

**UNIVERSITA' DI BOLOGNA
CAMPUS DI RAVENNA
SCUOLA DI SCIENZE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN
EFFETTI E CONTROLLO DELL'INQUINAMENTO
SCIENZE PER L'AMBIENTE**

**Influenza di un co-substrato sulla biodegradabilità
anaerobica (mesofilica) dei fanghi di stazioni di
depurazione delle acque residuali**

**Tesi di Laurea in
dispersione degli inquinanti**

Relatore

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da

Carlo Guerriero

Co-relatrice

Prof.ssa Montserrat Perez Garcia

II sessione

Anno accademico 2013/2014

RINGRAZIAMENTI

È doveroso ringraziare il Dipartimento di Tecnologie Ambientali, dell'Università di Cadice ed in particolare la Pr.ssa Montserrat Perez Garcia, per la sua professionalità e disponibilità.

Tutti i Professori della Facoltà di Scienze Ambientali di Ravenna, che mi hanno permesso di raggiungere questo obiettivo così importante nella mia vita.

Ma principalmente dedico questo traguardo a chi in questi anni ha dovuto sopportare il mio accanimento verso lo studio dell'ambiente e della scienza in generale.

Spero sia d'esempio per i miei figli, che possano trovare il coraggio, la costanza e la forza di realizzarsi, raggiungendo i loro obiettivi serenamente, così come mi è stato permesso a me.

Carlo Guerriero

INDICE

1	INTRODUZIONE	5
1.1	FANGHI DI DEPURAZIONE. GENERAZIONE, PROBLEMATICHE E NORMATIVA	6
1.1.1	Fanghi primari	8
1.1.2	Fanghi secondari	8
1.2	GLICEROLO COME SOTTOPRODOTTO DELLA PRODUZIONE DI BIODIESEL	13
1.3	DIGESTIONE ANAEROBICA	18
1.3.1	Biochimica della degradazione anaerobica	20
1.3.2	Cinetica del processo di degradazione anaerobica	23
1.3.3	Variabili che influenzano la degradazione anaerobica	25
1.3.3.1	Regime di alimentazione	26
1.3.3.2	Contenuto in solidi	26
1.3.3.3	Tempo di ritenzione idraulica e velocità di carica organica	26
1.3.3.4	Temperatura	26
1.3.3.5	Effetti del pH	27
1.3.3.6	Fattore di miscelazione	27
1.3.3.7	Acidi grassi volatili	28
1.3.3.8	Relazione C/N	28
1.3.3.9	Alcalinità	28
1.3.3.10	Inibitori	29
1.3.4	Tipi di biometanizzazione: processi con separazione di fasi	30
1.4	CO-DIGESTIONE DEI RIFIUTI. PROCESSO A FASI SEPARATE	32
1.4.1	Valorizzazione del glicerolo mediante digestione anaerobica	33
2	OBIETTIVI	34
3	MATERIALI E METODI	35
3.1	ALIMENTAZIONE	35
3.2	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	37
3.3	PROCEDURA SPERIMENTALE	38
3.3.1	Ottimizzazione dei THR _s dei reattori acidogenici e metanogenici nel processo di codigestione anaerobica mesofilica dei fanghi di depurazione e glicerolo in fasi separate.	38
3.3.2	Effetto della Velocità di Carica Organica (VCO) applicata al processo.	39
3.4	METODI ANALITICI	41
4	RISULTATI E DISCUSSIONE	43
4.1	OTTIMIZZAZIONE DEI THR_s DEI REATTORI ACIDOGENICI E METANOGENICI NEL PROCESSO DI CODIGESTIONE ANAEROBICA	

MESOFILICA DEI FANGHI DI DEPURAZIONE E GLICEROLO IN FASI SEPARATE.	43
4.1.1 Evoluzione del pH e della conduttività	43
4.1.2 Evoluzione dell'efficacia depurativa. Domanda Chimica di Ossigeno, Carbonio Organico Totale e Solidi Volatili	45
4.1.3 Evoluzione degli Acidi Grassi Volatili.....	48
4.1.4 Evoluzione della generazione di gas e rendimenti	51
4.1.4.1 Rendimenti depurativi.....	54
4.2 EFFETTO DELLA VELOCITÀ DI CARICA ORGANICA (VCO) APPLICATA AL PROCESSO	56
4.2.1 Evoluzione dell'efficienza depurativa.....	56
4.3 Evoluzione degli Acidi Grassi Volatili.	58
4.4 Evoluzione della generazione dei gas e rendimenti.	60
4.4.1.1 Rendimenti depurativi.....	63
5 CONCLUSIONI	64
5.1 OBIETTIVO 1: Ottimizzare i THR dei reattori acidogenici e metanogenici nel processo di co-digestione anaerobica mesofilica dei fanghi di depurazione e glicerolo in fasi separate, per massimizzare la produzione di idrogeno e metano.	64
5.2 OBIETTIVO 2: Studiare l'effetto dell'aumento della velocità di carica organica (VCO) applicata al processo.	65
5.3 PROSPETTIVE FUTURE DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA	66
6 BIBLIOGRAFIA	69

1 INTRODUZIONE

La presente Tesi Magistrale si è elaborata nell'ambito del **Dipartimento di investigazione denominato “Tecnologie Ambientali”** dell'Università di Cadice. Questo gruppo orienta la sua attività di ricerca scientifica nel contesto della Comunità Autonoma dell'Andalusia, definendo due linee principali di investigazione.

Una linea basata sulla “**Qualità Ambientale**” con i seguenti obbiettivi:

- Analisi della qualità delle acque destinate al consumo umano.
- Analisi e caratterizzazione delle acque residuali urbane e industriali.
- Analisi della qualità delle acque e dei sedimenti costieri.
- Valutazione del rischio ambientale di composti xenobiotici: biodegradazione e tossicologia
- Studi di caratterizzazione dei rifiuti

Ed una seconda linea di ricerca, dove ho svolto il lavoro sperimentale, basata sulle “**Tecnologie di Depurazione**” e nello specifico sul trattamento anaerobico dei rifiuti:

- Trattamento delle acque residuali urbane e industriali.
- Disegno e selezione delle tecnologie per il trattamento delle acque residuali.
- Controllo operazioni e funzionamento delle stazioni di trattamento delle acque.
- Rigenerazione e riutilizzo dell'acqua.
- Dissalazione dell'acqua.
- Trattamento dei rifiuti urbani e industriali.
- Analisi e trattamento dei suoli contaminati o degradati.

