR.

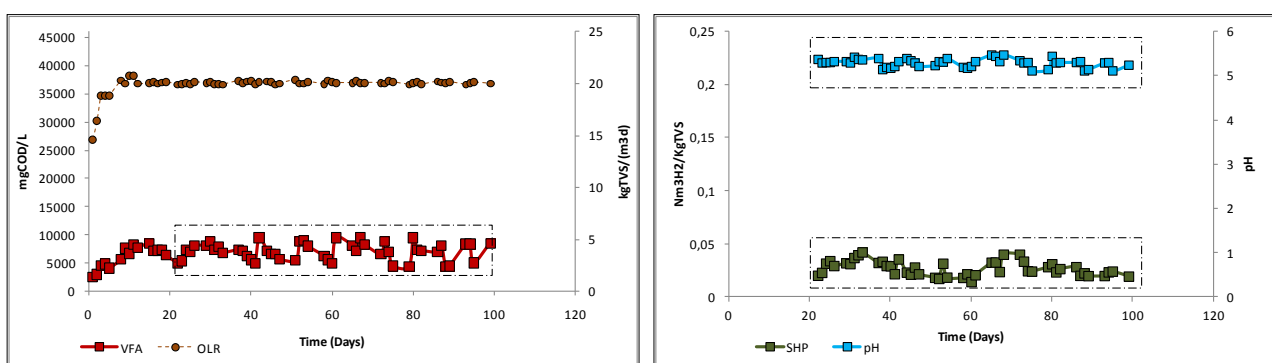


Figura 46: Andamenti di SHP e pH; Run 3 - Codigestione.

Dalla figura 46 appare chiaro come il pH del mezzo di reazione si sia mantenuto all'interno del range voluto. Ciò ha permesso di avere una produzione specifica di idrogeno in linea con la Run 1 descritta sopra. Osservando l'andamento di SHP, riportato nella figura 46, si evidenzia un andamento oscillatorio; nella figura seguente viene confrontato l'andamento di SHP con quello dell'ammoniaca totale.

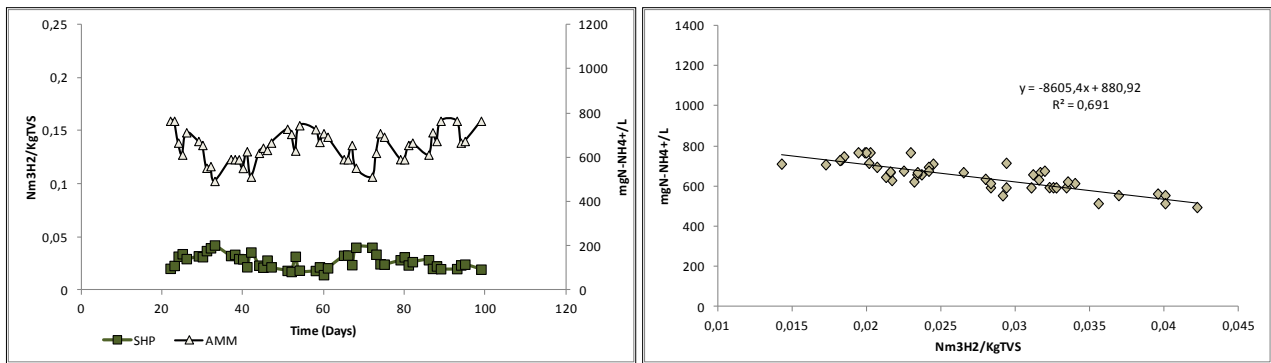


Figura 47: Influenza della ammoniaca sulla produzione specifica di idrogeno.

Dalla figura 47 appare evidente come, anche in questo caso, l'ammoniaca abbia influenzato il processo idrogenogenico; tuttavia, a differenza della prima prova, è stato possibile contenere la concentrazione di ammoniaca e pertanto stabilizzare la produzione specifica di idrogeno. La stabilità del processo è confermata dall'analisi di controllo prodotto mediante Hotelling T^2 control chart (figura 48)

Tabella 20: Risultati del test di Shapiro – Wilk; Run 3 Prima fase - Codigestione

	Parametro	N	W	p – value
Prima fase Run 3	pH	48	0.954	0.060
	VFA	48	0.953	0.057
	SGP	48	0.952	0.051
	H ₂	48	0.965	0.161

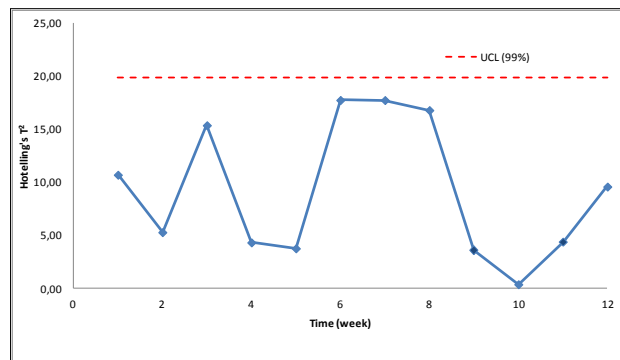


Figura 48: Hotelling T^2 control chart per la prima fase; Run 3 – Codigestione. $\alpha=0.01$.

Delle tre prove testate, quest'ultima ha evidenziato la possibilità di produrre stabilmente idrogeno mediante cofermentazione di FORSU e WAS. Per capire se tale produzione ha permesso di ottenere, come miscela conclusiva, il BioHythane, è necessario considerare anche la seconda fase del processo.

Poiché, per garantire una completa stabilizzazione biologica dei substrati è necessario applicare un HRT complessivo di almeno 20 giorni, il tempo di residenza idraulico adottato nella seconda fase è stato di 17.5 giorni e di conseguenza il carico è stato di 3 KgTVS/(m³.d). La figura successiva riporta gli andamenti dei parametri di stabilità, di ammoniaca libera ed il carico organico relativi alla seconda fase della Run 3.

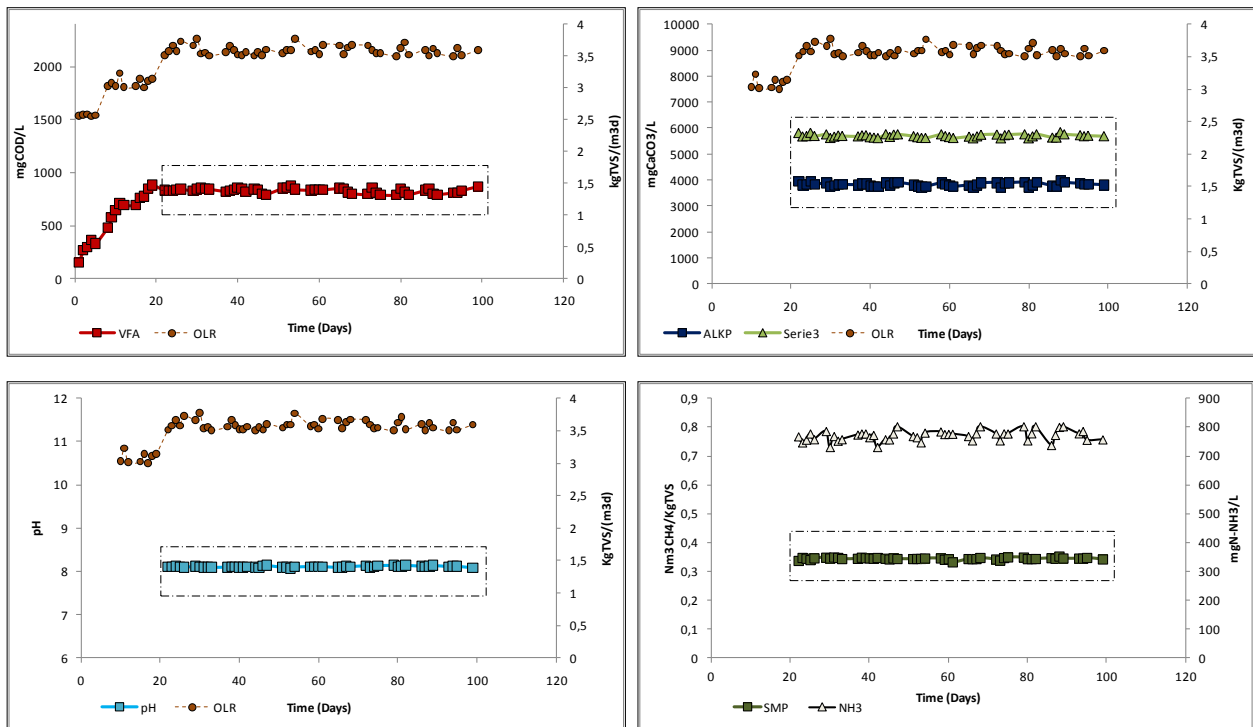


Figura 49: Andamento dei parametri di stabilità, di carico organico e di ammoniaca libera; Run 3 codigestione .

Anche per questa seconda fase è stata condotta un’analisi di controllo per verificare che il processo, nel periodo scelto per le analisi successive, si sia mantenuto in controllo; di seguito sono riportati i risultati dell’analisi mediante la carta di controllo di Hotelling.

Tabella 21: Risultati del test di Shapiro – Wilk; Run 3 Seconda fase - Codigestione

	Parametro	N	W	p – value
Seconda fase	pH	48	0.953	0.053
	Alcalinità P.	48	0.959	0.099
	VFA	48	0.955	0.068
	SMP	48	0.961	0.113

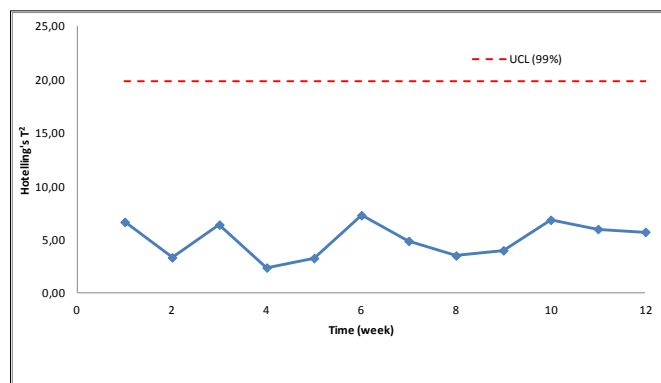


Figura 50: Hotelling T^2 control chart per la seconda fase; Run 3 – Codigestione; $\alpha=0.01$.

Dall’osservazione della carta di Hotelling si evince che il processo è rimasto in controllo per l’intero periodo considerato. La tabella seguente riporta le principali caratteristiche chimico – fisiche degli effluenti prodotti

dalle due fasi, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla Run 3 rilevate nel periodo di stabilità che ha avuto come durata 48 giorni.

Tabella 22: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per le due fasi in periodo di stabilità

	Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max
I° FASE	TS	gTS/Kg	73 \pm 8	60	85
	TVS	gTVS/Kg	44 \pm 4	38	50
	COD	gO ₂ /Kg	57 \pm 8	45	72
	TKN	gN/Kg	2.8 \pm 0.5	2	3.5
	P tot	gP/Kg	0.8 \pm 0.2	0.5	1
	pH	-	5.3 \pm 0.1	5.12	5.48
	VFA	mgO ₂ /L	7,054 \pm 1525	4,339	9,509
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	648 \pm 71	492	765
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.078 \pm 0.01	0.06	0.091
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	1.58 \pm 0.14	1.24	1.84
	SHP	Nm ³ H ₂ /KgTVS	0.027 \pm 0.01	0.014	0.042
	H ₂	%	33 \pm 6	21	48
	CO ₂		63 \pm 6	48	78
	CH ₄		2 \pm 1	1	4
II°FASE	TS	gTS/Kg	34 \pm 3	30	36
	TVS	gTVS/Kg	23 \pm 3	18	25
	COD	gO ₂ /Kg	18.2 \pm 5.5	12	30
	TKN	gN/Kg	1.4 \pm 0.5	1	2
	P tot	gP/Kg	0.4 \pm 0.2	0.2	0.7
	pH	-	8.1 \pm 0.1	8	8.1
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,823 \pm 66	3,720	3,984
	Alcalinità T.		5,696 \pm 62	5,601	5,848
	VFA	mgO ₂ /L	831 \pm 22	790	880
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,625 \pm 31	1,531	1,686
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	770 \pm 18	731	803
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.5 \pm 0.01	0.48	0.54
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	1.51 \pm 0.03	1.44	1.63
	SMP	Nm ³ CH ₄ /KgTVS	0.22 \pm 0.01	0.217	0.227
	CH ₄	%	68 \pm 2	61	72
CO ₂	32 \pm 2		28	38	

Per quanto concerne la composizione del gas prodotto dall'intero processo, la figura in basso riporta le percentuali di idrogeno, metano e diossido di carbonio di cui è costituita la miscela gassosa prodotta durante il sopracitato periodo di stabilità della sperimentazione.

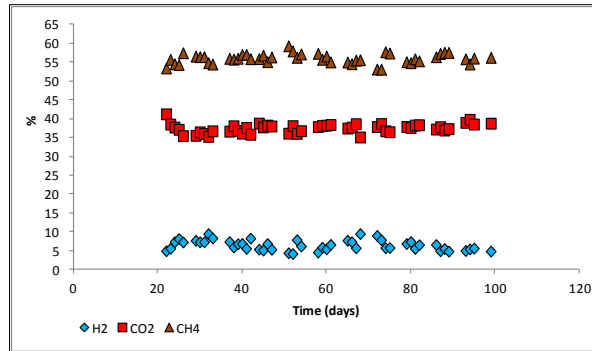


Figura 51: Composizione complessiva del biogas prodotto dal processo di codigestione a fasi separate

Dalla figura si può osservare come il processo abbia prodotto un biogas la cui composizione è compatibile con quella richiesta per essere definito BioHythane. La tabella in basso riporta il valore medio, la deviazione standard, il valore massimo ed quello minimo per i parametri di produzione del processo complessivo.

Tabella 23: Parametri di produzione del BioHythane prodotto durante la Run 3

Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max
SGP	Nm ³ /KgTVS	0.55 \pm 0.01	0.51	0.58
GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	1.38 \pm 0.05	1.27	1.49
H ₂	%	5 \pm 1	3	8
CH ₄		59 \pm 1	53	61
CO ₂		36 \pm 1	32	42

In definitiva, trattando simultaneamente FORSU e WAS mediante un processo di digestione anaerobica a doppia fase ed adottando come condizioni operative un HRT ed un OLR rispettivamente di 2.5 giorni e 20 KgTVS/(m³.d), per la fase idrogenogenica, e rispettivamente di 17.5 giorni e 3 KgTVS/(m³.d), per fase metanogenica, è stato possibile produrre stabilmente BioHythane senza l'ausilio di chemicals o di ricircolo di digestato per il controllo del pH della fase idrogenogenica.

3.2 Confronto tra processo di codigestione anaerobica di FORSU e WAS ottimizzata per la produzione di BioHythane e processo di digestione anaerobica di WAS

Nella seconda parte della sperimentazione si è voluto verificare se, oltre alle maggiori rese di produzione, il processo di codigestione anaerobica di FORSU – WAS, ottimizzato per la produzione di BioHythane, presenti ulteriori vantaggi, in termini di stabilità e variabilità della fase metanogenica, rispetto al trattamento anaerobico del WAS. Inoltre si è cercato di comprendere quali vantaggi siano riconducibili alla codigestione e quali alla configurazione a fasi separate. Per raggiungere tale scopo, sono state condotte due sperimentazioni di digestione anaerobica di WAS, la prima in singola fase e la seconda in doppia fase, nelle quali sono stati adottati i medesimi tempi di residenza idraulica: 20 giorni per la singola fase e 2.5 giorni e 17.5 giorni, rispettivamente per la prima e seconda fase, per il processo a fasi separate. Per quanto concerne il carico organico, non è stato possibile replicare il medesimo carico della sperimentazione in

codigestione in quanto avrebbe richiesto un grado di ispessimento superiore a quello ottenibile mediante trattamenti di ispessimento statici; tuttavia, sottoponendo il WAS ad un secondo trattamento di ispessimento statico, il tenore di solidi di questo ha raggiunto il 6% il che ha permesso di operare con un OLR per entrambe le sperimentazioni di circa 2 KgTVS/(m³.d). La tabella 24 riporta le caratteristiche chimico – fisiche del WAS adottato nelle sperimentazioni di digestione anaerobica di WAS, singola e doppia fase.

Tabella 24: Caratteristiche chimico – fisiche del WAS adottato nella sperimentazione.

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
TS	gTS/Kg	62 ± 12	24	90
TVS	gTVS/Kg	43 ± 8	19	63
COD	gO ₂ /Kg	48 ± 8	34	61
TKN	gN/Kg	3.14 ± 0.71	2.09	4.75
P tot	gP/Kg	0.9 ± 0.4	0.023	1.3

La figura seguente riporta gli andamenti di VFA e di carico organico, relativi alla singola fase e alla fase metanogenica del processo a doppia fase WAS.