Per oltre 20 anni, ha studiato la digestione anaerobica dei rifiuti ad alta carica organica in differenti intervalli di temperatura, che hanno portato a numerosi risultati di ricerca come, fanghi di depurazione (De la Rubia, 2003; Garcia, 2009; Riau, 2011), Acque

oleose-lubrificate (Alvarez, 1998; Rodriguez - Cano, 2003), Rifiuti Solidi Urbani, RSU (Delgado, 2003; Fernández - guelfa, 2004; Alvarez, 2005; Forster, 2005; Fernández - Rodríguez, 2006; Montero, 2006; Fernández - guelfa, 2008; Fernandez - Rodriguez, 2010; De Vicente 2008, Riau, 2008; Romero, 2008; Zahedi, 2009), Rifiuti Agroalimentari e reflui zootecnici (Jiménez, 2009; Aboudi, 2009), e altri documenti in fase di ultimazione, come il presente, legati alla degradazione anaerobica dei fanghi di depurazione, con l'obiettivo di potenziare la produzione di biogas.

1.1 FANGHI DI DEPURAZIONE. GENERAZIONE, PROBLEMATICHE E NORMATIVA

I Fanghi utilizzati per le prove effettuate in questa tesi, provengono dalla Stazione di Depurazione delle Acque Residuali Urbane (EDAR, Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales) di Cadice - San Fernando (Figura 1), che gestisce il Servizio Municipale dell'acqua dal 2001.



Figura 1. EDAR Cadice - San Fernando.

È un depuratore biochimico che utilizza il denominato processo di fanghi attivi, dotato di un previo trattamento fisico-chimico come sistema per laminare elevate cariche organiche. Le città di Cadice e San Fernando apportano, secondo l'epoca dell'anno, differenti cariche contaminanti. Durante i mesi invernali, la contaminazione si può considerare come normale, mentre per via delle caratteristiche territoriali, nei restanti

mesi dell'anno gli apporti si vedono incrementati per il forte turismo marittimo. L'impianto è capace di trattare adeguatamente tutte le acque residuali ammesse alla rete di depurazione del suo bacino di utenza, con una portata massima giornaliera entrante di 75 mila m³ d'acqua ed un bacino di utenza di 375 mila abitanti equivalenti (conforme al criterio della Direttiva 91/271/CEE che stima un volume di scarico di 200 litri di refluo per abitante al giorno). L'acqua trattata, salvo quella riutilizzata previo trattamento terziario per la pulizia dello stesso e l'irrigazione delle zone verdi, si verte in mare rigenerata in cinque punti distinti della baia di Cadice senza influire nei diversi ecosistemi esistenti.

Come le acque reflue urbane da cui provengono, anche i fanghi di depurazione contengono, in concentrazione superiore, sostanze inorganiche ed organiche, queste ultime preponderanti e in gran parte biodegradabili. Questa elevata biodegradabilità, ne rende possibile il trattamento di natura biologica.

Nei reflui urbani, i solidi sono contenuti in forma disciolta, come ioni o molecole, o in forma sospesa, come aggregati di maggiore complessità. I solidi sospesi si dividono a loro volta in:

- Sedimentabili: che possono essere rimossi per decantazione. Convenzionalmente è quella frazione di solidi sedimentabili che decantano durante una prova di sedimentazione statica protratta per 2 ore in appositi coni graduati imhoff.
- Non sedimentabili: comprendono le sostanze colloidali, che per natura non sedimentano, e la frazione di materiali più grossolani che invece sedimentano in tempi discretamente lunghi e che pertanto non si separano dal liquame grezzo durante la prova statica.
-

Ciascuna delle classi summenzionate può essere ulteriormente suddivisa in:

- solidi non volatili (o residuo fisso): rappresenta il residuo che si ottiene dopo l'incenerimento in forno a muffola alla temperatura di 600 °C
- solidi volatili: è l'aliquota dei solidi che a 600 °C si gassificano e pertanto non rimangono come cenere.

Tale suddivisione viene convenzionalmente assunta come equivalente a quella tra solidi organici ed inorganici poiché già a temperatura di 550 °C la frazione organica viene ossidata e gassificata mentre quella inorganica rimane come residuo fisso.

I fanghi prodotti dagli impianti di depurazione si distinguono in:

- Fanghi primari.
- Fanghi secondari o biologici.

1.1.1 Fanghi primari

I fanghi primari rappresentano quella parte di solidi sospesi sedimentabili che riesce a separarsi dalle acque reflue grezze nei decantatori primari (se presenti) e che pertanto per sedimentare non necessitano di alcuna trasformazione di natura biologica.

La quantità di solidi sospesi sedimentabili che costituisce i fanghi primari è inferiore a quella contenuta mediamente nei reflui urbani poiché i sedimentatori primari non raggiungono mai un rendimento pari al 100%, infatti una certa quantità di materie solide ha un movimento verso il fondo molto lento tale che il suo deposito non si può ottenere nel tempo che ordinariamente si assegna per la sedimentazione. I fanghi primari sono praticamente costituiti da una miscela di:

- Composti organici facilmente degradabili quali cellulosa, zuccheri, lipidi e proteine.
- Sostanze inorganiche inerti come sabbia, ossidi metallici, carbonati.
- Sostanze organiche non facilmente biodegradabili come fibre, semi e gomma.

1.1.2 Fanghi secondari

I fanghi secondari sono costituiti dalle sostanze sedimentate nei decantatori secondari dopo che il liquame è stato sottoposto al ciclo biologico del processo depurativo.