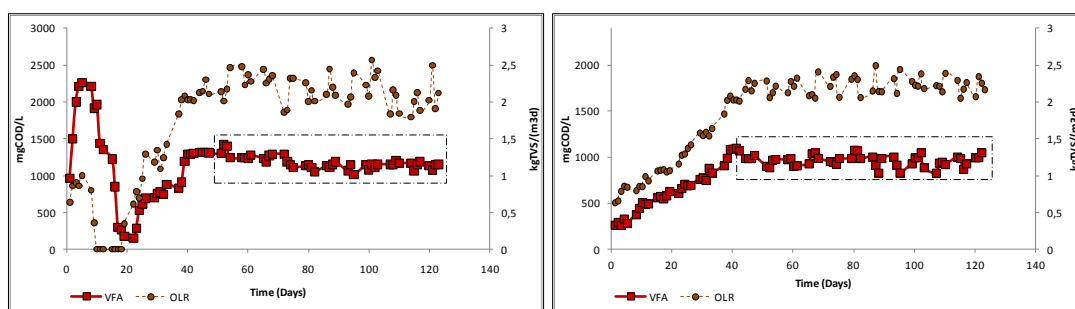


Figura 52: Andamenti di VFA e OLR nelle sperimentazioni di digestione anaerobica di WAS (sinistra = Singola fase; destra = Fase metanigena della doppia fase).

Dalla figura 52 si evince che, nel caso del processo condotto in singola fase, è stato necessario un arresto dell'alimentazione nei primi giorni di esercizio a causa di un accumulo di VFA nel mezzo di reazione. La sospensione dell'alimentazione ha permesso alla comunità metanigena di consumare i VFA. Nel giorno 20 l'alimentazione è stata ripresa e non sono stati necessari ulteriori sospensioni. Per quanto concerne la sperimentazione in doppia fase, nel digestore non si sono evidenziate problematiche nell'intero periodo della sperimentazione. Si può osservare inoltre che, operando il processo con configurazione bifasica è stato possibile limitare la fisiologica fluttuazione di carico organico nella fase metanogenica, dipesa in particolare dalla variabile efficienza di ispessimento del sistema di ispessimento statico. Di seguito sono riportati gli andamenti dei restanti parametri di stabilità relativi al processo in singola fase e alla fase metanogenica del processo a fasi separate

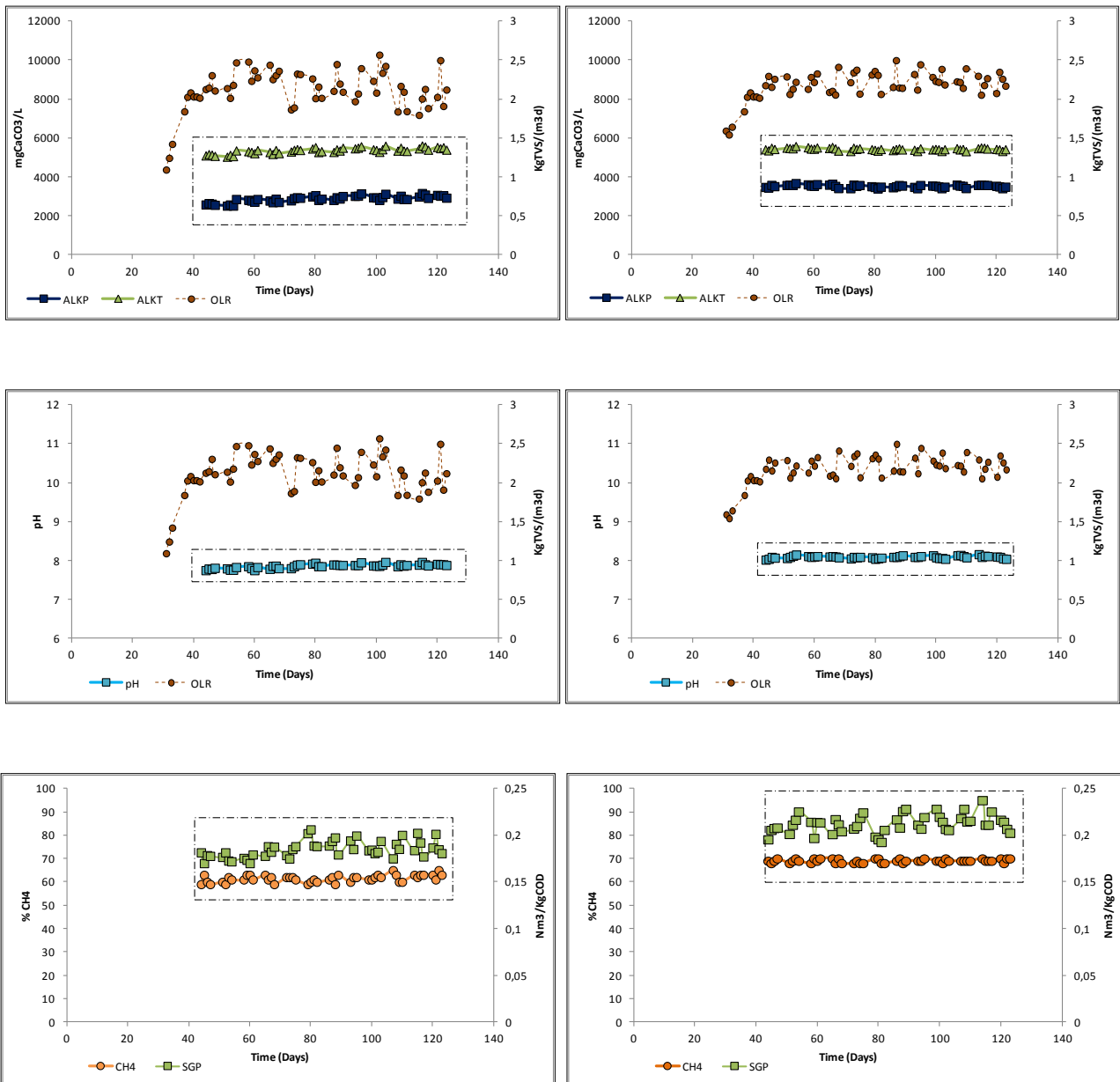


Figura 53: Andamenti di alcalinità, pH, SGP e % CH4 rilevati nelle sperimentazioni di digestione anaerobica di WAS (sinistra = Singola fase; destra = Fase metanigena della doppia fase).

Come si evince dalla figura 53, i parametri di SGP sono stati calcolati per Kg di COD alimentato; questo per rendere più confrontabili le rese di produzione delle fasi metanogeniche dei processi a fasi separate con quelle della fase singola. Pertanto nell'analisi che seguirà i valori di SMP saranno espressi come Nm³ di metano per Kg di COD alimentato.

Prima dell'analisi di confronto tra le tre sperimentazioni, si è verificato che anche per quest'ultime sia accettata la condizione di controllo nel periodo scelto per la successiva analisi di cluster. Inizialmente quindi si verificata la normalità dei dati relativi alle variabili studiate per le due sperimentazioni trattanti esclusivamente WAS.

Tabella 25: Risultati del test di Shapiro – Wilk per singola e seconda fase WAS

	Parametro	N	W	p – value
Singola fase	pH	48	0.953	0.054
	Alcalinità P.	48	0.962	0.126
	VFA	48	0.957	0.061
	SMP	48	0.962	0.123
Seconda fase	pH	48	0.978	0.503
	Alcalinità P.	48	0.955	0.065
	VFA	48	0.959	0.098
	SMP	48	0.984	0.762

Anche in questo caso, il test conferma la normalità dei dati, per cui non è stato necessario operare alcuna trasformazione dei suddetti. La figura seguente riporta le carte di controllo T^2 per le due sperimentazioni considerate.

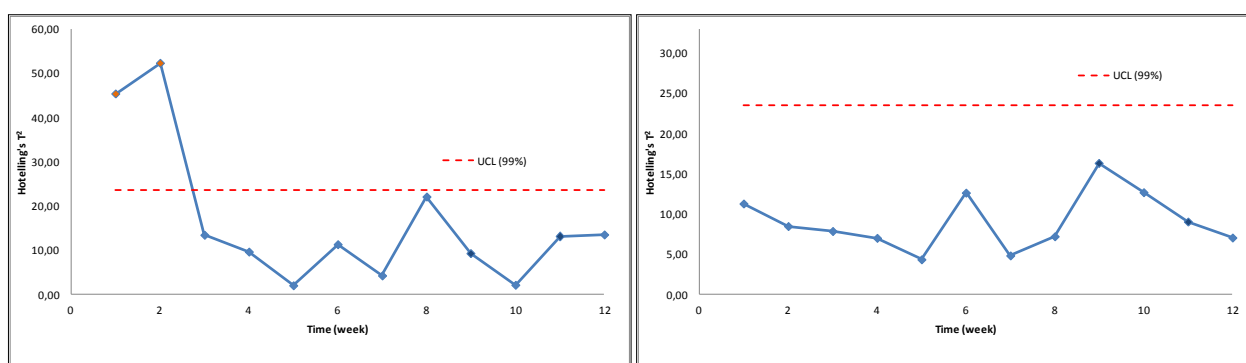


Figura 54: Hotelling T^2 control chart per la sperimentazione singola fase WAS (sinistra) e per la seconda fase WAS (destra); $\alpha = 0.01$.

Dall'analisi di Hotelling si evince che i valori di T^2 relativi alle prime due settimane della sperimentazione in singola fase si discostano nettamente rispetto a quelli relativi al restante processo, oltrepassando di circa il doppio la linea di controllo. Per comprendere le cause di questi due segnali di fuori controllo si è ricorso, come in precedenza, al Decomposed T^2 ; dalla figura seguente, ove vengono riportati i risultati della citata analisi, si comprende come i parametri che maggiormente hanno contribuito all'incrementare il valore di T^2 siano stati l'alcalinità parziale ed i VFA. È plausibile pertanto pensare che all'interno della finestra temporale in cui sono stati raccolti i dati per lo studio, siano stati considerati anche quelli relativi al periodo di transizione tra l'iniziale fase di instabilità, che aveva portato all'arresto dell'alimentazione, e la fase di stabilità successiva.

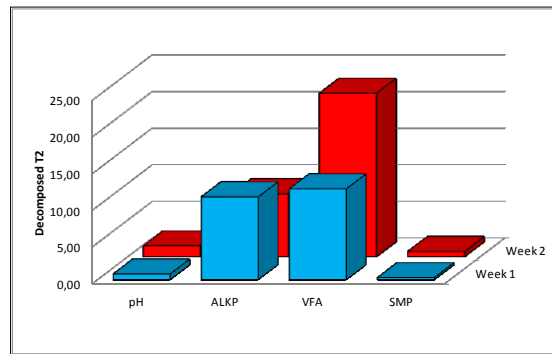


Figura 55: T^2 decomposed per la 1° e 2° settimana di esercizio; singola fase WAS

Per una conferma di tale supposizione, è necessario comprendere l'evoluzione che hanno avuto le variabili nel tempo; a tale scopo si è cercato di ridurre la dimensionalità del problema mediante componenti principali al fine di utilizzare poi le carte di controllo di Shewhart.

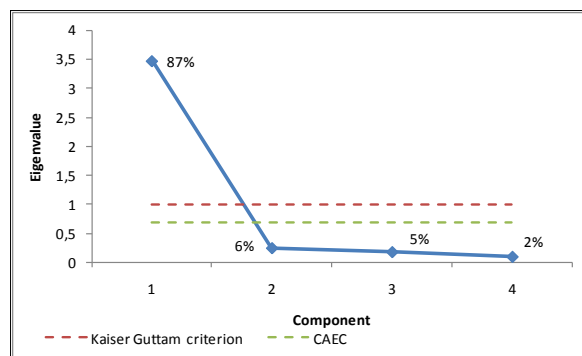


Figura 56: Scree plot – singola WAS

Dallo Scree plot (figura 56) si evince che la prima componente, da sola, è in grado di spiegare circa il 90% dell'informazione complessiva; in aggiunta, la seconda componente presenta un eigenvalue ben al di sotto di quello medio e di quello medio corretto. Tutto ciò porta a pensare che la prima componente sia sufficiente allo scopo prefissato. Per valutare la bontà della stima raggiunta dal modello monodimensionale, è stata prodotta anche la carta dei residui Q.

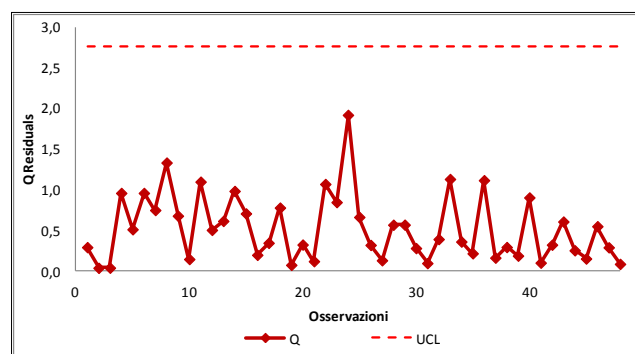


Figura 57: Carta dei residui (Q chart) per la sperimentazione in singola fase WAS; $\alpha = 0.01$.

Dato che nessun valore Q oltrepassa la UCL, e sulla base di quanto discusso in precedenza, si ritiene sufficiente l'utilizzo della sola prima componente. La figura seguente riporta le due carte di controllo per l'analisi di Shewhart: la x bar e la R chart.

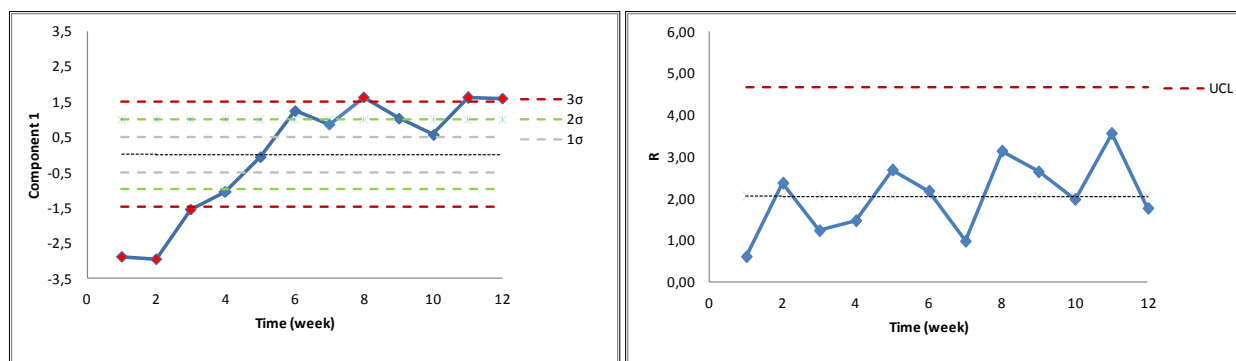


Figura 58: X bar e R charts (sperimentazione singola fase WAS).

Come discusso in precedenza, inizialmente si è verificato che nessuno dei punti della carta R abbia oltrepassa la linea di controllo (UCL); ciò è necessario affinché si possa considerare validi i limiti considerati nella carta X bar. Quest'ultima invece evidenzia diverse violazioni della Basic Rule, in particolare per le prime settimane, in accordo quindi con la Hotelling T² control chart. Inoltre, è possibile osservare la presenza di un trend nella componente principale, nelle prime settimane. Considerando i loadings della componente (tabella 26) si evince come la direzione di questo trend nel tempo sia verso una diminuzione dei VFA ed un incremento dell'alcalinità parziale.

Tabella 26: Loading delle prime due componenti principali – Singola fase WAS

Parametro	Loading	
	1° Componente	2° Componente
pH	0.95	-0.093
Alcalinità P.	0.94	-0.006
VFA	-0.90	-0.396
SMP	0.91	-0.287

In base a quanto detto, è possibile supporre che le violazioni nel x bar chart, alla 8°, 11° e 12° settimana, non siano da ritenere tali in quanto dovute al fatto che nella costruzione della carta è stato considerato anche il trend sopracitato. Tutto ciò avvalorava l'ipotesi che nella matrice dei dati considerata, le prime settimane non siano da considerare stabili ma appartenenti al periodo di transizione e pertanto da scartare per la successiva analisi di cluster. Nella matrice dei dati relativa alla sperimentazione in singola fase con solo WAS sono state, quindi, rimosse le prime 3 settimane, e nella nuova matrice così ottenuta è stato eseguito un secondo controllo mediante T² Hotelling control chart. Di seguito si riportano i risultati del test di Shapiro – Wilk per la verifica della normalità dei dati nella nuova matrice e i risultati del T² Hotelling control chart.

Tabella 27: Risultati del test di Shapiro – Wilk; singola WAS – 32 giorni

	Parametro	N	W	p – value
Singola fase	pH	32	0.942	0.086
	Alcalinità P.	32	0.975	0.649
	VFA	32	0.937	0.063
	SMP	32	0.958	0.250

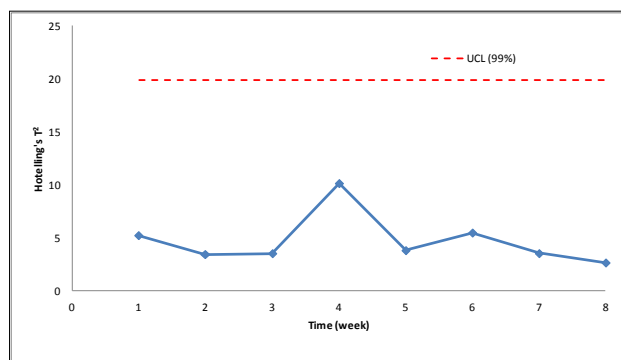


Figura 59: Hotelling T^2 control chart per la sperimentazione singola fase WAS – 32 giorni; $\alpha = 0.01$.