Le sostanze organiche presenti nei reflui costituiscono la fonte di nutrimento per microrganismi (principalmente colonie miste di batteri saprofiti) che crescendo e riproducendosi vanno a formare fanghi sedimentabili. Tali fanghi sono costituiti

principalmente da biomassa batterica (colonie batteriche) e in percentuale minoritaria da sostanze inorganiche (sali). I fanghi secondari contengono:

- La frazione dei solidi sospesi sedimentabili (SSS) che è sfuggita alla sedimentazione primaria (i decantatori primari non hanno mai un rendimento del 100%).
- I solidi prodotti direttamente nel reattore biologico costituiti da:
 - I solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) e non biodegradabili (non volatili): cioè quelle sostanze che non vengono attaccate dai batteri ma rimangono comunque incorporate nella biomassa.
 - I solidi sospesi non sedimentabili (SSNS) biodegradabili (volatili): cioè quelle sostanze che vengono attaccate dai batteri e da questi trasformate in biomassa sedimentabile.
 - I solidi disciolti (SDB) biodegradabili: cioè quelle sostanze disciolte che vengono attaccate dai batteri e da questi trasformate in biomassa sedimentabile.

I Fanghi consistono in una miscela di acqua e solidi separati dalle acque residuali, come risultato dei trattamenti descritti. Si caratterizzano per essere un residuo estremamente liquido (oltre il 95% di acqua). La sua composizione è variabile e dipende dalla carica di contaminante dell'acqua residuale iniziale e dalle caratteristiche tecniche di depurazione. I trattamenti concentrano i contaminanti presenti nell'acqua, pertanto, i fanghi contengono una ampia diversità di materia sospesa o disciolta. Una parte di questa con valore agronomico (materia organica, azoto, fosforo, potassio, in minori quantità calcio e magnesio e altri micronutrienti essenziali per le piante) e un'altra con potenziale contaminante come metalli pesanti, tra i quali cadmio, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo e zinco, i patogeni e i contaminanti organici.

La depurazione delle acque residuali urbane, genera una problematica relativa alla gestione e trattamento dei fanghi derivati da tali processi. Le stazioni di depurazione delle acque residuali, sono produttori di fanghi e come tali produttori di rifiuti devono assicurare la loro corretta gestione, conforme a quello stabilito dalla Legge 22/2011, del 28 luglio, sui Rifiuti e Suoli Contaminati. L'orientazione della gestione deve realizzarsi rispettando i principi di protezione ambientale e della salute umana, applicando la

gerarchia nelle opzioni di gestione, dando priorità alla prevenzione sul riciclato, altri tipi di valorizzazione inclusa energetica e lasciando all'ultimo posto il deposito in discarica. Ad oggi l'orientazione relativa alla gestione è prevista nel Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti (PNIR). La prevenzione si riferisce alla minimizzazione delle quantità generate, alla diminuzione della contaminazione presente nello stesso e alla riduzione degli impatti negativi ambientali.

Una volta trattati, i fanghi possono essere sottoposti ad ulteriori operazioni di trattamento finale che assicurano un'applicazione adeguata come fertilizzante e ammendante organico. Possono essere destinati in suoli agricoli in conformità al Real Decreto 1310/1990, del 29 di ottobre, con il quale si regola l'utilizzazione dei fanghi di depurazione nel settore agrario, inceneriti in stazioni di incenerimento di rifiuti o co-generazione, oppure depositati in discarica sempre che si rispettino gli obblighi stabiliti nel Real Decreto 1481/2011, del 27 dicembre.

Il PNIR (2008-2015), riconosce la mancanza di linee guida comuni nella pianificazione e gestione dei fanghi nelle diverse regioni, che si traduce in una mancanza di efficienza amministrativa e ambientale per l'approccio delle problematiche in forma congiunta.

Pertanto, stabilisce una serie di obiettivi qualitativi volti a migliorare i sistemi di informazione, chiarire le responsabilità, migliorare il coordinamento tra le autorità e selezionare il trattamento più appropriato in ogni caso, evitando il trasporto a lunga distanza e l'applicazione di politiche di gestione dei rifiuti a quelle dei fanghi. In definitiva, garantire la corretta gestione di tutti i fanghi di depurazione, dalla sua origine fino alla destinazione finale, tutelando l'ambiente ed in particolare il suolo. Essa stabilisce inoltre una serie di obiettivi quantitativi (Tabella 1).

La direttiva 91/271/CEE esige che a partire dal 2005, tutte le aree urbane dell'Unione Europea siano dotate di adeguati sistemi di raccolta, così come di impianti di depurazione delle acque reflue. Questo inquadramento giuridico ha scaturito un costante aumento della produzione di fanghi di depurazione.

La generazione di fanghi in eccesso è il problema principale per gli impianti di depurazione delle acque reflue (EDARs, Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales), dove tra lo 0,5 e il 2% delle acque da depurare si trasforma in fango che è necessario trattare e gestire. La produzione di fanghi è cresciuta rapidamente a causa

dell'incremento del numero di impianti di depurazione, dovuta alle esigenze europee igienico-sanitarie che come abbiamo visto, spingono per aumentare il livello di trattamento delle acque.

Poiché questi fanghi vengono generati continuamente, è necessario estrarli e gestirli regolarmente. Dati forniti da società di gestione dei fanghi e dai gestori di impianti di trattamento delle acque reflue nelle loro comunicazioni al registro statale delle emissioni e fonti contaminanti PRTR (Pollutant Release and Transfer Register), DPR n.157 dell'11 luglio 2011, indicano una produzione annua di tali rifiuti di circa 320 mila tonnellate.

Ad oggi il destino dato ai fanghi di depurazione in Andalusia è il seguente:

- Compostaggio: un totale compostato in Andalusia di circa 160.000 t/a di biosolidi.
- Applicazione diretta: come indica il Real Decreto 1310/1990, del 29 ottobre, dove si regola l'utilizzazione dei fanghi di depurazione nel settore agrario, è consentito applicare fanghi di depurazione nei campi, a condizione che siano soddisfatte le prescrizioni del presente Decreto.
- Discarica controllata: non è frequente il deposito dei fanghi di depurazione in discariche di rifiuti urbani. Attualmente, solo i biosolidi prodotti nei piccoli comuni sono destinati alla discarica.

Ad oggi, si stima una gestione di circa 156.000 t/anno di fanghi di depurazione per applicazione diretta.