Dalla Hotelling T^2 control chart calcolata per la nuova matrice dei dati relativa alla sperimentazione in singola fase con WAS, risulta che il processo considerato nella nuova finestra temporale è rimasto in controllo e pertanto sarà questa matrice ad essere utilizzata nella successiva analisi di cluster. Prima di iniziare con le suddette analisi si riporta in tabella le principali caratteristiche chimico – fisiche degli effluenti prodotti, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alle due prove trattanti esclusivamente WAS, rilevate nel periodo considerato per l'analisi di cluster.

Tabella 28: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese del processo per le due fasi in periodo di stabilità

	Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max	
SINGOLA	TS	gTS/Kg	56 \pm 5	48	65	
	TVS	gTVS/Kg	27 \pm 3	21	33	
	COD	gO ₂ /KgTS	615 \pm 48	531	698	
	TKN	gN/KgTS	32.5 \pm 4.2	25	39	
	P tot	gP/KgTS	16.1 \pm 3.5	10	21	
	pH	-	7.88 \pm 0.05	7.75	7.96	
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	2,957 \pm 166	2,515	3,162	
	Alcalinità T.		5,348 \pm 145	5,030	5,605	
	VFA	mgO ₂ /L	1,187 \pm 90	1,012	1,419	
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,572 \pm 103	1,344	1,903	
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	532 \pm 64	421	648	
	SGP		Nm ³ /KgTVS	0.21 \pm 0.01	0.19	0.23
			Nm ³ /KgO ₂	0.18 \pm 0.01	0.17	0.2
	GPR		Nm ³ /(m ³ .d)	0.45 \pm 0.04	0.35	0.56
	CH ₄	%		62 \pm 2	59	65
CO ₂			38 \pm 2	35	41	

Tabella 29: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese del processo per le due fasi in periodo di stabilità

	Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max
I° FASE	TS	gTS/Kg	53 \pm 5	44	61
	TVS	gTVS/Kg	32 \pm 4	25	40
	COD	gO ₂ /KgTS	652 \pm 76	523	765
	TKN	gN/KgTS	36.7 \pm 7.7	25	52
	P tot	gP/KgTS	21 \pm 5	13	29
	pH	-	5.3 \pm 0.1	5.12	5.48
	VFA	mgO ₂ /L	8,554 \pm 1,525	5,839	10,009
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	648 \pm 71	492	765
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.078 \pm 0.01	0.06	0.091
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	1.58 \pm 0.14	1.24	1.84
	H ₂	%	< LOD		
	CO ₂		63 \pm 6	48	78
	CH ₄		2 \pm 1	1	4
II°FASE	TS	gTS/Kg	43.2 \pm 4	36	50
	TVS	gTVS/Kg	23 \pm 3	20	31
	COD	gO ₂ /KgTS	594 \pm 55	510	694
	TKN	gN/KgTS	34 \pm 5	25	42
	P tot	gP/KgTS	17.8 \pm 3	13	23
	pH	-	8.08 \pm 0.1	8	8.16
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,525 \pm 66	3,403	3,674
	Alcalinità T.		5,428 \pm 60	5,313	5,578
	VFA	mgO ₂ /L	965 \pm 61	830	1,079
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,504 \pm 53	1,336	1,668
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	698 \pm 31	640	752
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.21 \pm 0.01	0.19	0.24
		Nm ³ /KgO ₂	0.21 \pm 0.01	0.19	0.23
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	0.54 \pm 0.03	0.49	0.60
	CH ₄	%	69 \pm 1	68	70
CO ₂	31 \pm 1		30	32	

La prima analisi di cluster è stata, come nei casi precedenti, di tipo gerarchico agglomerativo, mediante algoritmo di tipo Complete Linkage. Il risultato dell'analisi (figura 60) dimostra come le tre sperimentazioni si siano distinte nei rispettivi cluster. C'è da notare inoltre come, mentre gli oggetti relativi alle sperimentazioni con WAS si sono raggruppati a distanze, e quindi a similarità, pressoché simili, per la sperimentazione in codigestione, il raggruppamento tra i relativi dati è avvenuto a distanza minore. In altre parole, dal punto di vista della variabilità dei processi, il dendrogramma mostra che i due processi alimentati da WAS sono accumulati dall'averne simile variabilità e maggiore rispetto a quella osservata per il processo condotto in codigestione.

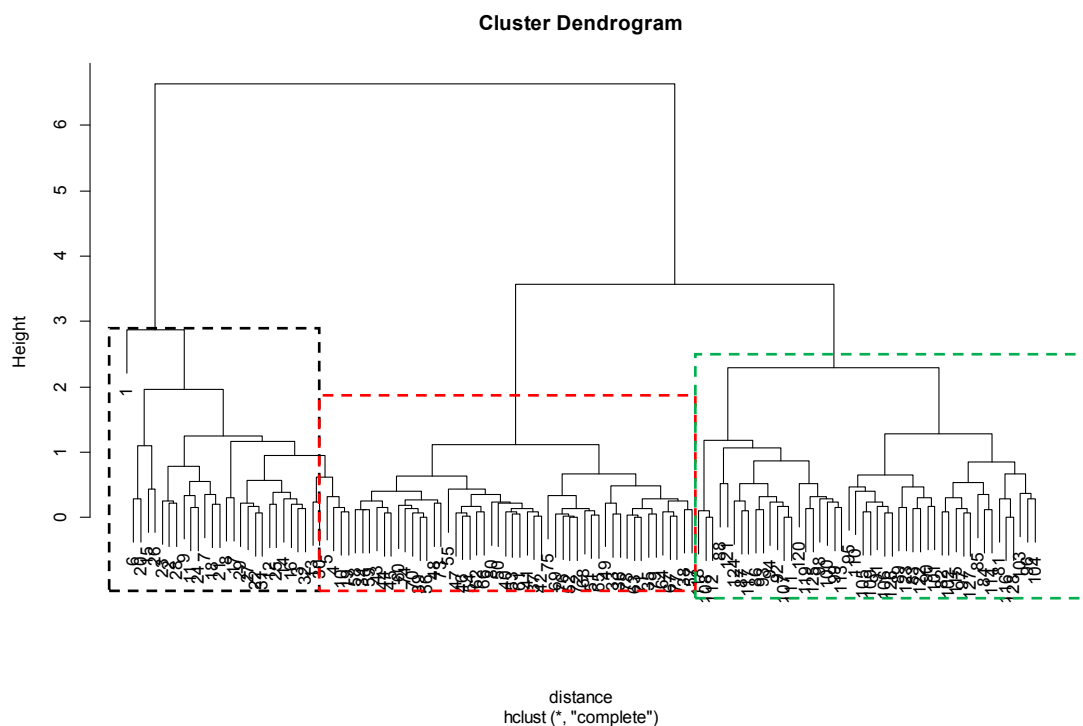


Figura 60: Dendrogramma (gli oggetti da 1 a 32 – riquadro nero – corrispondono alla sperimentazione singola fase WAS, da 33 a 80 – riquadro rosso – alla seconda fase FORSU – WAS e da 81 a 128 – riquadro verde – alla seconda fase WAS)

Una seconda osservazione che si può fare studiando il dendrogramma (figura 60) riguarda il fatto che, all'aumentare della distanza, i due cluster relativi alle sperimentazioni alimentate da fermentato (WAS e WAS – FORSU) si sono raggruppate formando un unico cluster, mentre la fusione con il cluster relativo alla singola fase è avvenuto a distanza molto maggiore. Ciò permette di concludere che dal punto di vista delle variabili considerate nell'analisi, le due sperimentazioni condotte in doppia fase sono risultate più simili tra loro; ciò dimostra che indipendentemente dalla tipologia di substrato caricato, il processo metanogenico presenta caratteristiche molto diverse in funzione della configurazione reattoristica adottata.

Successivamente è stata condotta una seconda analisi di cluster mediante algoritmo K – means, la quale ha confermato la separazione delle tre sperimentazioni nei 3 cluster. Osservando la distribuzione dei dati attorno al centroide (figura 61) si nota facilmente come le due sperimentazioni condotte con sola WAS abbiano evidenziato una distribuzione simile, il che conferma quanto visto in precedenza nel dendrogramma. Confermata è anche la bassa variabilità riconducibile alla prova di codigestione, che si osserva essere di minore entità per tutte le variabili considerate.

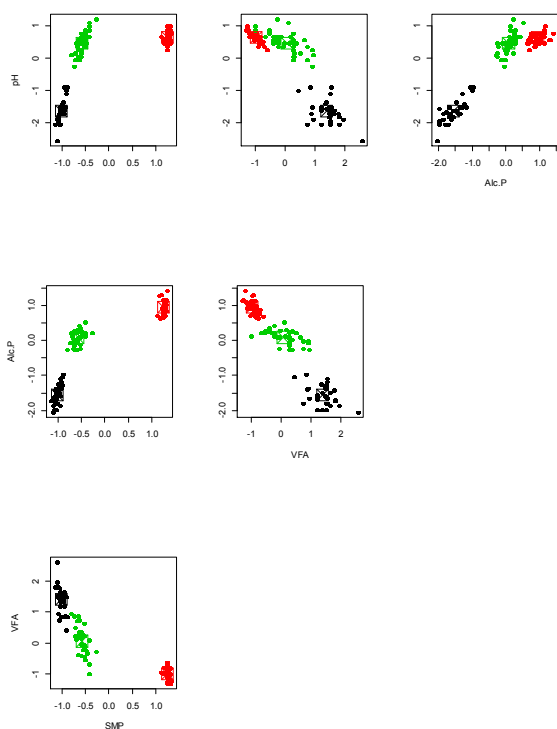


Figura 61: Risultati dell'analisi di cluster mediante K – means (in verde sono riportati i dati relativi alla seconda fase WAS, in nero quelli relativi alla singola fase WAS ed in rosso quelli relativi alla seconda fase FORSU – WAS).

Come in precedenza, per comprendere il ruolo delle variabili nel discriminare i tre cluster è stato condotto un test di significatività; poiché in questo caso sono tre i cluster studiati è stata utilizzata l'analisi della varianza (ANOVA); come per il t test, è stato necessario inizialmente verificare che i dati per ciascun cluster seguano una distribuzione normale e presentino varianze omogenee (omoschedasticità). La prima assunzione è già stata confermata in precedenza mediante il test di Shapiro – Wilk. Per quanto riguarda la omoschedasticità, mediante il test di Bartlett è stato possibile verificare come essa non sussista per nessuna delle variabili considerate; pertanto si è reso necessario procedere con una ANOVA eteroschedastica, nello specifico il test di Welch. Nella tabella seguente viene riportato il risultato del test di Welch.

Tabella 30: Risultati del Welch's t test – confronto digestione WAS e codigestione FORSU e WAS

Parametro	F – value	p – value
pH	575	< 0.05
Alcalinità P.	934	< 0.05
VFA	539	< 0.05
SMP	1,969	< 0.05

Dati i valori di p, il test di Welch porta a rifiutare l'ipotesi nulla; ciò però non implica che per ogni variabile le medie di ogni cluster siano significativamente differenti, piuttosto afferma che almeno una coppia di medie è risultata significativamente differente. Ne consegue che è necessario procedere con post – hoc test al fine

di individuare quali sono le medie risultate significativamente differenti. Data la condizione di eteroschedastica delle variabili, come post – hoc test è stato scelto il test di Duncan – Waller. La tabella in basso riporta i risultati del suddetto test.

Tabella 31: Risultati del Duncan – Waller post – hoc test. Per le medie aventi apici differenti è rifiutata l'ipotesi nulla H_0 (le medie tra i cluster sono uguali) con $\alpha = 0.05$.

Parametro	U.M.	Singola WAS	Seconda WAS	Seconda FORSU - WAS
		Medie		
pH	-	7.88 ^a	8.08 ^b	8.1 ^c
Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	2,957 ^a	3,525 ^b	3,823 ^c
VFA	mgO ₂ /L	1,187 ^a	965 ^b	831 ^c
SMP	Nm ³ /KgO ₂	0.11 ^a	0.14 ^b	0.26 ^c

Dalla tabella 31 si deduce come tutte le variabili abbiano discriminato significativamente i tre cluster. Dal punto di vista delle rese di processo appare evidente come la prova in codigestione si sia distinta per essere quella caratterizzata dalla più alta produzione specifica di metano, il che porta a dedurre che l'aggiunta di FORSU nel feedstock abbia permesso di incrementare il grado di biodegradabilità dello stesso. Da notare, inoltre, che, sebbene la sperimentazione in codigestione sia stata quella caratterizzata dal carico maggiore, il contenuto di VFA è risultato significativamente minore rispetto alle restanti prove.

Per quanto concerne l'alcalinità parziale, è interessante notare come il contenuto di alcalinità in entrambe le sperimentazioni a doppia fase sia risultato maggiore di quello relativo alla fase singola. Viceversa, il contenuto di VFA nelle due seconde fasi è risultato minore di quello rilevato nella fase singola. È possibile concludere che la scelta di operare in configurazione bifasica permette una maggiore capacità tampone del mezzo di reazione del processo di metanigeno (seconda fase) e una migliore resa di conversione del substrato rispetto alla configurazione singola fase, indipendentemente dalla natura del substrato alimentato.

Come da programma è stato svolto una terza analisi di cluster utilizzando le componenti principali. Di seguito è riportato lo Scree plot prodotto dall'analisi; come discusso in precedenza, esso permette di conoscere in che modo l'informazione del problema si sia distribuita nelle diverse componenti principali.

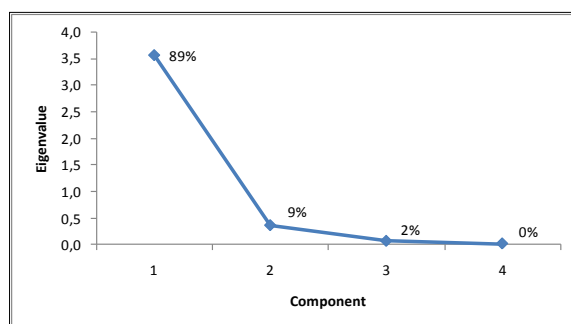


Figura 62: Scree plot - confronto digestione WAS e codigestione FORSU e WAS

Dallo Scree plot si evince come la prima componente principale abbia estratto l'89% dell'informazione complessiva; considerando quindi il 9% di varianza spiegata dalla seconda componente principale è possibile concludere che attraverso lo Score plot, costituito da queste due componenti, è possibile raggiungere quasi il 100% dell'informazione del problema. La figura seguente riporta lo Score plot ed il Loading plot generate dall'analisi.

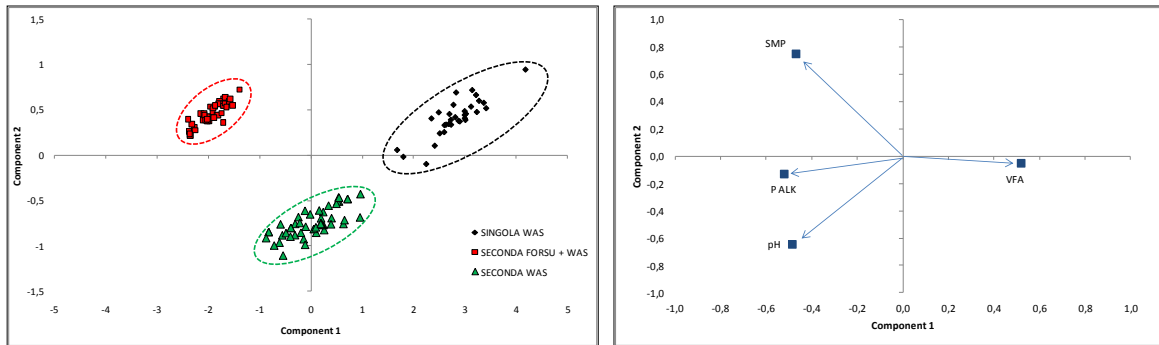


Figura 63: Score plot (sinistra) e Loading plot (destra)

Come per le analisi di cluster precedenti, anche nello Score plot è possibile identificare nettamente i tre cluster associati alle tre sperimentazioni studiate; inoltre la prima componente principale appare sufficiente a separare i tre cluster. Confrontando lo Score plot con il Loading plot è possibile concludere, inizialmente, che le seconde fasi dei processi a fasi separate si sono distinte dal processo a singola fase per una maggiore produzione specifica di metano, un maggiore potere tamponante del mezzo di reazione e per una minore concentrazione di VFA, il che conferma quanto visto in precedenza. Dallo Score Plot si evidenzia infine una maggiore variabilità legata ai processi alimentati con WAS rispetto al processo in regime di codigestione, confermando quanto dedotto dal precedente studio del dendrogramma (figura 60).

In definitiva, dalle analisi di cluster condotte in questo studio, è stato possibile evidenziare i miglioramenti non solo legati alla produzione di metano, ma anche in termini di stabilità e variabilità del processo, ottenibili optando per un approccio di trattamento integrato di rifiuti e acque reflue, ottimizzato per la produzione di Biohythane, rispetto al più tradizionale approccio di stabilizzazione del WAS. Infatti, mediante un trattamento in regime di codigestione FORSU – WAS, ottimizzato alla produzione di BioHythane, è possibile integrare i vantaggi legati all'utilizzo della configurazione bifasica a quelli legati all'aggiunta di FORSU nel trattamento anaerobico del WAS.

4 Produzione di BioHythane mediante digestione anaerobica di FORSU a fasi separate con ricircolo per il controllo del pH della fase idrogenogenica.