A partire dal II Piano Nazionale di Depurazione dei Fanghi (II PNLD) e dai dati dalla quantità di fanghi del Registro Nazionale, si osserva un aumento del 22% dal 2003 al 2012. Tenendo in conto che il processo di depurazione dei fanghi, dal trattamento fino alla loro destinazione finale, rappresenta oltre il 50% dai costi operativi dell'EDARs. Urge la necessità di conseguire un valore aggiunto dei residui, considerando sia la valorizzazione agricola che il recupero di energia. Il seguente grafico (Figura 2) mostra la tendenza al rialzo osservata nella generazione annuale dei fanghi di depurazione, in migliaia di tonnellate di sostanza secca / anno nel periodo tra il 2003 e il 2012.



Figura 2. Produzione di impianti di trattamento fanghi in Spagna
Fonte: Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti (2008-2015).

La produzione di fanghi in Spagna è cresciuta costantemente negli ultimi anni, raggiungendo nel 2007 la cifra di 1.169 mila tonnellate di materia secca e successivamente stabilizzandosi intorno a circa 1.100 mila. L'aumento della produzione di fanghi dal trattamento delle acque reflue domestiche e / o urbano sta generando seri problemi relazionati allo stoccaggio, il trattamento e lo smaltimento.

Il Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti PNIR, del 22 dicembre 2008-2015, che dedica il capitolo 13 al trattamento delle acque reflue urbane, fissa obiettivi qualitativi e quantitativi per il 2015 in relazione al destino dei fanghi (Tabella 1).

Tabella 1 Obiettivi quantitativi per la destinazione dei fanghi.

DESTINAZIONE FINALE DEI FANGHI	Obbiettivi 2015	Obbiettivi 2007
Applicazione in suoli agricoli	67%	66,7%
Valorizzazione in altri terreni o altra valorizzazione	18%	-%
Incenerimento con recupero di energia	3%	3,3%
Messa in discarica	12%	15,7%
Altri usi	- %	14,3%

Fonte: Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti (2008-2015).

Come si può vedere, il recupero dei fanghi di depurazione in altri terreni o altri tipi di recupero, tra cui la DIGESTIONE ANAEROBICA, dovrebbe raggiungere il 18% del totale della destinazione finale dei fanghi nel 2015. Quindi, il recupero dei fanghi delle acque reflue è un grande obiettivo tecnico-scientifico su cui puntare per rendere possibile il concetto di sviluppo sostenibile. La valorizzazione energetica e agronomica pertanto permette focalizzare questo problema su diversi approcci e possibili soluzioni.

1.2 GLICEROLO COME SOTTOPRODOTTO DELLA PRODUZIONE DI BIODIESEL

Il glicerolo si ottiene nella generazione di biodiesel mediante reazioni di transesterificazione. La Direttiva Europea definisce il biodiesel come "etere metilico prodotto a partire da oli vegetali o animali, analogo al gasolio, per essere usato come biocarburante."

Si ricava olio vegetale da semi di colza o di girasole tramite preparazione dei semi, estraendolo in un primo momento mediante pressione e in seguito chimicamente, ottenendo un primo prodotto grezzo con un massimo di 1% di olio vegetale, utilizzato per la produzione di mangimi composti. L'olio vegetale a questo punto è sottoposto al processo di esterificazione con l'aggiunta di metanolo e un catalizzatore adatto, per produrre biodiesel e un secondo sottoprodotto costituito da glicerolo. Il glicerolo è

generato in grandi quantità, dell'ordine di 10 kg per 100 kg di etere metilico, che rappresentano il 10% del biodiesel prodotto (Yazdani, 2007).

Il glicerolo non può essere utilizzato direttamente come combustibile perché ad alte temperature polimerizza e si ossida ad acroleina, che è un composto altamente tossico. Tuttavia, chimicamente è molto attraente come composto di partenza per ottenere altri prodotti ad elevato valore aggiunto, a causa dei tre gruppi funzionali che possiede, come si può bene osservare nella figura seguente (HOCH₂ CHOH-CH₂ OH).

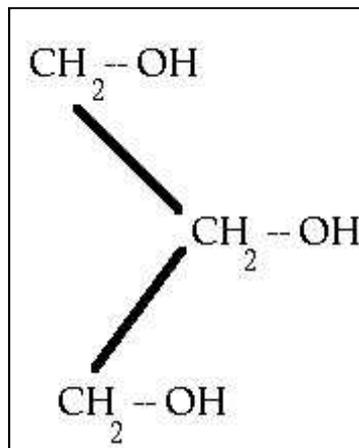


Figura 3. Molecola di Glicerolo

I processi di utilizzo del glicerolo e i prodotti da essi ottenuti, hanno un alto valore aggiunto come ad esempio: fibre sintetiche, cosmetici, tensioattivi, lubrificanti, prodotti di alimentazione, gas di sintesi, polimeri, energia e pitture.

Il prezzo di questo rifiuto è diminuito significativamente negli ultimi anni a causa di un aumento del consumo di biodiesel e di conseguenza, del rifiuto stesso. Negli ultimi dieci anni la produzione di biodiesel è cresciuta fortemente, le Direttive dell'Unione Europea nel 2009, stimarono una produzione di 8.964.000 m³, il 54% della produzione mondiale, e determinarono che nel 2020 l'uso di biodiesel arrivi a raggiungere il 20% dei combustibili utilizzati.

La Spagna è il quarto paese produttore di biodiesel dell'Unione Europea con 568.000 m³

annuali. La Direttiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009, relativa alla promozione dell'uso di energia derivata da fonti rinnovabili, fissa come obiettivo generale al 2020 il raggiungimento di una quota del 20% di energia

proveniente da fonti rinnovabili nel consumo finale lordo di energia dell'Unione Europea (UE) e una quota del 10% da fonti rinnovabili nel consumo di energia nel settore dei trasporti in ogni stato membro. In Spagna l'obiettivo si traduce in un consumo finale di energia rinnovabile nel trasporto di 3.500 ktep (PANER, 2010).