In questa ultima parte del capitolo sono riportati i risultati della sperimentazione che ha avuto come obiettivo quello di trovare una corretta gestione del processo di digestione anaerobica di FORSU ottimizzata per la produzione di BioHythane, attraverso la scelta del rapporto di ricircolo da utilizzare. Come discusso nel capitolo introduttivo, la scelta di controllare il pH della prima fase mediante il ricircolo del digestato, presenta indubbi vantaggi, in particolare dal punto di vista economico, ma comporta l'aggiunta di un ulteriore parametro operativo, il rapporto di ricircolo, che se non viene gestito correttamente, potrebbe rendere instabile l'intero processo. In particolare, studi citati in precedenza hanno dimostrato come l'operare con un ricircolo eccessivamente elevato possa comportare un accumulo di ammoniaca nel sistema, in grado di inibire sia il consorzio metanogenico che il processo idrogenogenico. Viceversa rapporti di ricircolo eccessivamente bassi potrebbero essere non sufficienti a controllare il pH del mezzo di reazione ove avviene il processo idrogenogenico.

Sulla base di quanto detto sopra, appare chiaro come sia necessario, inizialmente, scegliere quale regione, all'interno del dominio dei possibili valori di rapporto di ricircolo, considerare. In questo modo, infatti, sarà possibile eliminare una variabile dal problema: se si scegliesse di operare nella regione contraddistinta da rapporti di ricircolo elevati, prossimi a 1, l'attenzione per il controllo del processo sarà rivolta esclusivamente al contenuto di ammoniaca nel sistema; viceversa se si scegliesse di operare nella regione contraddistinta da rapporti di ricircolo bassi, prossimi a 0.3, l'obiettivo sarà di verificare perlopiù se tale rapporto è sufficiente a garantire un efficace e duraturo controllo del pH nel mezzo di reazione del processo idrogenogenico. Si è scelto di procedere nella direzione suggerita da questa seconda strategia; si è quindi partiti con una prova condotta con rapporto di ricircolo di 0.4, seguita poi da successive prove contraddistinte da rapporti di ricircolo via via superiori. In ogni prova si è cercato di comprendere l'influenza che la scelta del suddetto parametro ha esercitato non solo nei confronti del processo fermentativo idrogenogenico ma anche nei confronti del processo metanogenico.

Si ricorda infine che tutte le prove presentate in questa parte conclusiva sono state contraddistinte dal medesimo carico organico ($17 \text{ KgTVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ e $3.5 \text{ KgTVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ rispettivamente per la prima e seconda fase) e tempo di residenza idraulico (3 giorni e 12.6 giorni rispettivamente per la prima e seconda fase) e che la FORSU utilizzata è stata pretrattata mediante approccio di tipo WR prima del suo utilizzo quale alimento del processo. Le principali caratteristiche chimico – fisiche della FORSU utilizzata sono pertanto riportate nella tabella 10 all'inizio del presente capitolo.

Come presentato poc'anzi, nella prima prova (Run 1) è stato adottato un rapporto di ricircolo fisso pari a 0.4. La figura seguente riporta gli andamenti di VFA, OLR, pH e SHP rilevati in questa prima prova.

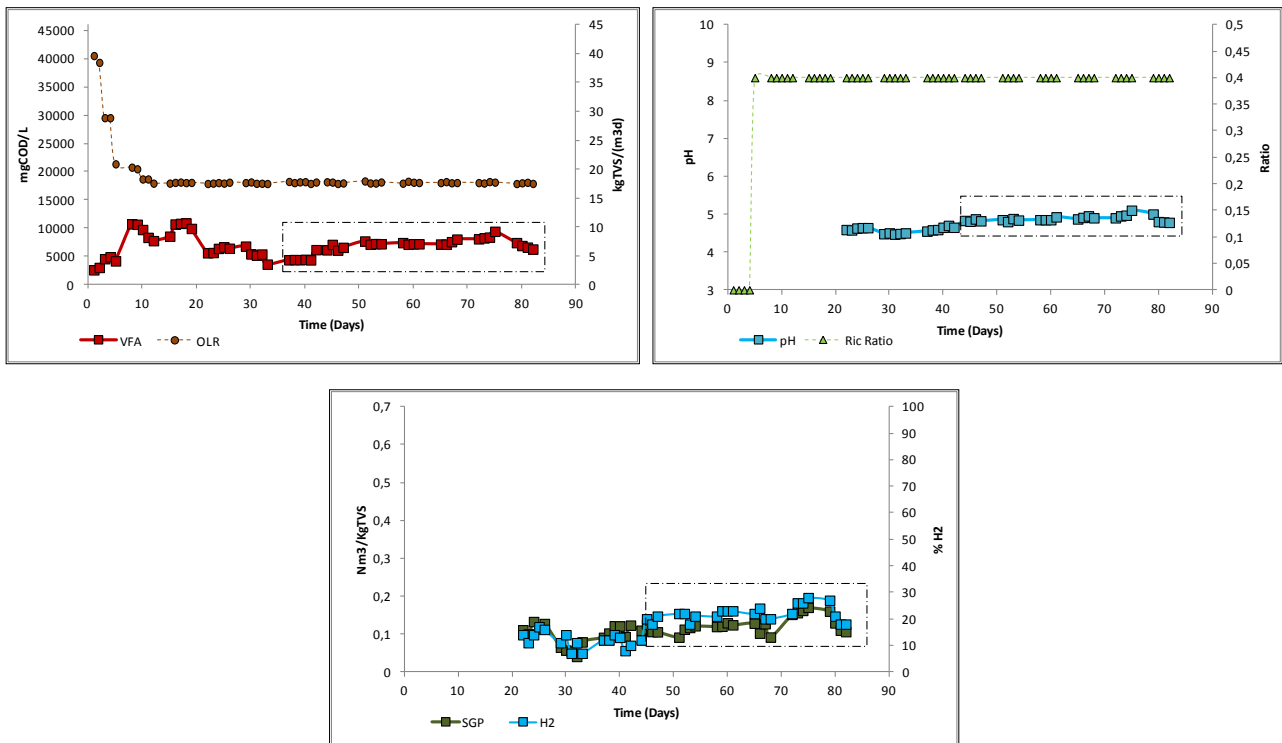


Figura 64: Andamenti di VFA, OLR, pH, % H₂ e SGP relativa alla prima fase della Run 1. Digestione FORSU – BioHythane

Dalla figura 64 si osserva innanzitutto come, nei primi giorni di esercizio, il carico organico della prima fase sia stato molto più elevato rispetto al carico previsto a regime ed il rapporto di ricircolo è stato nullo. Tale condizione, assieme ad un abbassamento dell'HRT a 2 giorni, è stata pensata allo scopo di selezionare l'inoculo del fermentatore in modo da impoverirlo da consorzi batterici idrogenotrofi.

Dagli andamenti di pH mostrati in figura 64 si deduce facilmente come l'apporto di alcalinità fornita dal digestato ricircolato non sia stato in grado di tamponare gli acidi prodotti durante la fase fermentativa; il pH nel mezzo di reazione, infatti, ha superato il valore di 5 solo verso la fine della sperimentazione, attorno al 75° giorno di esercizio, ed inoltre non è riuscito a mantenersi in tale condizione per più di 3 giorni. Il basso valore di pH del mezzo di reazione ha influenzato negativamente l'attività idrogenogenica come dimostrato dalla scarsa produzione specifica di idrogeno che non ha superato i 50 litri di idrogeno per Kg di TVS alimentato. Studi condotti da Cavinato et al. (2012), ad esempio, rilevarono per il medesimo processo ma con rapporto di ricircolo pari a 1, una produzione specifica d'idrogeno media di 66.7 litri per KgTVS alimentato.

Considerando i dati relativi al periodo compreso tra il 45° giorno di esercizio e la fine della sperimentazione (riquadro tratteggiato), è stata condotta un'analisi di controllo multivariata; inizialmente, come da programma, si è verificato l'assunto di normalità dei dati per ciascuna variabile considerata (pH, VFA, SGP e %H₂) mediante test di Shapiro – Wilk. Nella tabella seguente sono riportati i risultati del suddetto test.

Tabella 32: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Run 1 Prima fase Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Prima Fase Run 1	pH	24	0.918	0.054
	VFA	24	0.937	0.146
	SGP	24	0.924	0.071
	H ₂	24	0.947	0.242

Confermata la normalità dei dati è stato possibile calcolare i valori di T^2 e riprodurre la carta di controllo relativa (figura 65).

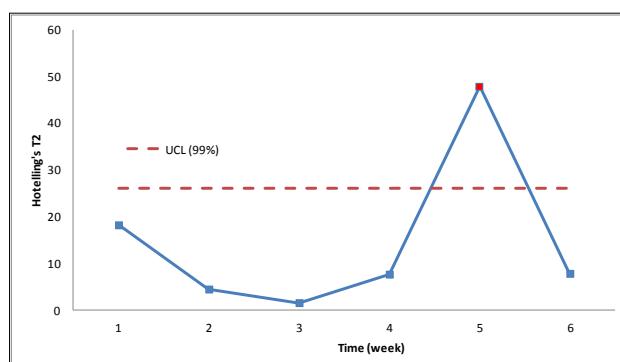


Figura 65: Hotelling T^2 control chart per la prima fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane; $\alpha = 0.01$.

Come si evince dalla figura 65, la carta T^2 evidenzia un segnale di out of control alla 5° settimana del periodo considerato. Eseguendo un decomposed T^2 per il suddetto segnale, figura 66, emerge come siano i parametri di VFA e SGP ad essere stati i maggiori responsabili di tale evento, seguiti da pH e percentuale di idrogeno.

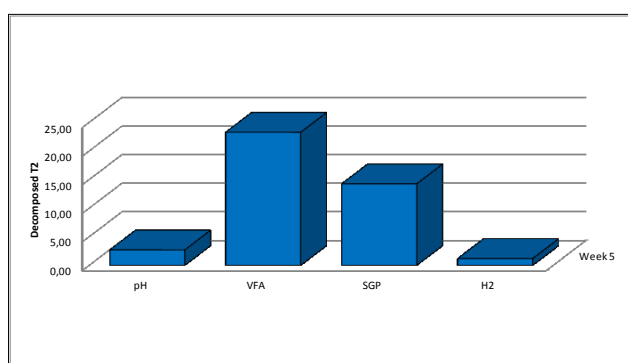


Figura 66: T^2 decomposed per la 5° settimana di esercizio

Se si osservano le figure precedenti si può notare come la 5° settimana corrisponda al periodo in cui il pH del mezzo di reazione ha superato il valore di 5. In definitiva, dal momento in cui il pH del mezzo di reazione rientra nel range voluto, il processo evidenzia caratteristiche molto diverse, rispetto alla condizione precedente, in particolare nella produzione di acidi grassi volatili e nella produzione specifica di biogas. Come in precedenza, per comprendere la direzione che hanno avuto queste variabili nel determinare tale

shift di processo, è stato eseguita una riduzione della dimensionalità del problema, mediante l'utilizzo delle componenti principali, e quindi la produzione di carte di controllo di Shewhart.

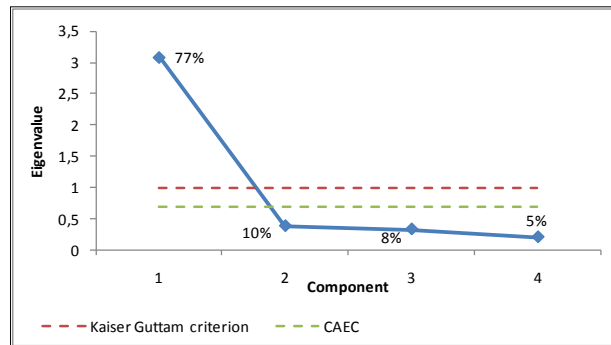


Figura 67: Scree plot - Prima fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

Dallo Scree plot (figura 67) si evince come la prima componente principale estragga il 77% dell'informazione totale; sulla base di ciò e dei criteri di Rank Analysis presentati in precedenza, questa componente appare sufficiente per descrivere il problema; la figura seguente mostra la carta Q dei residui riferita alla sola prima componente principale.

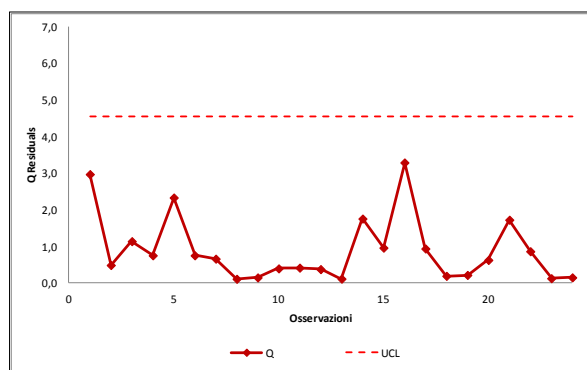


Figura 68: Carta dei residui (Q chart) Prima fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane $\alpha = 0.01$.

Dato che nessun valore Q oltrepassa la UCL, e sulla base di quanto discusso in precedenza, si ritiene sufficiente l'utilizzo della sola prima componente. La figura seguente riporta le due carte di controllo per l'analisi di Shewhart applicate alla prima componente principale.

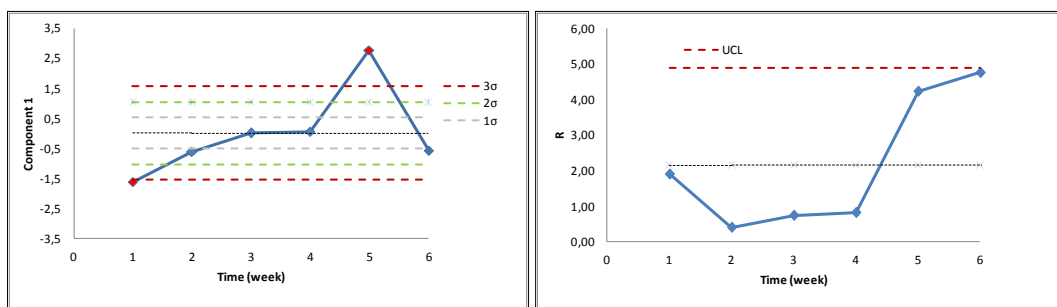


Figura 69: X bar e R charts Prima fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

L'analisi della x bar chart (figura 69) conferma il segnale di fuori controllo corrispondente alla 5° settimana di esercizio del periodo considerato per l'analisi multivariata, che risulta infatti molto al di sopra della Control Limit (3σ); considerando i loadings della prima componente (tabella 33) si evince come tale segnale sia dovuto ad alti valori di tutte le variabili considerate.

Tabella 33: Loading delle prime due componenti principali - Prima fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

Parametro	Loading	
	1° Componente	2° Componente
pH	0.90	-0.03
VFA	0.88	-0.18
SGP	0.83	0.52
H ₂	0.85	0.28

La x bar chart evidenzia anche una seconda violazione della Basic rule in corrispondenza della 1° settimana che non è stata rilevata nella Hotelling T² control chart; dal punto di vista della carta di Shewhart, la settimana iniziale del periodo considerato appare risentire del periodo di start – up precedente.

Sulla base di quanto detto sopra, al raggiungimento del valore di pH del mezzo di reazione a valori superiori a 5, il processo fermentativo ha evidenziato un importante cambiamento di condizione: da una condizione prettamente solvatogenica, caratterizzata da una bassa produzione di VFA ed idrogeno, ad una tipicamente acidogena, caratterizzata viceversa da una maggiore produzione di acidi grassi volatili e di idrogeno. Si è osservato infine che l'incremento nella produzione di idrogeno è dovuto perlopiù all'incremento di SGP che alla percentuale di idrogeno nel biogas prodotto. In generale si è osservata una correlazione positiva tra il pH, la produzione specifica di idrogeno e la produzione dei VFA, il che conferma quanto discusso nel capitolo introduttivo.

È possibile che, a seguito del sopracitato accumulo di acidi grassi volatili nel mezzo di reazione, l'alcalinità alimentata con il digestato ricircolato non sia stata in grado di mantenere la condizione di pH ad un valore superiore a 5; di conseguenza il processo si è riportato nella condizione precedente alla 5° settimana.

Per quanto concerne la seconda fase, le figure seguenti evidenziano gli andamenti dei parametri di stabilità ed il carico organico.