Per regione, l'Andalusia si trova al primo posto nella produzione di biodiesel con nove impianti installati la cui produzione raggiunge il 20% del totale nazionale (783 ktep/anno) con previsione di aumentare la generazione di 496 ktep/anno, in maniera che possano compiersi gli obiettivi fissati nel Real Decreto 459/2011 del 1 aprile, con il quale si approva il Regolamento di promozione delle energie rinnovabili, risparmio e efficienza energetica in Andalusia.

Vale la pena segnalare che solamente la produzione della Germania di 8 milioni di tonnellate di biodiesel, genera 800.000 tonnellate di glicerolo, più che il totale del consumo mondiale, stimato in 500.000 tonnellate. La saturazione del mercato del glicerolo con la conseguente riduzione del suo prezzo influenza negativamente la redditività nel settore del biodiesel e nell'industria oleochimica (Yazdani, 2007). Inoltre bisogna considerare che l'applicazione del glicerolo nell'industria farmaceutica, alimentare e dei cosmetici richiede raffinare il prodotto a alti livelli di purezza, il quale comporta un costo elevato per i piccoli/medi produttori di biodiesel (Pachauri, 2006). Per questo, si devono incontrare nuove applicazioni al prodotto finale o meglio trovare soluzioni dove questa possa essere utilizzata come materia prima chimica.

Da qui si evolvono nuove applicazioni per rivalorizzare questo sottoprodotto. Negli ultimi anni, si sono testati processi alternativi per questa sostanza con la finalità di migliorare la redditività dell'industria del biodiesel, così che si sono studiati differenti procedimenti di valorizzazione come: combustione, compostaggio, alimentazione animale, conversione termica e nel nostro caso co-digestione biologica.

Tra le varie opzioni menzionate, la digestione anaerobica con glicerolo ha diversi vantaggi (Yang, 2008; Siles, 2009) e la sua utilizzazione come co-substrato per incrementare la produzione di biogas nei processi anaerobici è una delle possibili strategie di rivalorizzazione (Santibáñez, 2011; Fountoulakis, 2009).

Studi condotti da Josè A. Siles dell'Università di Cordoba (2009) con glicerolo ottenuto dagli impianti BIDA SA (Biodiesel Andalusia, Fuentes de Andalucía, Sevilla) di

produzione di biodiesel, con una domanda chimica di ossigeno (COD) di 1010 g / kg, hanno dimostrato che questo composto presenta una biodegradabilità del 100% ed un coefficiente di produzione di metano di $0.306 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{kg}$ di glicerolo acidificato.

Per eliminare le impurezze della corrente di glicerolo industriale (metanolo, sali e acidi grassi) il substrato è stato pretrattato mediante acidificazione con fosforico e centrifugazione. Questi autori osservarono una forte inibizione all'aumentare della carica organica e cominciarono a valutare la possibilità di operare a cariche organiche più alte mediante la co-digestione della glicerina e altri residui solidi organici o acque reflue.

La maggior parte degli studi di co-digestione anaerobica con addizione di glicerolo si sono realizzati con rifiuti organici di origine agricola o di allevamento e i risultati mostrano un aumento della produzione di biogas. Secondo studi di Mackay e Rowlands, si considera che è possibile lavorare a concentrazioni alte di glicerolo sempre che l'incremento sia in forma graduale permettendo ai microrganismi di acclimatarsi. L'inibizione del processo anaerobico per sovraccarico di materia organica dovuta al glicerolo è studiata da Rétfalvi (2011), in un intervallo da 3,0 a 10,5 gCOD/l*d. Questo autore mostra che gli effetti dell'inibizione per sovraccarica sono minori e la recupero del reattore è più rapida quando il glicerolo è con-digerito con altri co-substrati.

La produzione di biogas decresce con la diminuzione della purezza del glicerolo (Ma, 2008). Il metabolismo dei microrganismi anaerobici può essere influenzato negativamente per il contenuto salino del glicerolo, sali di sodio e potassio, procedenti dai catalizzatori usati nella produzione di biodiesel. Concentrazioni di sodio superiori a 10g/L sono inibitorie per la metanogenesi (Lefebvre, 2006), anche se gli studi di Soto (1991) e Omil (1996) mostrano strategie di adattamento di questi microrganismi agli effluenti salini e la possibilità di depurarli anaerobicamente. Attualmente esistono in Europa (ubicati in Germania e Danimarca), impianti industriali di trattamento dei rifiuti da allevamento che aggiungono glicerolo al processo. Gli apporti di glicerolo si realizzano in piccole quantità, per aumentare la relazione Carbonio/Azoto evitando una ulteriore possibile inibizione da ammonio. In alcuni casi si sono osservati incrementi nella produzione di biogas del 20%. Oltre agli studi concentrati nei processi anaerobici di rifiuti agricoli o di allevamento, si è utilizzato il glicerolo procedente dalla

produzione di biodiesel anche per migliorare la digestione del materiale organico proveniente dalla raccolta differenziata, FORSU (Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano). La composizione della FORSU è variabile, così che non sempre si mantiene il rapporto C/N ottimale per il processo di trattamento (25/35), soprattutto quando ha un alto contenuto di resti vegetali (Fountoulakis, 2009).

In questo senso, la **co-digestione dei fanghi di depurazione-glicerolo** può essere una tecnica di trattamento alternativo, economicamente valido, per il recupero di entrambi i residui. Pertanto, negli obiettivi del “II Piano Nazionale dei Fanghi di Depurazione” e del “Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti”, si contempla una valorizzazione energetica di un 15% dei fanghi di depurazione attraverso digestione anaerobica. Uno dei grandi vantaggi di questa digestione è dovuto al consumo di materia organica e quindi alla diminuzione della quantità di fanghi da valorizzare. Una efficiente gestione della digestione anaerobica con conversione in biogas del 54% delle sostanze volatili, diminuisce la quantità dei fanghi disidratati dal 30 al 40%, con conseguenti vantaggi nella gestione di un residuo sempre più compromesso. La digestione anaerobica oltre che stabilizzare i fanghi per il successivo recupero in agricoltura, genera biogas ricco di metano (circa 50-60%), che può essere utilizzato come combustibile. Se il 45% della sostanza organica viene digerito, possiamo parlare di rendimenti medi da 800 a 1000 m³ di biogas/tonnellata volatile digerita, che può essere valorizzata attraverso la sua combustione in motori per ottenere:

- Energia elettrica (monogeneratori) usata per le funzioni dello stesso impianto di trattamento e per l’exportazione alla rete pubblica.
- Energia meccanica (turbocompressori) per il convoglio dell’aria necessaria ai reattori dei processi biologici di depurazione (fanghi attivati).
- Energia termica dalla refrigerazione dei motori e dei gas di scarico per la somministrazione di calore ai digestori ed altre applicazioni (riscaldamento).