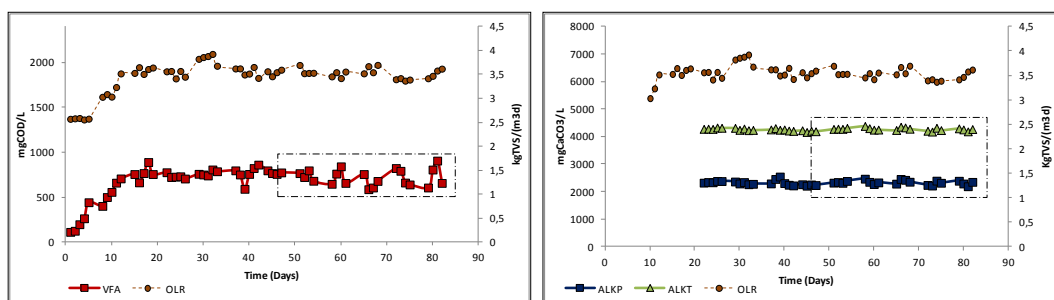


Figura 70: Andamenti di VFA, alcalinità parziale e totale e carico organico, relativi alla Seconda fase della Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

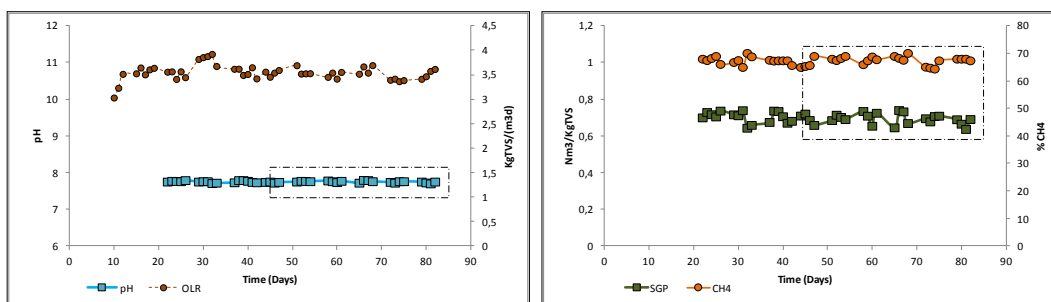


Figura 71: Andamenti dei parametri di pH, SGP e % CH₄, relativi alla Seconda fase della Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

Il profilo relativo al carico organico nella seconda fase evidenzia come, nei primi giorni di esercizio, il processo metanogenico sia stata sottoalimentato e progressivamente condotto al carico di regime; tale condizione, opposta a quella adottata per la prima fase, si è resa necessaria al fine di proteggere la biomassa metanogenica da eccessivi carichi di substrato. In generale si può osservare come il processo metanogenico non abbia evidenziato problematicità macroscopiche, bensì abbia mantenuto una buona condizione di stabilità. Ciò è dimostrato soprattutto dalla successiva analisi di controllo, mediante la carta T² di Hotelling, la quale non ha evidenziato alcun segnale di fuori controllo in corrispondenza del medesimo periodo considerato dalla precedente analisi condotta sulla prima fase.

Tabella 34: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Seconda fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Seconda Fase Run 1	pH	24	0.961	0.469
	Alcalinità P.	24	0.930	0.101
	VFA	24	0.927	0.085
	SMP	24	0.920	0.059

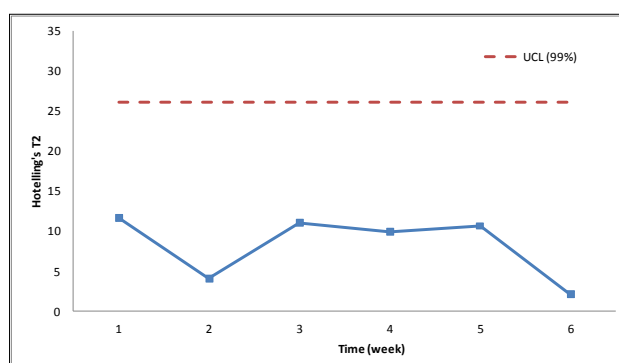


Figura 72: Hotelling T² control chart per la Seconda fase Run 1 Digestione FORSU – BioHythane. $\alpha = 0.01$

La tabella successiva riporta le principali caratteristiche chimico – fisiche del mezzo di reazione del processo metanogenico relativo alla Run 1, i parametri di stabilità e le rese di produzione rilevate nel periodo considerato nell'analisi di controllo, ovvero nel periodo compreso tra il 45° giorno di esercizio e la fine della sperimentazione.

Tabella 35: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la seconda fase - Run 1

Digestione FORSU – BioHythane .

	Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
II°FASE Run I	TS	gTS/Kg	24 ± 4	20	30
	TVS	gTVS/Kg	18 ± 4	12	24
	COD	gO ₂ /Kg	23 ± 2	19	28
	TKN	gN/Kg	1.7 ± 0.6	1.1	2.6
	P tot	gP/Kg	0.25 ± 0.05	0.18	0.33
	pH	-	7.75 ± 0.1	7.7	7.8
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	2,313 ± 76	2,185	2,460
	Alcalinità T.		4,254 ± 56	4,150	4,386
	VFA	mgO ₂ /L	726 ± 84	585	904
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,182 ± 38	1,127	1,262
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	336 ± 16	306	370
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.69 ± 0.03	0.63	0.74
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.5 ± 0.1	2.23	2.71
	CH ₄	%	67 ± 2	64	70
CO ₂	32 ± 2		30	35	

Per quanto riguarda l'ammoniaca, il basso rapporto di ricircolo adottato ha impedito l'accumularsi di questa oltre valori potenzialmente inibitori, sia per la prima che per la seconda fase: nella prima fase, infatti, la concentrazione di ammoniaca totale è stata mediamente di 472 mg N-NH₄⁺/L mentre nella seconda fase, come si evince dalla tabella 35, è stata mediamente di 1.18 g N-NH₄⁺/L, con una frazione di ammoniaca libera inferiore a 371 mg N-NH₃/L.

In conclusione, in questa prima Run è stato osservato come non sia possibile mantenere il pH del processo fermentativo al di sopra di 5 mediante l'utilizzo di un rapporto di ricircolo costante pari a 0.4. Ciò ha fortemente condizionato la produzione di idrogeno che non ha mai raggiunto valori di produzione attesi. Di conseguenza, anche il prodotto gassoso dell'intero processo non ha incontrato la composizione necessaria per essere definito BioHythane, come mostrato nella tabella e figura seguente.

Tabella 36: Parametri di produzione del BioHythane prodotto durante la Run 1 - Digestione FORSU – BioHythane .

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
SGP	Nm ³ /KgTVS	0.72 ± 0.02	0.66	0.75
GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.4 ± 0.1	2.2	2.5
H ₂	%	3 ± 1	2	4
CH ₄		57 ± 2	51	62
CO ₂		40 ± 2	36	43

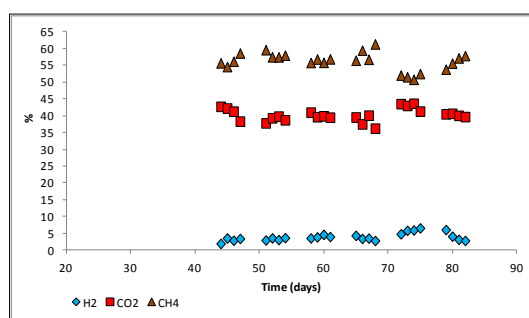


Figura 73: Composizione complessiva del biogas prodotto. Run 1 - Digestione FORSU – BioHythane .

Nella Run successiva si è pensato di operare con un rapporto di ricircolo variabile tra 0.4 e 0.6, ovvero di far variare alternativamente questo parametro, tra i due valori citati, con una frequenza di tre settimane. Come accennato in precedenza, tutti i restanti parametri operativi (HRT, OLR, temperatura) sono rimasti uguali a quelli della Run precedente. Nella figura seguente sono riportati i valori di OLR, VFA, pH e rapporto di ricircolo relativi alla prima fase.

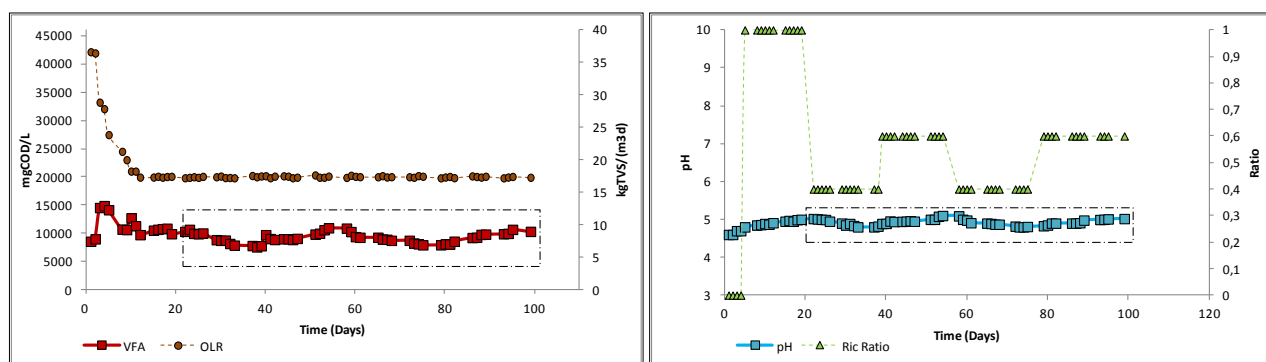


Figura 74: Andamenti di OLR, VFA, pH e rapporto di ricircolo relativi alla prima fase della Run 2. Digestione FORSU – BioHythane .

Dalla figura 74 si può notare che, ad eccezione dei primi giorni di lavoro, fino al 20° giorno di esercizio, il rapporto di ricircolo adottato è stato pari a 1. Ciò è stato pensato al fine di raggiungere più rapidamente il pH nella prima fase ad un valore superiore a 5; infatti, in questo modo si è potuto raggiungere la condizione di pH voluta in 20 giorni di esercizio contro i 75 giorni della Run precedente. Dal 21° giorno in poi il rapporto di ricircolo ha seguito il protocollo scelto, iniziando dal valore 0.4. Sebbene la strategia di gestione del ricircolo abbia previsto un incremento, seppur temporaneo, di digestato ricircolato, osservando l'andamento di pH è possibile notare come quest'ultimo sia stato, mediamente, inferiore a 5, valore superato solo per pochi giorni in corrispondenza del termine del periodo distinto dal rapporto di ricircolo di 0.6. Anche in questo caso, l'andamento dei VFA e della produzione di idrogeno (figure 74 e 75) sembrano avere risentito della variabilità del pH.

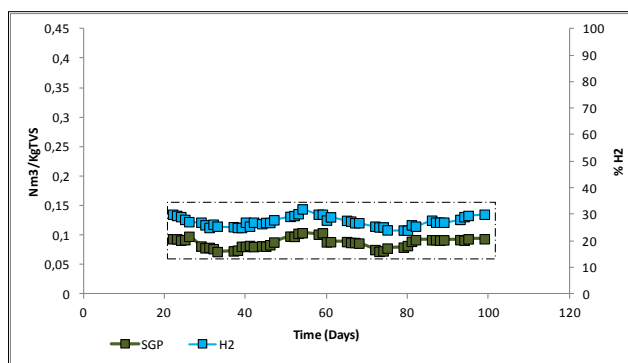


Figura 75: Andamenti di SGP e % di idrogeno. Run 2 Digestione FORSU – BioHythane .

Infatti, osservando gli andamenti delle variabili studiate si intravede una distribuzione non casuale di queste, il che porterebbe a concludere che il processo ha mostrato una variabilità di tipo non aleatoria; tale evidenza è palese se si osserva l'andamento della prima componente principale nella carta di Shewhart (figura 77). Di seguito vengono riportati i risultati (tabella 37 e figura 76) del procedimento della suddetta carta, che dimostrano come la prima componente sia stata sufficiente per descrivere l'intero processo.

Tabella 37: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Prima fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Prima Fase Run 2	pH	48	0.958	0.090
	VFA	48	0.964	0.155
	SGP	48	0.964	0.147
	H ₂	48	0.963	0.143

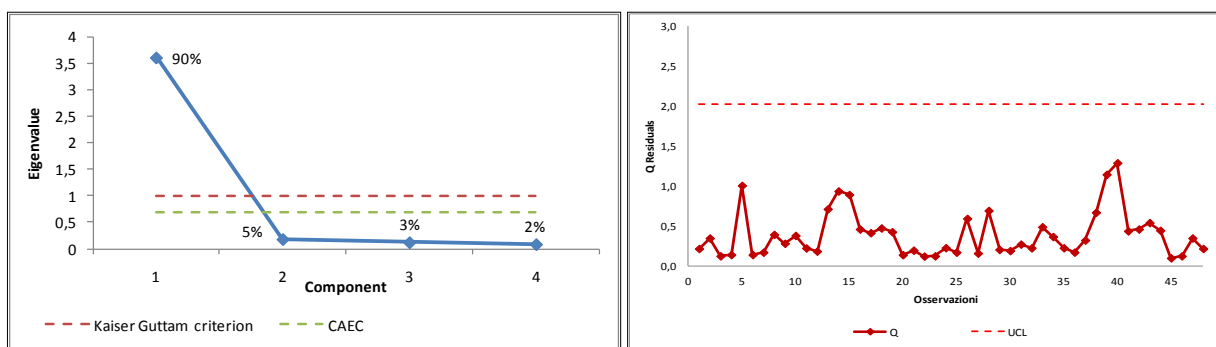


Figura 76: Scree plot e carta dei residui ($\alpha = 0.01$) Prima fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane

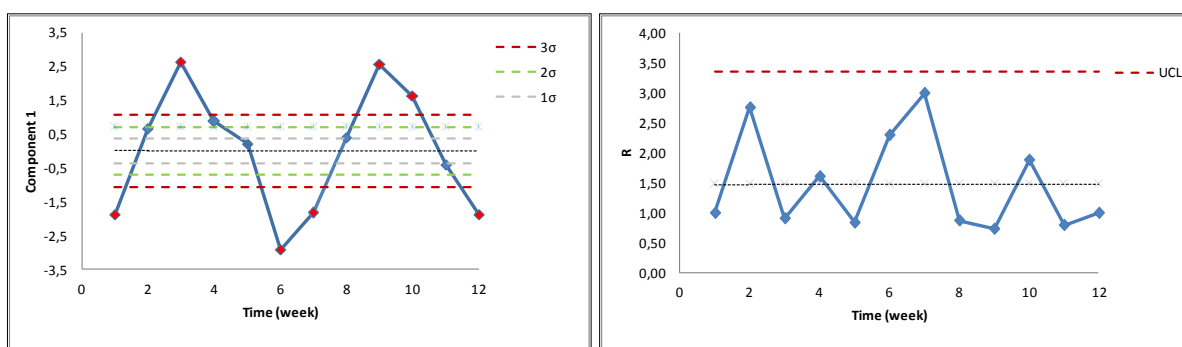


Figura 77: X bar e R charts Prima fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane.

La x bar chart conferma l'ipotesi espressa in precedenza: l'andamento oscillatorio della componente principale nella x bar evidenzia come probabilmente il processo non risponda ad un'unica distribuzione ma a due parzialmente sovrapposte. Sulla base di quanto discusso sopra e considerando anche i risultati ottenuti nella Run 1, è possibile ritenere che, probabilmente, la strategia di gestione del rapporto di ricircolo adottata in questa Run abbia fatto oscillare il processo nelle due condizioni differenti, osservate nella prova precedente (condizione acidogenica e solvatogenica). Come discusso nel capitolo introduttivo, anche in questo lavoro appare decisivo il contributo del pH nel favorire i due processi.

Per quanto riguarda la fase metanogenica, nella figura successiva sono riportati gli andamenti dei parametri di stabilità e del carico organico alimentato al processo.

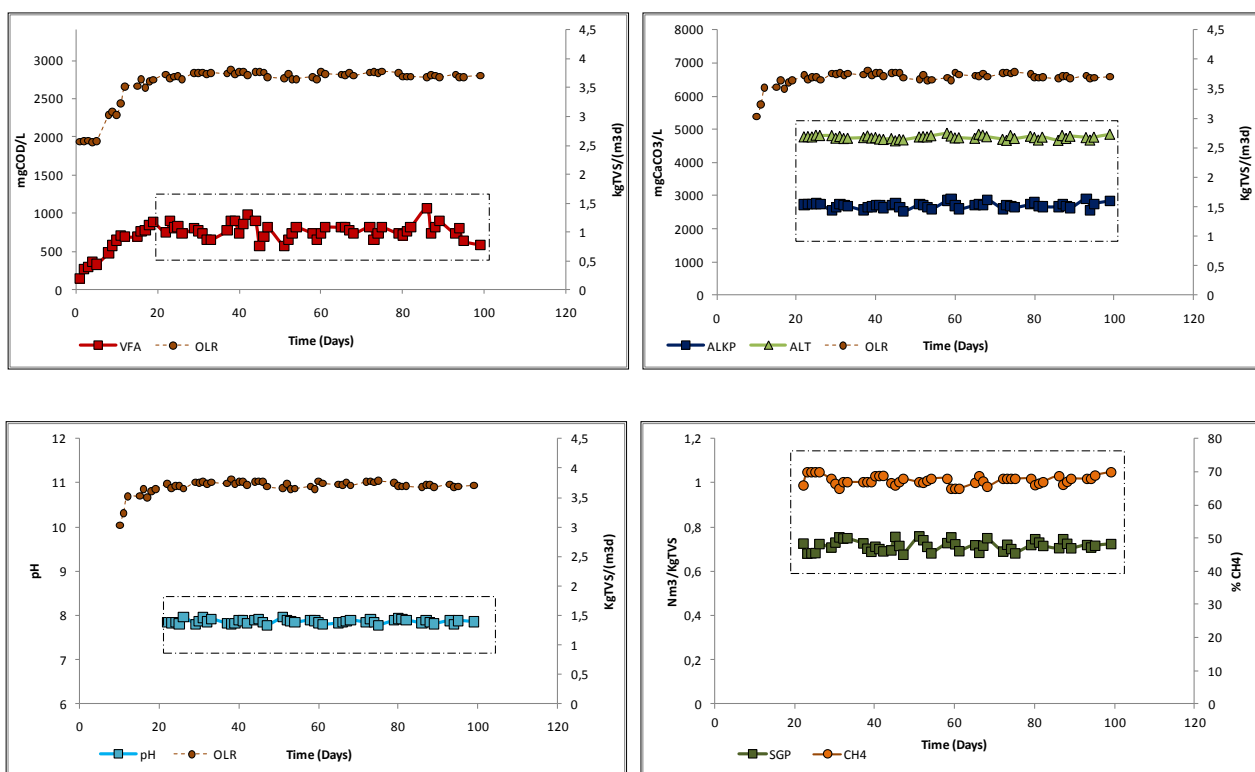


Figura 78: Andamenti dei parametri di stabilità e OLR relativi Seconda fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane

Come nella prova precedente, anche in questo caso la seconda fase non sembra risentire della instabilità riscontrata nella prima fase; ciò è dimostrato anche dalla successiva analisi mediante la carta di controllo T^2 (figura 79).

Tabella 38: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Seconda fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Seconda Fase Run 2	pH	48	0.966	0.178
	Alcalinità P.	48	0.958	0.087
	VFA	48	0.955	0.066
	SMP	48	0.982	0.702

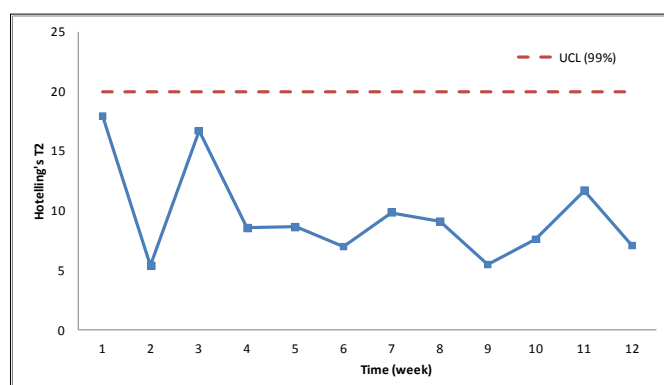


Figura 79: Hotelling's T² control chart. Seconda fase Run 2 Digestione FORSU – BioHythane $\alpha = 0.01$

La tabella in basso riporta le principali caratteristiche chimico – fisiche del mezzo di reazione del processo metanogenico relativo alla Run 2, i parametri di stabilità e le rese di produzione rilevate nel periodo considerato nell'analisi di controllo.

Tabella 39: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la seconda fase - Run 2 Digestione FORSU – BioHythane .

	Parametro	U.M.	Media \pm Dev.St.	Min	Max
II°FASE	TS	gTS/Kg	24 \pm 4	20	30
	TVS	gTVS/Kg	18 \pm 4	12	24
	COD	gO ₂ /Kg	23 \pm 2	19	28
	TKN	gN/Kg	1.7 \pm 0.6	1.1	2.6
	P tot	gP/Kg	0.25 \pm 0.05	0.18	0.33
	pH	-	7.8 \pm 0.1	7.7	7.9
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	2,674 \pm 138	2,443	2,953
	Alcalinità T.		4,756 \pm 50	4,657	4,876
	VFA	mgO ₂ /L	777 \pm 122	485	1,124
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,275 \pm 48	1,167	1,384
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	416 \pm 56	298	529
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.71 \pm 0.03	0.67	0.75
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.6 \pm 0.1	2.5	2.8
	CH ₄	%	67 \pm 1	65	70
	CO ₂		32 \pm 2	30	35

Anche in questo caso, la concentrazione di ammoniaca non ha raggiunto livelli potenzialmente inibitori in entrambi i processi; nella prima fase, infatti, l'ammoniaca totale non ha superato i 600 mg N-NH₄⁺/L, mentre nella seconda fase, come mostrato in tabella 39, si è mantenuta mediamente attorno a 1.27 g N-NH₄⁺/L con una frazione di ammoniaca libera inferiore a 530 mg N-NH₃/L.

Per quanto riguarda il prodotto finale, ovvero il biogas complessivo prodotto dall'intero sistema, come si evince dalla tabella 40 e dalla figura 80, la sua composizione non ha incontrato la composizione necessaria per essere definito BioHythane.

Tabella 40: Parametri di produzione del BioHythane prodotto durante la Run 2 - Digestione FORSU – BioHythane .

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
SGP	Nm ³ /KgTVS	0.81 ± 0.02	0.72	0.86
GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.72 ± 0.08	2.5	2.9
H ₂	%	4 ± 0.5	3	5
CH ₄		60 ± 1	57	61
CO ₂		36 ± 1	33	38

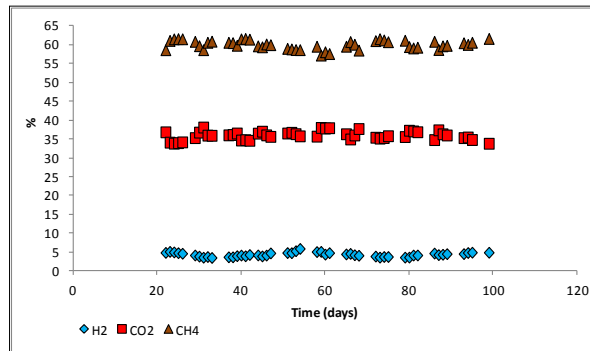


Figura 80: Composizione complessiva del biogas prodotto Run 2 - Digestione FORSU – BioHythane .

In definitiva, l'applicazione di un ricircolo variabile tra 0.4 e 0.6 non sembra aver migliorato il processo fermentativo nella direzione voluta, e di conseguenza non vi sono stati miglioramenti osservabili nelle rese di processo complessivo, rispetto a quelle ottenute nella Run precedente.

Per la Run successiva si è scelto di mantenere variabile il rapporto di ricircolo, secondo il protocollo della Run precedente, ma alzando i valori a 0.5 e 0.7.

Nella figura seguente sono riportati i valori di OLR, VFA, pH e rapporto di ricircolo relativi alla prima fase.

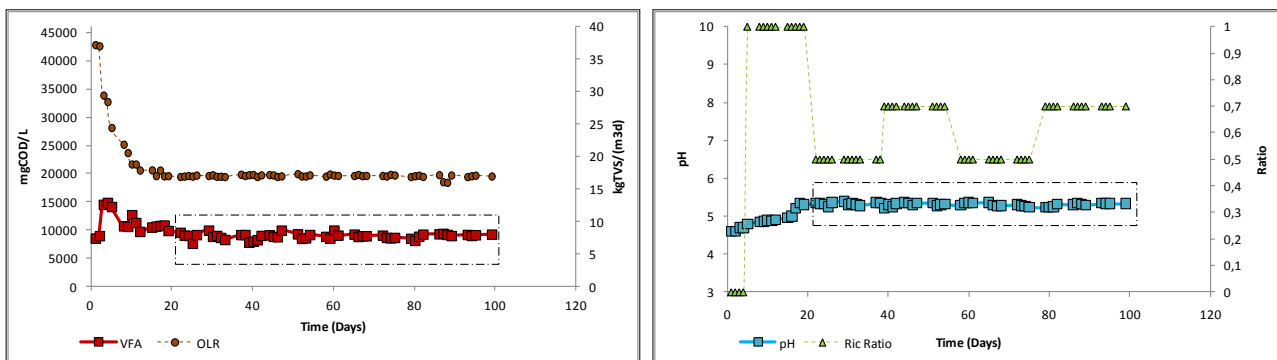


Figura 81: Andamenti di OLR, VFA, pH e rapporto di ricircolo relativi alla prima fase della Run 3 - Digestione FORSU – BioHythane

Come nella Run precedente, si è scelto di applicare nei primi giorni di esercizio, dopo la purificazione dell'inoculo, un rapporto di ricircolo unitario al fine di raggiungere velocemente un pH nel mezzo di reazione della prima fase superiore a 5; raggiunta tale condizione attorno al 20° giorno di esercizio, il rapporto di ricircolo è stato abbassato a 0.5 iniziando il protocollo programmato.

Come si evince dalla figura 81, a differenza della Run precedente, il pH della prima fase si è mantenuto per l'intera sperimentazione al di sopra di 5 non risentendo, oltretutto, della fluttuazione del rapporto di ricircolo. Medesimo discorso può essere fatto anche per l'andamento dei VFA (figura 81) e dei parametri di produzione e composizione del biogas prodotto dalla prima fase del processo (figura 82).

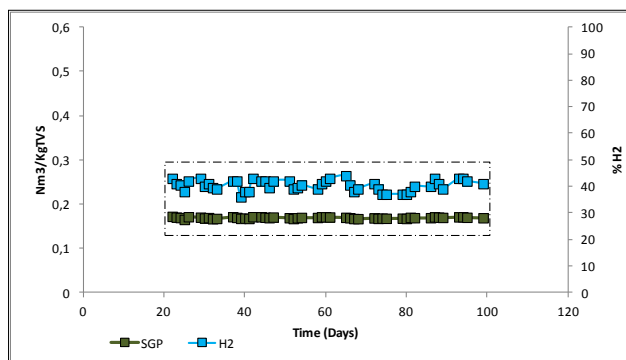


Figura 82: Andamenti di SGP e % di idrogeno relativi alla prima fase della Run 3 - Digestione FORSU – BioHythane

In generale il processo fermentativo in questa terza Run appare più idoneo per una produzione di idrogeno. Ciò è dimostrato anche dalla relativa carta T^2 riportata nella figura seguente, la quale non evidenzia segnali di fuori controllo nel periodo scelto per l'analisi.

Tabella 41: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Prima fase Run 3 Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Prima Fase Run 3	pH	48	0.955	0.064
	VFA	48	0.956	0.068
	SGP	48	0.968	0.221
	H ₂	48	0.953	0.053

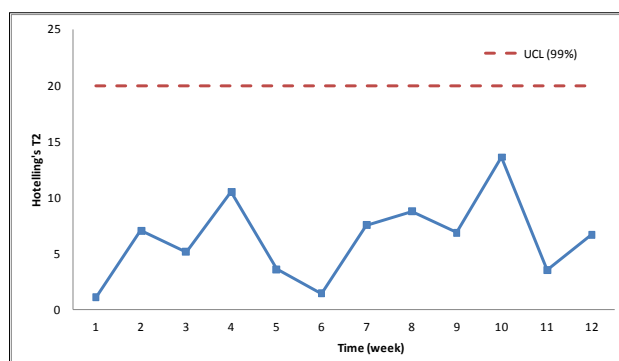


Figura 83: Hotelling T^2 control chart per la prima fase Run 3 Digestione FORSU – BioHythane. $\alpha = 0.01$

In definitiva, è possibile che la scelta di operare con un rapporto di ricircolo variabile tra 0.5 e 0.7 abbia permesso l'accumulo di HCO_3^- nel mezzo di reazione; ciò ha favorito quindi l'instaurarsi di una capacità tampone che ha garantito la stabilità del processo anche nel periodo di ricircolo a 0.5. Nella tabella 42 si riportano le principali caratteristiche chimico – fisiche del mezzo di reazione, i parametri di stabilità e le

rese di produzione relative alla processo fermentativo idrogenogenico, rilevate nel periodo considerato nell'analisi di controllo.

Tabella 42: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la prima fase Run 3.

Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
I° FASE	TS	gTS/Kg	53 ± 5	46	61
	TVS	gTVS/Kg	44 ± 4	39	46
	COD	gO ₂ /Kg	52 ± 9	41	63
	TKN	gN/Kg	1.6 ± 0.7	0.9	2.6
	P tot	gP/Kg	0.48 ± 0.1	0.45	0.5
	pH	-	5.3 ± 0.1	5.21	5.39
	VFA	mgO ₂ /L	9,920 ± 488	8,616	10,957
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	687 ± 5	678	696
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.17 ± 0.01	0.165	0.172
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.88 ± 0.04	2.72	2.95
	H ₂	%	40 ± 2	36	44
	CO ₂		52 ± 2	47	58
CH ₄	7 ± 1		5	10	

Dalla tabella 42 si può osservare come l'ammoniaca totale nella prima fase non abbia mai superato i 700 mg N-NH₄⁺/L, quindi al di sotto dei 800 – 900 mg N-NH₄⁺/L che nelle sperimentazioni precedenti si sono dimostrate inibitorie per il processo. La produzione specifica di idrogeno è risultata in linea con quella prodotta in altre sperimentazioni, in condizioni di stabilità (e.g. Cavinato et al., 2012).

Per quanto concerne la seconda fase, nella figura successiva sono riportati gli andamenti dei parametri di stabilità e del carico organico alimentato al processo.

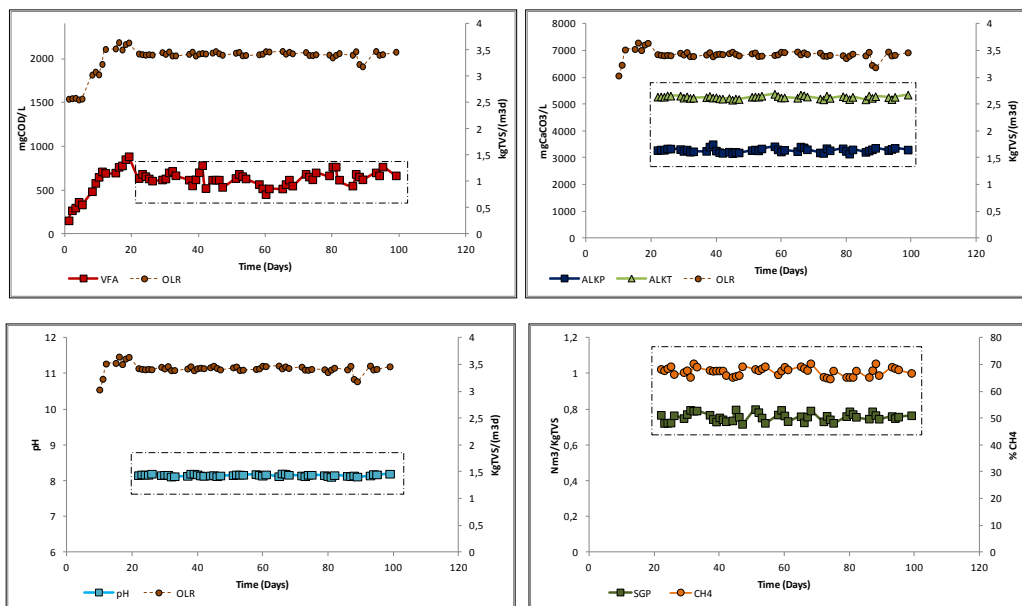


Figura 84: Andamenti dei parametri di stabilità e carico organico relativi alla seconda fase Run 3. Digestione FORSU – BioHythane

Di seguito viene riportata la carta T^2 riferita al processo metanogenico, nel medesimo periodo scelto per l'analisi di controllo eseguita per la prima fase.

Tabella 43: Risultati del test di Shapiro – Wilk. Seconda fase Run 3 Digestione FORSU – BioHythane

	Parametro	N	W	p – value
Seconda Fase Run 3	pH	48	0.968	0.207
	Alcalinità P.	48	0.981	0.636
	VFA	48	0.969	0.252
	SMP	48	0.968	0.223

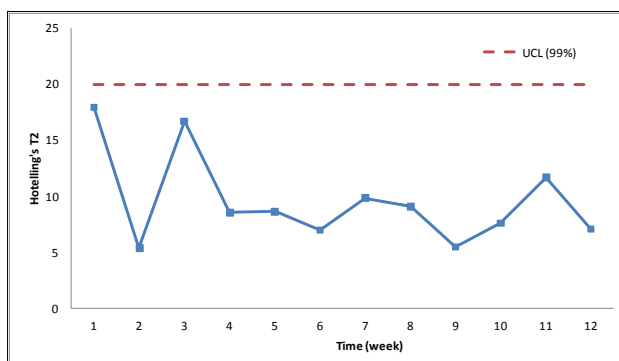


Figura 85: Hotelling's T^2 control chart per la seconda fase Run 3 Digestione FORSU – BioHythane

Anche in questa Run il processo metanogenico è rimasto in controllo nel periodo considerato. Nella tabella in basso si riportano le principali caratteristiche chimico – fisiche del mezzo di reazione, i parametri di stabilità e le rese di produzione relative alla processo metanogenico, rilevate nel periodo scelto per l'analisi di controllo.

Tabella 44: Parametri di stabilità, caratteristiche chimico – fisiche e rese di processo per la seconda fase Run 3 Digestione FORSU – BioHythane fasi in periodo di stabilità

	Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
II°FASE	TS	gTS/Kg	23.2 ± 4	26	30
	TVS	gTVS/Kg	16 ± 3	10	21
	COD	gO ₂ /Kg	20 ± 2	19	23
	TKN	gN/Kg	1.5 ± 0.2	1	1.8
	P tot	gP/Kg	0.21 ± 0.01	0.1	0.25
	pH	-	8.15 ± 0.1	8.1	8.2
	Alcalinità P.	mgCaCO ₃ /L	3,283 ± 73	3,145	3,498
	Alcalinità T.		5,256 ± 50	5,157	5,376
	VFA	mgO ₂ /L	631 ± 72	449	781
	Ammoniaca T.	mgN-NH ₄ ⁺ /L	1,539 ± 148	1,290	1,885
	Amm. Libera	mgN-NH ₃ /L	794 ± 52	706	898
	SGP	Nm ³ /KgTVS	0.75 ± 0.02	0.71	0.79
	GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.5 ± 0.1	2.37	2.77
	CH ₄	%	67 ± 2	64	70
	CO ₂		32 ± 2	29	35

Come si evince dalla tabella 44, la concentrazione di ammoniaca libera nella seconda fase si è mantenuta sempre al di sotto di 900 mg N-NH₃/L e mediamente al di sotto di 800 mg N-NH₃/L. In tale condizione non è stata osservata alcuna inibizione a carico del consorzio batterico metanogenico.

Per quanto concerne il biogas complessivo prodotto dal processo, la figura 86 riporta la composizione del biogas prodotto mentre la tabella 45 riporta i valori medi, la deviazione standard, il valore massimo e quello minimo dei parametri relativi alla produzione e composizione del biogas totale.