Quantitativamente l’energia generata come combustibile (Shizas e Bagley, 2004), può produrre fino a 5,7 kwh per kg di materia organica degradata (De la Rubia, 2010). Ciò consente di ottenere un elevato grado di autosufficienza energetica dell’impianto di depurazione, si può assumere un 60% insieme alla possibilità di essere registrati come società di cogenerazione, ottenendo un elevato grado di indipendenza economica

energetica, che permette di usare l'energia prodotta, al di fuori dell'esercizio del trattamento delle acque reflue, per esempio in riscaldamento e combustibile domestico o in automozione. In Spagna l'impiego di biogas, ottenuto per circa il 90% da discariche e impianti di trattamento delle acque reflue, è principalmente utilizzato per la produzione di energia elettrica. Pertanto, il glicerolo è un'alternativa interessante per l'utilizzazione e valorizzazione attraverso la sua co-digestione con altri rifiuti (Figura 4), in quanto è una sostanza facilmente biodegradabile con un pH adatto ai processi anaerobici. In effetti, esistono un grande numero di microrganismi che utilizzano glicerolo come fonte di carbonio in condizioni anaerobiche.

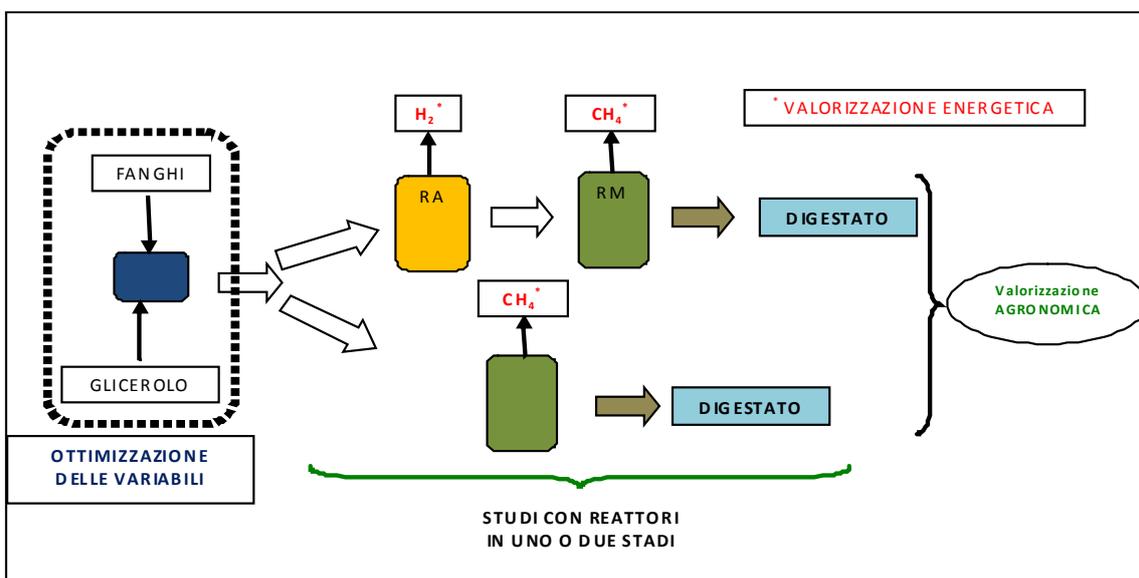


Figura 4. Valorizzazione integrale dei fanghi di depurazione e glicerolo

1.3 DIGESTIONE ANAEROBICA

La digestione anaerobica si propone come un attraente e sostenibile alternativa per la necessità di ridurre il volume dei fanghi di depurazione delle acque, ottenendo metano e idrogeno come fonti energetiche e anche un residuo digerito stabilizzato utilizzabile come fertilizzante. È una delle opzioni più diffuse ed è considerata tra le principali tecnologie consolidate nel trattamento di rifiuti di natura organica, in quanto raggiunge un'elevata rimozione di materiale organico. I sottoprodotti di impianti anaerobici sono tre: il biogas, i fanghi anaerobici (stabilizzati) e l'acqua trattata. Con l'uso dei sottoprodotti si può coprire parzialmente o totalmente gli oneri operativi dell'impianto ed in alcuni casi particolari, ammortizzare i costi d'investimento nel giro di pochi anni.

Il metano (CH₄), principale componente del biogas, è quello che conferisce le caratteristiche combustibili al gas. Il valore energetico del biogas per tanto sarà determinato per la concentrazione di metano intorno ai 25 MJ/m³, comparato con i 35 MJ/m³ del gas naturale (Werner et al. 1989).

Il processo di digestione anaerobica ha importanti vantaggi associati, come la possibilità di applicazioni a frazioni organiche di diversa provenienza e la riduzione di emissioni di gas serra (El-Fadel and Massoud, 2001).

Si basa sulla ossidazione biologica della sostanza organica contenuta in un rifiuto grazie alla attuazione di microrganismi specifici in assenza di ossigeno molecolare. Come risultato di questo processo, il materiale organico si trasforma in prodotti finali stabili e inerti, allo stesso tempo viene generato biogas adoperabile ad elevato valore economico.

Altri **vantaggi** associati alla digestione anaerobica sono:

- Eliminazione degli acidi grassi volatili e altri composti facilmente biodegradabili, che ne diminuiscono per tanto la fitotossicità, anche se a volte è necessario trattare il digerito con un processo di compostaggio a posteriori per assicurare la completa eliminazione degli AGV e l'utilizzo a fini agronomici.
- Alti livelli di eliminazione dei solidi totali e volatili.
- Omogeneizzazione nella distribuzione delle particelle, il quale favorisce il disegno e le applicazioni dei processi posteriori di essiccamento.
- Sostanziale distruzione di organismi patogeni (Escherichia coli, Steptococco, Salmonella, Coliformi).
- La materia organica è trasformata in gas metano, che possiede un alto potere energetico, e per tanto può essere utilizzato nello stesso impianto di produzione di biogas come combustibile o nella generazione di energia. Inoltre non è necessario somministrare ossigeno a differenza di altri processi aerobici.
- Permette il trattamento di miscele con altri rifiuti per ottimizzare la produzione di energia.

Come **inconvenienti** del processo di digestione anaerobica possiamo citare i seguenti:

- Maggiore richiesta energetica in comparazione con altri processi aerobici. Sebbene, l'eccesso di calore generato in determinate attività riduce la quantità di

energia richiesta per il processo e in generale, la quantità di biogas prodotta permette di ottenere energia più che sufficiente per il riscaldamento dei reattori mesofilici e/o termofilici, specialmente in zone con clima temperato.

- È un processo più lento che l'aerobico.
- Alta sensibilità a composti tossici, temperatura, pH, velocità e cambi di carica organica.
- Lunghi periodi di attivazione e stabilizzazione del processo
- Possono presentare odori sgradevoli per H₂S o acidi grassi.
- Alti costi di inversione rispetto ai processi tradizionali di compostaggio.

1.3.1 Biochimica della degradazione anaerobica

La digestione anaerobica è una fermentazione microbica in assenza di ossigeno che dà luogo alla generazione di biogas e una sospensione solido-liquida o “digerito” contenente i componenti difficili da degradare e i minerali inizialmente presenti nella biomassa. Tradizionalmente la degradazione anaerobica è stata considerata come un processo a due stadi, accettando l'esistenza di due grandi gruppi batterici: batteri formatori di acidi o acidogenici e batteri formatori di metano o metanogenici (McCarty, 1981). Tuttavia, una descrizione più dettagliata del processo permette di considerare fino a quattro fasi successive (Barlaz, 1998). (Figura 5).

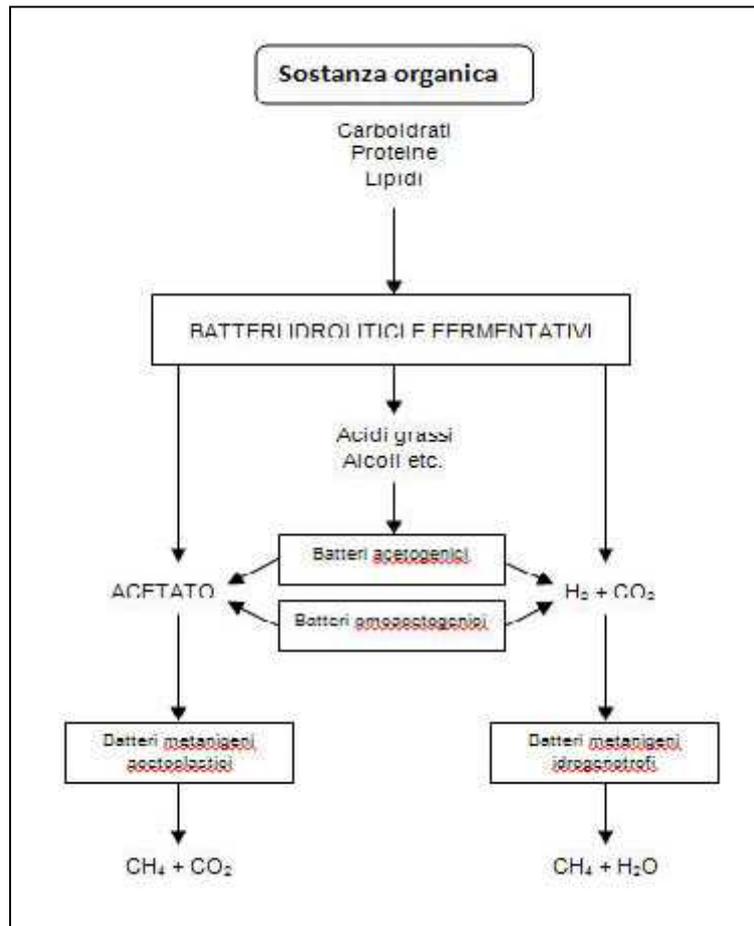


Figura 5. Fasi della degradazione anaerobica (Barlaz, 1998).

L'attività batterica dei principali gruppi di microrganismi coinvolti nella degradazione della materia organica è quindi di solito classificata in quattro fasi distinte e sequenziali:

- **Fase idrolitica:** rottura enzimatica di particelle organiche macromolecolari formate da carboidrati, proteine e grassi fino a sub unità di piccole dimensioni che possono essere facilmente trasportate all'interno della cellula e utilizzate metabolicamente, cioè monomeri di zuccheri, amminoacidi e acidi grassi rispettivamente. Avviene grazie a esoenzimi escreti dai microrganismi acidogenici, responsabili della successiva fase del processo.
- **Fase acidogenica:** implica la fermentazione delle piccole sub unità prodotte nell'idrolisi attraverso una serie di reazioni successive, generandosi una gran varietà di composti organici semplici. I prodotti finali di questa fase sono, principalmente acidi grassi volatili (a catena corta), diossido di carbonio e idrogeno, così come piccole quantità di acido lattico e etanolo. Questi processi costituiscono la base energetica delle popolazioni metanogeniche.

- **Fase acetogenica:** i componenti più ridotti della fermentazione acidogenica sono ossidati, sotto condizioni anaerobiche, ad acido acetico, diossido di carbonio e idrogeno, che servono come substrato ai batteri metanogenici. Questa conversione è possibile solo se la pressione parziale dell'idrogeno si mantiene a valori bassi. I microrganismi che sviluppano questa ossidazione sono batteri denominati "acetogenici" o "organismi protone-riduttori obbligati" (McCarty, 1981).
- **Fase metanogenica:** fase finale del trattamento anaerobico, che implica due tipi di reazioni: quelle in cui il
- diossido di carbonio e l'idrogeno si combinano per produrre metano e acqua, e quella che converte l'acetato (CH₃COOH) in metano e diossido di carbonio. I microrganismi responsabili del primo stadio, sono spesso denominati "utilizzatori di idrogeno", mentre quelli responsabili della seconda trasformazione si denominano "acetoclastici".