Tabella 45: Parametri di produzione del BioHythane prodotto durante la Run 3 - Digestione FORSU – BioHythane .

Parametro	U.M.	Media ± Dev.St.	Min	Max
SGP	Nm ³ /KgTVS	0.79 ± 0.02	0.73	0.83
GPR	Nm ³ /(m ³ .d)	2.64 ± 0.08	2.47	2.79
H ₂	%	8 ± 0.5	7	9
CH ₄		55 ± 1	52	55
CO ₂		37 ± 1	33	39

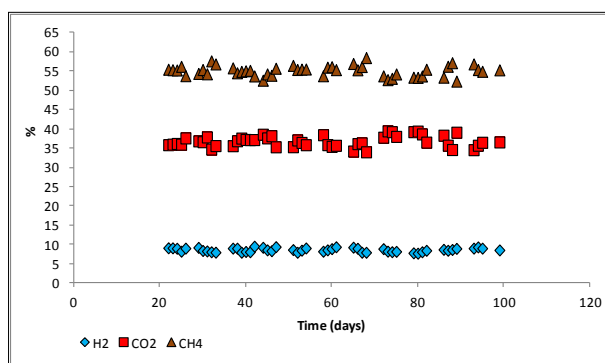


Figura 86: Composizione complessiva del biogas prodotto. Run 3 - Digestione FORSU – BioHythane .

Il biogas prodotto dal processo complessivo nella Run 3 ha mostrato una composizione che riprende la composizione del BioHythane: la percentuale di idrogeno nella miscela complessiva, infatti, si è sempre mantenuta tra il 5% ed il 10%.

In definitiva, attraverso il controllo del ricircolo secondo il protocollo seguito nella Run 3, è stato possibile mantenere il pH della prima fase costantemente a valori superiori a 5, il che ha permesso una resa di idrogeno sufficiente a garantire un biogas complessivo della composizione voluta.

4.2 Confronto tra le seconde fasi del processo

In questa ultima parte del paragrafo è stata svolta un'analisi di confronto tra le seconde fasi dei processi relative alle tre prove sopradescritte; lo scopo è stato quello di verificare se, e come, la gestione del ricircolo possa influenzare anche le fasi metanogeniche. A tale scopo è stata condotta un'analisi di cluster mediante gli approcci già utilizzati nelle precedenti sperimentazioni.

Come da programma, la prima analisi condotta è stata di tipo gerarchico agglomerativo mediante algoritmo Complete Linkage e come metrica la distanza euclidea. Di seguito è riportato il dendrogramma che riassume i risultati della analisi in citata.

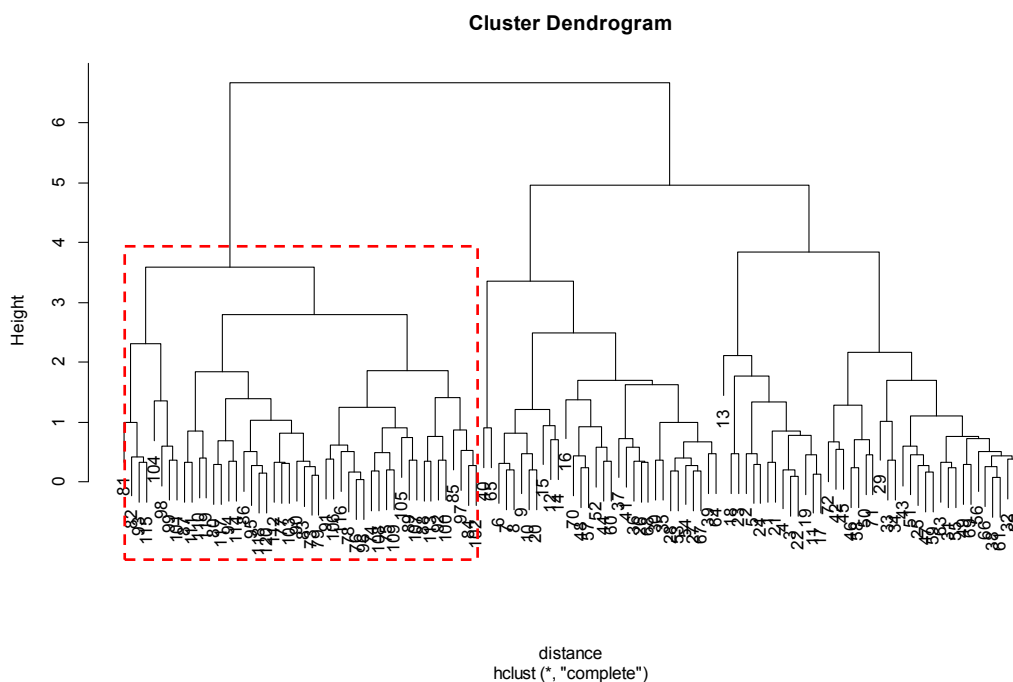


Figura 87: Dendrogramma (gli oggetti da 1 a 24 corrispondono alla sperimentazione seconda fase – Run 1; da 25 a 73 alla sperimentazione seconda fase – Run 2 e da 74 a 120 – riquadro rosso – alla sperimentazione seconda fase – Run 3)

Il dendrogramma riportato in figura 87 evidenzia come sia stato possibile individuare solo il cluster relativo alla Run 3 mentre le restanti Run sono risultate indistinguibili tra loro. Medesimo risultato è stato ottenuto dall'analisi di cluster mediante K – Means, il che conferma quindi come la fase metanogenica del processo abbia risentito della condizione relativa alla prima fase fermentativa. Nella Run 1 e 2, infatti, ove il processo di fermentazione è rimasto in condizioni non ottimali per la produzione di idrogeno, le seconde fasi del processo hanno mostrato una condizione analoga, mentre nella Run 3, ove è stato possibile mantenere in prima fase una condizione ottimale per la produzione di idrogeno, la seconda fase si è distinta nitidamente dalle precedenti prove.

Come in precedenza, è stato eseguito una terza analisi di cluster mediante l'uso delle componenti principali; nella figura 88 viene riportato lo Scree plot prodotto dalle componenti estratte dalla matrice complessiva dei dati utilizzata.

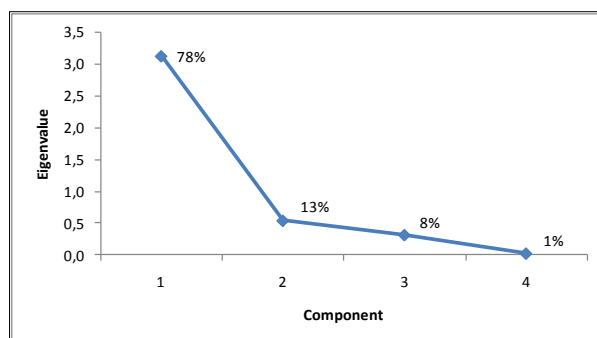


Figura 88: Scree plot – confronto seconde fasi Digestione BioHythane

Dalla figura 88 è possibile notare che la prima componente principale estrae quasi l'80% dell'informazione complessiva del problema; se si considera che la seconda componente estrae un 13% di informazione, lo Score plot (figura 89) costituito dalle prime due componenti permette di rappresentare più del 90% dell'informazione complessiva del problema.

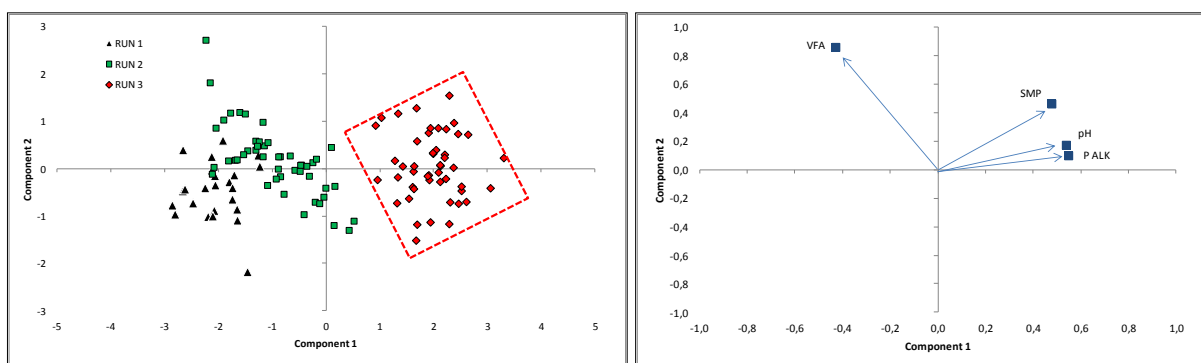


Figura 89: Score plot (sinistra) e Loading plot (destra) confronto seconde fasi Digestione BioHythane

Come in precedenza, anche mediante l'uso delle componenti principali si è in grado di isolare esclusivamente il cluster relativo alla Run 3. Interpretando congiuntamente lo Score plot con il Loading plot è possibile constatare come la seconda fase della Run 3 si sia distinta dalle restanti prove per essere caratterizzata da pH, alcalinità parziale e SMP più elevati e contenuto di VFA minori, il che denota una migliore efficienza del processo.

In conclusione, dall'analisi di cluster appare evidente come dei tre processi studiati solo quello relativo alla Run 3 abbia mostrato una condizione differente, nella direzione di una maggiore efficienza del processo, sia dal punto di vista della produzione che dal punto di vista dei restanti parametri di stabilità, in particolare la maggior alcalinità presente nel mezzo di reazione. Una corretta gestione del ricircolo che permetta di mantenere il pH della prima fase a valori superiori a 5, non solo permette di favorire l'instaurarsi di processi metabolici idrogenogenici ma sembrerebbe migliorare anche le condizioni ambientali ove avvengono i processi metanogenici, in particolar modo incrementando l'alcalinità del mezzo di reazione.

Conclusioni

Come discusso nel capitolo introduttivo, il processo di digestione anaerobica è al momento l'approccio più indicato per il trattamento della frazione organica del rifiuto solido urbano. Tale processo, infatti, permette di generare bassi impatti negativi a carico dell'ambiente, grazie alla maggior facilità nel controllare ed impedire fuoriuscite di inquinanti sia di natura gassosa che liquida, e produrre un vettore energetico che, derivante dal materiale di rifiuto, è di natura rinnovabile. Sebbene tale trattamento è oggetto di studio da diversi anni, attualmente non può dirsi ancora del tutto sviluppato. Ne sono prova gli argomenti affrontati in questo lavoro di tesi, che hanno avuto come oggetto la valorizzazione del processo di digestione inserito in una nuova configurazione di trattamento congiunto anaerobico – aerobico, e la fattibilità e la gestione di processi per la produzione di un biofuel di seconda generazione per motori a combustione interna, noto come BioHythane. A tale scopo, attraverso analisi multivariata, è stato possibile disporre di strumenti che hanno permesso di studiare i processi in modo più oggettivo ed efficace rispetto ai tradizionali approcci univariati; si è potuto verificare, infatti, se i processi nella finestra temporale studiata sono rimasti effettivamente in controllo o se hanno evidenziato cambiamenti di condizione. Inoltre è stato possibile confrontare i processi in modo da comprendere se cambiamenti nelle condizioni al contorno, in particolare diverse condizioni operative o diversi pretrattamenti al substrato, possano aver effettivamente distinto i processi dal punto di vista delle variabili di stabilità, comprendendo anche il ruolo che queste variabili hanno avuto nel distinguere i processi testati.

Di seguito si riportano i principali obiettivi e risultati delle tre sperimentazioni condotte.

Nella prima parte della prima sperimentazione è stato testato il processo di digestione anaerobica a singola fase alimentato con FORSU pretrattata mediante pressatura con pressa a vite (Screw Press), condotto a regime termico Mesofilo e Termofilo. La prova condotta in regime Mesofilo ha evidenziato difficoltà nel mantenersi nella condizione di equilibrio tra i vari step che compongono il processo, il che ha reso necessario un primo arresto di alimentazione nelle fasi iniziali ed un secondo arresto di alimentazione verso la seconda metà del periodo di esercizio. L'analisi mediante carte di controllo per la sperimentazione in regime Mesofilo, considerando il periodo compreso tra i due citati arresti di alimentazione, hanno evidenziato come di fatto il processo non sia riuscito a mantenere una condizione stabile contraddistinta da una variabilità di tipo aleatorio, altresì ha evidenziato un trend direzionato verso l'incremento di acidi grassi volatili con conseguente riduzione di alcalinità, pH e produzione specifica di metano. Ne consegue che, mediante l'analisi di controllo, sarebbe stato possibile prevedere l'insorgere dell'instabilità del processo, prima di quanto è stato possibile fare mediante l'osservazione univariata degli andamenti delle variabili di stabilità.

Per quanto concerne la prova in Termofilia, il processo alimentato con FORSU spremuta, mantenuto nelle medesime condizioni operative della prova in regime Mesofilo, non ha evidenziato segnali di fuori controllo nell'intero periodo testato.

La seconda parte della prima sperimentazione ha avuto come obiettivo quello di confrontare il processo di digestione in regime Termofilo di FORSU pretrattata mediante Screw Press con il medesimo processo alimentato con FORSU pretrattata mediante il tradizionale approccio di Wet Refine. Dall'analisi di cluster è emerso che il pretrattamento mediante pressatura con Screw Press ha permesso di ottenere valori dei parametri di stabilità migliori ed al contempo una maggiore resa del processo. Alla base di questa evidenza potrebbe esserci il fatto che, mediante spremitura, il substrato ottenuto presenti una maggiore frazione organica idrolizzabile, come dimostrato dagli studi di Hansen T.L. et al. (2007). Poiché lo step limitante l'intero processo è l'idrolisi, una maggiore frazione di materiale idrolizzabile permetterebbe di incrementare le rese dei vari step biologici seguenti. Ciò, potrebbe spiegare anche il motivo per cui il processo mantenuto in regime Mesofilo non è riuscito a mantenersi stabile; per poter applicare questo regime termico al processo alimentato con spremuta di FORSU potrebbe essere necessario ridurre il carico organico e/o alzare il tempo di residenza idraulico.

La seconda sperimentazione ha avuto come oggetto quello di valutare la possibilità di produrre BioHythane mediante un processo di codigestione anaerobica di FORSU e WAS a fasi separate senza alcun utilizzo di strategie per il controllo del pH nella fase idrogenogenica. In altre parole si è voluto verificare la possibilità di controllare il pH della prima fase attraverso la formazione di un sistema tampone prodotto dal processo di fermentazione di FORSU e WAS. A tale fine sono state testate tre condizioni operative durante le quali è stato possibile verificare anche l'effetto dell'ammoniaca come inibitore del processo idrogenogenico a concentrazioni di circa 800 – 900 mg N-NH₄⁺/L. Delle tre prove testate, una (HRT di 2.5 e 17.5 giorni e OLR di 20 KgTVS/(m³.d) e 3 KgTVS/(m³.d) rispettivamente per la prima e seconda fase) ha permesso di produrre stabilmente un biogas con una percentuale di idrogeno mediamente del 5% e pertanto rientrante nella tipologia di BioHythane. Tale conclusione potrebbe rappresentare un interessante incentivo per l'integrazione dei cicli di trattamento rifiuti ed acque reflue.

Nella seconda parte della seconda sperimentazione è stata condotta un'analisi di cluster al fine di verificare i miglioramenti, non solo legati alle rese di processo ma anche alla stabilità e variabilità, ottenibili dal processo di codigestione anaerobica di FORSU e WAS, ottimizzato per la produzione di BioHythane, rispetto al tradizionale approccio di trattamento di stabilizzazione anaerobica del WAS. Dai risultati dell'analisi di cluster si deduce inizialmente che, indipendentemente dalla tipologia di substrato caricato, il processo metanogenico presenta caratteristiche molto diverse in funzione della configurazione reattoristica scelta; in particolare l'opzione di condurre il processo in configurazione bifasica piuttosto che monofasica permette di mantenere una maggiore capacità tampone nel mezzo di reazione nonché una maggior resa di metano. In altre parole con un fermentatore posto in testa al processo di digestione, verrebbe garantita una

maggior protezione alla fase metanogenica, in particolar modo da fluttuazioni di carico, condizione generalmente fisiologica nel contesto full scale, specie nelle realtà ove i carichi risentono molto del periodo stagionale.

In termini di variabilità del processo, dal punto di vista delle variabili di stabilità e resa del processo, non vi sono evidenze di differenze in funzione della configurazione reattoristica scelta, bensì sono evidenti in funzione della natura del substrato alimentato: l'aggiunta di FORSU nel feedstock ha permesso di ottenere una evidente riduzione di variabilità del processo segno di una maggiore efficienza dello stesso. Ciò è dimostrato anche dal contenuto di VFA nel mezzo di reazione della fase metanogenica del processo in regime di codigestione: sebbene tale prova sia stata caratterizzata da un carico organico maggiore rispetto alle restanti prove, il contenuto di VFA nel mezzo di reazione è risultato significativamente minore. La maggior biodegradabilità della FORSU unita ai miglioramenti legati alla configurazione bifasica hanno probabilmente permesso di ottimizzare il processo, permettendo quindi di lavorare con carichi maggiori senza che ciò determini problematiche inibitorie nel processo stesso. In generale, quindi, mediante il trattamento, in regime di codigestione, di FORSU e WAS, ottimizzato alla produzione di BioHythane, è possibile integrare i vantaggi legati all'utilizzo della configurazione bifasica a quelli dovuti all'aggiunta di FORSU nel trattamento anaerobico del WAS.

La terza sperimentazione ha avuto come oggetto lo studio di controllo del processo di digestione anaerobica di FORSU, ottimizzato per la produzione di BioHythane. In particolare si è cercato di individuare una strategia di controllo del rapporto di ricircolo in modo da garantire al contempo il mantenimento di pH nella prima fase nel range voluto e lo stabilizzarsi del contenuto ammoniacale nel sistema, a concentrazioni inferiori rispetto a quelle inibitorie sia per il processo metanogenico che idrogenogenico. Mediante l'utilizzo delle carte di controllo è stato possibile verificare come l'utilizzo di un rapporto di ricircolo variabile tra 0.5 e 0.7, alternato con una frequenza di tre settimane, abbia permesso un efficace controllo del pH ed allo stesso tempo non abbia permesso un accumulo di ammoniaca a livelli tali da inibire i processi biologici. Successivamente è stata condotta un'analisi di cluster che ha riguardato le seconde fasi dei vari processi testati evidenziando come la fase metanogenica mostri di risentire della condizione relativa alla prima fase fermentativa. È stato osservato, infatti, che nelle prove ove il processo di fermentazione è rimasto in condizioni non ottimali per la produzione di idrogeno, le seconde fasi del processo hanno mostrato una condizione simile dei parametri di stabilità; viceversa la fase metanogenica, associata ad un processo fermentativo idrogenogenico, ha evidenziato una condizione dei parametri di stabilità nettamente distinta rispetto alle restanti seconde fasi, nella direzione di una maggiore efficienza del processo e di una maggiore capacità tampone del mezzo di reazione.

Bibliografia

Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1993. "Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia". *Applied Microbiology and Biotechnology* 38, 560–564.

Angelidaki, I. and Ahring, B. K. 1994 "Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature". *Water Research*, 28, 727-731.

Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S., Srinath, E. G. 1976. "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid". *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48, p. 835 – 849.

Antonopolou G., Gavala H.N., Skiadas I.V., Angelopoulos K., Lyberatos G., 2008. "Biofuels generation from sweet sorghum: fermentative hydrogen production and anaerobic digestion of remaining biomass". *Bioresources Technology*, 99, 110 – 119.

APAT, 2003. *Metodi analitici per le acque. Manuali e linee guida* 29.

Baronofsky J.J., Schreurs W.J.A., Kashket E.R. 1984. "Uncoupling by Acetic Acid Limits Growth of and Acetogenesis by *Clostridium thermoaceticum*". *Applied and Environmental Microbiology*. Vol 48. No. 6, 1134 – 1139.

Battistoni P., Pavan P., Cecchi F., Mata-Alvarez J., Majone M. 1998. "Integration of civil wastewater and municipal solid waste treatments. The effect on biological nutrient removal processes". In: *Proc. European Conference on New Advances in Biological Nitrogen and Phosphorus Removal for Municipal or Industrial Wastewaters*, 12-14 October 1998, Narbonne, France, 129-137.

Bogner, J., M. Abdelrafie Ahmed, C. Diaz, A. Faaij, Q. Gao, S. Hashimoto, K. Mareckova, R. Pipatti, T. Zhang, Waste Management, In *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Bolzonella D., Innocenti L., Pavan P., Cecchi F. 2001. "Denitrification potential enhancement by addition of the anaerobic fermented of the organic fraction of municipal solid waste". *Water Science and Technology*, 44(1), 187-194.

Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F., 2005. "Anaerobic fermentation of organic municipal solid wastes for the production of soluble organic compounds". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 3412–3418.

Borja, R., Sánchez, E., Weiland, P., 1996. "Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors". *Process Biochemistry* 31, 477–483.

Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigun, O., 2005. "Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors". *Process Biochemistry* 40, 1285–1292.

Cavinato C., Bolzanella 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, 8605 – 8611.

Cavinato C., Giuliano A., Bolzonella D., Pavan P., Cecchi F. 2012. "BioHythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long – term pilot scale experience" *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 11549 – 11555.

Cattell R.B. (1966) The scree test for the number of factors. *Journal of Multivariate Behavioral Research* 1, 245 – 276.

Cecchi, F., Pavan, P., Mata-Alvarez, J. 1997. "Kinetic study of the thermophilic anaerobic digestion of the fresh and precomposted mechanically selected organic fraction of MSW", *Journal of Environmental Sciences and Health*, A32,1, 195-213

Cecchi F., Battistoni P., Pavan., 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.

Cecchi F., Bolzonella D., Pavan P., Macé S., Mata – Alvarez J. 2011. "Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste for Methane Production: Research and Industrial Application". Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, from *Comprehensive Biotechnology* (Second Edition), Volume 6, 2011, Pages 463-472

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. "Inhibition of anaerobic digestion process: a review". *Bioresource Technology* 99, 4044–4064.

Chu C.F., Li Y.Y., Xu K.Q., Ebie Y., Inamori Y., Kong H.N., 2008. "A pH-temperature –phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste." *International journal of hydrogen energy*, 33, 4739 – 4746 .

Cooney M., Maynard N., Canizzaro C., Benemann J., 2007 "Two phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures." *Bioresource Technology*, 98, 2641 – 2651.

De Baere, L. A., Devocht, M., Van Assche, P. and Verstraete, W. 1984. "Influence of high sodium chloride and ammonium chloride salt levels on methanogenic associations". *Water Research*, 18, 543-548.

De Baere, L., Mattheeuws, B. 2012. "Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in Europe, status, experience and prospects". *Waste Management*, 3, 517-526. Retrieved from <http://www.ows.be/wp-content/uploads/2013/02/Anaerobic-digestion-of-the-organic-fraction-of-MSW-in-Europe.pdf>.

De Santoli L., Lo Basso G., Caruso G., 2011. "Analisi sperimentale preliminare del comportamento di un motore a combustione interna in assetto cogenerativo alimentato a idrometano" Atti 66° Congresso Nazionale ATI.

Diot M., Bogner, J., Chanton, J., Guerbois, M., Hébé, I., Moreau le Golvan, Y., Spokas, K. and Tregourès, A. 2001. "LFG mass balance: a key to optimize LFG recovery", in *Proceedings of the Eighth International Waste Management and Landfill Symposium Sardinia 2001*, S. Margherita di Pula (Cagliari, Italia), October 1-5, 2001.

EEA Report, 2013, N°2. ISSN 1725 – 9177; ISBN 978 – 92 – 9213 – 355 – 9

Eurostat (2014). *Generation of Waste*. <http://ec.europa.eu/eurostat/data/database>

Ewan B.C.R., Allen R.W.K., 2005. "A figure of merit assessment of the routes to hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 809 – 819.

Fernandes, T.V., Keesman, K.J., Zeeman, G., Van Lier, J.B., 2012. "Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin". *Biomass and Bioenergy* 47, 316–323.

Gallert, C., Bauer, S. and Winter, J. 1998. "Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 495-501.

Giampieri R., Nigliaccio G., Salgò C., 2007. "Studio sull'utilizzo della miscela idrogeno/gas naturale (idrometano) come carburante, per l'alimentazione di autobus circolanti in ambito urbano, nei comuni capoluogo di provincia nella regione Emilia-Romagna". ERG – laboratorio energia. ENEA.

Gottardo M., Cavinato C., Bolzonella D., Pavan P. 2013a. "Dark fermentation optimization by anaerobic digested sludge recirculation: effects on hydrogen production"., *Proceeding of 11th International Conference on Chemical & Process Engineering in CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS in CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, Milano, Sauro Pierucci, Jiri J. Klemeš, vol. 32, Convegno: IcheaP 11, 3-5 June 2013 (ISBN 9788895608235) (ISSN 1974-9791)

Gottardo M., Micolucci F., Pavan P., Bolzonella D., Cecchi F. 2013b. "Codigestione di frazioni organiche da raccolta differenziata e fanghi di depurazione". 17° Fiera Internazionale del recupero di materia ed energia e dello sviluppo sostenibile. 06 – 09 Novembre 2013.

Hansen, K. H., Angelidaki, I. and Ahring, B. K. 1998. "Anaerobic Digestion Of Swine Manure: Inhibition By Ammonia". *Water Research*, 32, 5-12.

Hansen, T.L., Svärd, Å., Angelidaki, I., Schmidt, J.E., Jansen, J., Christensen, T.H., 2003. Chemical characteristics and methane potentials of source-sorted and pretreated organic municipal solid waste. *Water Science and Technology* 48 (4), 205–208.

Hansen, T.L., Jansen, J.I.C., Davidsson, A., Christensen, T.H., 2007. "Effects of pre-treatment technologies on quantity and quality of source-sorted municipal organic waste for biogas recovery". *Waste Management*, 27, 398–405.

Hashimoto, A.G. 1986. "Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes". *Agricultural Wastes*, 17, 241-261.

Haury, E.W., 1976. "The Hohokam: Desert Farmers and Craftsmen", University of Arizona Press, Tucson, Arizona

Hejnfelt, A., Angelidaki, I., 2009. "Anaerobic digestion of slaughterhouse by-products. Biomass and Bioenergy" 33, 1046–1054.

Ho, L., Ho, G., 2012. "Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid". Water Research 46, 4339–4350.

Hobson, P.N., Shaw, B.G., 1976. "Inhibition of methane production by Methanobacterium formicum". Water Research 10, 849–852.

IPCC 2006, IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan.

ISPRA, 2014: Rapporto Rifiuti Urbani. ISBN 978-88-448-0680-4

Jackson J.E. 1980. "Principal Components and Factor Analysis: Part I – Principal Components" Journal of Quality Technology, Vol. 12, n° 4, 201 – 213.

Karakashev, D., Batstone, D.J., Angelidaki, I., 2005. "Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors". Applied and Environment Microbiology 71, 331–338.

Kataoka N., Ayame S., Miya A., Ueno Y., Oshita N., Tsukahara K., Sawayama S., Yokota N., 2005. "Studies on hydrogen-methane fermentation process for treating garbage and waste paper." ADSW 2005 Conference Proceedings, 2, Process Engineering.

Kayhanian, M. 1994 "Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations". Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 59, 349-352.

Kayhanian, M. 1999. "Ammonia Inhibition in High-Solids Biogasification: An Overview and Practical Solutions". Environmental Technology, 20, 355 - 365.

Kotay S.M., Das D., 2008. "Biohydrogen as a renewable energy resource. Prospects and potentials". International journal of hydrogen energy, 33, 258 – 263.

Kraemer J.T., Bagley D.M., 2005. "Continuous fermentative Hydrogen production using a two phase reactor system with recycle." Environmental Science and Technology, 39, 3819 – 3825.

Kroeker, E. J., Schulte, D. D., Sparling, A. B. and Lapp, H. M. 1979. "Anaerobic treatment process stability". Journal Water Pollution Control Federation, 51, 718-727.

Kyazze G., Dinsdale R., Guwy A.J., Hawkes F.R., Premier G.C., Hawkes D.L., 2007. "Performance characteristics of a two-stage Dark fermentation system producing hydrogen and methane continuously." Biotechnology and Bioengineering, 97, 759 – 770.

Lauterböck, B., Ortner, M., Haider, R., Fuchs, W., 2012. "Counteracting ammonia inhibition in anaerobic digestion by removal with a hollow fiber membrane contactor". Water Research 46, 4861–4869.

Lee D.Y., Ebie Y., Xu K.Q., Li Y.Y., Inamori Y., 2010. "Continuous H₂ and CH₄ production from high-solid food waste in the two-stage thermophilic fermentation process with the recirculation of digester sludge." Bioresource Technology, 101, S42 - S47.

Levin D.B., Pitt L., Love M., 2004. "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application", International Journal of Hydrogen Energy 29,173 – 185.

Liu X., Yan Z., Yue Z-B., 2011. "Biogas". Comprehensive Biotechnology (Second Edition), Volume 3, Pages 99-114.

MacQueen J.B. 1967. "Some Methods for classification and Analysis of Multivariate Observations, Proceedings of 5-th Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability", Berkeley, University of California Press, 1:281-297

McCarty, P. L. 1964. "Anaerobic waste treatment fundamentals III". Publ. Wks, 95, 91-94.

Metcalfe & Eddy 2006. "Ingegneria della acque reflue. Trattamento e riuso". Mc Graw Hill. ISBN: 9788838661884.

Micolucci F., Gottardo M., Bolzonella D., Pavan P. 2014. "Automatic process control for stable biohythane production in two phase thermophilic anaerobic digestion of food waste" *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 17563 – 17572.

Montgomery, D.C. 2009 *Introduction to statistical quality control*. John Wiley & Sons, Inc.754p.

Müller, T., Walter, B., Wirtz, A., Burkovski, A., 2006. "Ammonium toxicity in bacteria". *Current Microbiology* 52, 400–406

Nakakubo, R., Møller, H.B., Nielsen, A.M., Matsuda, J., 2008. "Ammonia inhibition of methanogenesis and identification of process indicators during anaerobic digestion". *Environmental Engineering Science* 25, 1487–1496

Nayono S.E., Winter J., Gallert c., 2010. "Anaerobic digestion of pressed off leachate from the organic fraction of municipal solid waste". *Waste Management* 30, 1828–1833

Nielsen, H.B., Angelidaki, I., 2008. "Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition". *Bioresource Technology* 99, 7995 – 8001.

Nordberg, Å., Edström, M., 2005. "Co-digestion of energy crops and the source-sorted organic fraction of municipal solid waste". *Water Science and Technology* 52 (1 – 2), 217–222

Oonk, H. and Boom, T. 1995. "Landfill gas formation, recovery and emissions", TNO-report R95-203, TNO. Appeldoorn, The Netherlands.

Pavan P., Battistoni P., Mata-Alvarez J., Cecchi F. 2000. "Performance of thermophilic semidry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability", *Wat. Sci. Tech.*, 40, 64-72.

Pohland, F.G., Ghosh, S., 1971. "Developments in anaerobic stabilization of organic wastes: The two phase concept." *Environmental Letters*, 1, 255 – 266.

Porpatham, E., Ramesh A., Nagalingam B., 2007. "Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine". *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2057 – 2065.

Procházka, J., Dolejš, P., MácA, J., Dohányos, M., 2012. "Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen". *Applied Microbiology and Biotechnology* 93, 439–447.

Rajagopal R., Massé D.I., Singh G., 2013. "A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia". *Bioresource Technology* 143 632–641.

Reith J.H., Wijffels R.H., Barten H., 2003. "Bio-methane & Bio-hydrogen, Status and perspectives of biological methane and hydrogen production". Dutch Biological Hydrogen Foundation.

Rodriguez Iglesias, J., Castrillón Pelaez, L., Marañon Maison, E., Sastre Andres, H., 2000. "Biomethanization of Municipal Solid Waste in a Pilot Plant". *Water Research* 34 (2), 447–454.

Runger, G. C., F. B. Alt, and D. C. Montgomery 1996. "Contributors to a Multivariate Statistical Process Control Signal," *Communications in Statistics—Theory and Methods*, Vol. 25(10), pp. 2203–2213.

Salerno M.B., Park W., Zuo Y., Logan B.E., 2006. "Inhibition of biohydrogen production by ammonia." *Water Research* 40, 1167 – 1172.

Scharff, H., Martha, A., van Rijn, D.M.M., Hensen, A., v.d. Bulk, W.C.M., Flechard, C., Oonk H., Vroon, R., de Visscher, A. and Boeckx, P. 2003. "A comparison of measurement methods to determine landfill methane emissions", report by Afvalzorg Deponie B.V., Haarlem, the Netherlands.

Shapiro, S. S., Wilk M. B. 1965. "An analysis of Variance test for Normality (Complete Samples)" *BioMetrika*, 52, p. 591 – 611.

Spokas, K., Bogner, J., Chanton, J., Morcet, M., Aran, C., Graff, C., Moreau-le-Golvan, Y. and Hebe, I. 2006. "Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems?" *Waste Management*, 26: 516-525.

Todeschini, R. 1997 "Data correlation, number of significant principal components and shape of molecules". The K correlation index. *Anal. Chimica Acta*, 348, p. 419-430.

Todeschini, R. 1998. *Introduzione alla chemiometria*. Naples, EdISES s.r.l. (in Italian).

Song, M., Shin, S.G., Hwang, S., 2010. "Methanogenic population dynamics assessed by real-time quantitative PCR in sludge granule in upflow anaerobic sludge blanket treating swine wastewater". *Bioresource Technology* 101, S23–S28.

Sung, S., Liu, T., 2003. "Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion". *Chemosphere* 53, 43–52.

Ueno Y., Fukui H., Goto M., 2007a. "Operation of a two stage fermentation process producing Hydrogen and methane from organic waste." *Environmental Science and Technology*, 41, 1413 – 1419.

Ueno Y., Tataru M., Fukui H., Makiuchi T., Goto M., Sode K., 2007b. "Production of Hydrogen and methane from organic solid wastes by phase-separation in anaerobic process." *Bioresources Technology* , 98, 1861 – 1865.

Valdez – Vazquez I., Poggi-Varaldo H.M. 2009. "Hydrogen production by fermentative consortia" *Renewable and sustainable energy Reviews* 13, 1000 – 1113.

Van Velsen, A. F. M. 1979. "Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations". *Water Research*, 13, 995-999.

Weiland P. 2010. "Biogas production: current state and perspectives". *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85: 849 – 860.

Zeeman, G., Wiegant, W. M., Koster-Treffers, M. E. and Lettinga, G. 1985. "The influence of the total-ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure". *Agricultural Wastes*, 14, 19-35.