L'intero processo produce ciò che è noto come sintrofismo. La sintrofia, è una forma di simbiosi tra due microrganismi con metabolismo differente che permettono la degradazione di vari substrati. Questo tipo di relazione interspecifica fu scoperta nei processi metanogenici ed è caratteristica di questi (Stam e Plugge, 2009). Pertanto, i prodotti del metabolismo di ognuno dei gruppi metabolici indicati sono utilizzati per i seguenti microrganismi fino ad arrivare al prodotto finale (metano). Questo fa sì che esista una stretta cooperazione metabolica tra i diversi membri delle popolazioni microbiche nei digestori anaerobici.

L'attività coordinata e interdipendente delle varie fasi, aggiunge stabilità al processo in modo che i prodotti finali di uno stadio siano consumati nel successivo. Tuttavia, le popolazioni di batteri acetogenici e metanogeni acetoclastici sono meno tolleranti degli altri alle modificazioni delle variabili di stato del sistema e hanno anche velocità specifiche di crescita più lenta. Inoltre nella fase acetogenica, il metabolismo dei batteri omoacetogenici genera acetato a partire da diossido di carbonio e idrogeno, come mostra la seguente equazione (Lovley e Klug, 1983):



Anche se quest'ultima via si conosce da anni ormai, solo è contemplata da alcuni autori (Chynoweth et al., 1987; Maestroyuan, 1987; Schink, 1997; Siriwongrungson et al., 2007) che hanno postulato l'esistenza di questo gruppo di batteri omoacetogenici.

Durante il periodo iniziale, l'idrolisi e acidogenesi si verificano più rapidamente e più estesamente che le altre fasi causando l'accumulo in ambiente di coltivazione dei prodotti risultanti dal loro metabolismo (acidi grassi, biossido di carbonio e idrogeno), ciò provoca una diminuzione del pH che agisce come un inibitore della crescita degli altri gruppi di microrganismi coinvolti nelle fasi seguenti. Quindi, se la destabilizzazione non viene evitata, si genera un "circolo vizioso" che conduce alla paralisi del processo (Hobson, 1976).

1.3.2 Cinetica del processo di degradazione anaerobica

Nel presente paragrafo si realizza una revisione dei concetti basici relazionati con i processi biologici di degradazione, a partire dai quali si stabiliscono modelli capaci di prevedere e simulare il comportamento di questo tipo di sistema.

La cinetica globale di un processo fermentativo comprende sia le fasi di trasporto fisico che gli stadi di reazione. In questi casi, se i processi individuali che interessano la velocità complessiva trascorrono per vie indipendenti e parallele, la velocità globale sarà la somma delle differenti velocità individuali. Tuttavia, se il processo globale richiede che i differenti stadi individuali si effettuino successivamente (In serie), la velocità complessiva del processo verrà data dalla corrispondente a quella che trascorre a minor velocità.

Considerando le caratteristiche specifiche del processo di degradazione anaerobico si deduce che:

1. La degradazione anaerobica della materia organica è un processo eterogeneo e per tanto, l'equazione cinetica globale deve considerare la velocità intrinseca di reazione come la velocità di trasferimento di materia tra le fasi reagenti.
2. Dal punto di vista generale, la degradazione anaerobica si può considerare come un insieme di reazioni in serie e parallele. Lo schema rappresentativo della reazione biochimica specifica che danno luogo alla trasformazione desiderata comprende le attività di vari gruppi di microrganismi. Le reazioni possono

visualizzarsi tanto dal punto di vista dell'utilizzazione del substrato come della produzione di metano.

Dal punto di vista cinetico, la modellizzazione dei processi microbici presenta vari ostacoli. Anche se la responsabile principale delle trasformazioni che subisce il substrato assimilato dai microrganismi è data dagli enzimi cellulari, la cinetica enzimatica non è direttamente applicabile al lavoro con i microrganismi.

Le principali differenze meccaniche tra processi enzimatici e biologici sono:

- Le reazioni enzimatiche possono avvenire in una sola fase, mentre che nella cinetica microbica bisogna considerare i fenomeni di trasporto legati alla trasferimento di materia.
- Gli enzimi sono immutabili nella loro specificità per il substrato, mentre i microrganismi si adattano alle condizioni in ambiente.
- Gli enzimi non si riproducono e inoltre si disattivano con il tempo, mentre i microrganismi aumentano la popolazione costantemente.

Da questa prospettiva, si può considerare un organismo come un “pool” di enzimi che realizzano una attività interrelazionata con il fine di ottenere la materia e la energia per la sua sopravvivenza.

A differenza delle reazioni chimiche, i processi biologici non possono quantificarsi in funzione di coefficienti stechiometrici immutabili per una condizione determinata. Al loro posto si utilizzano fattori di rendimento o percentuali di efficienza (Aiba, 1973). Questi fattori fanno riferimento alla proporzione macroscopica che relaziona il consumo e/o produzione di determinate specie in un processo biologico.

Dal punto di vista della crescita microbica, il processo di sviluppo di una popolazione microbiologica in un sistema chiuso attraversa le seguenti fasi o stadi (Figura 6):

- Fase di latenza: è il periodo che ci mette il microrganismo ad adattarsi all'ambiente.
- Fase crescita esponenziale: è quella fase dove il microrganismo si moltiplica velocemente, sfruttando al massimo le risorse dell'ambiente.

- Fase stazionaria: è quella fase dove metà dei microrganismi cresce e si duplica, invece l'altra metà muore. Di conseguenza il numero totale dei microrganismi rimane costante.
- Fase di declino: è quella fase dove il numero di microrganismi scarseggia, di conseguenza il numero di cellule che muoiono è maggiore rispetto al numero di quelle che riescono a duplicarsi

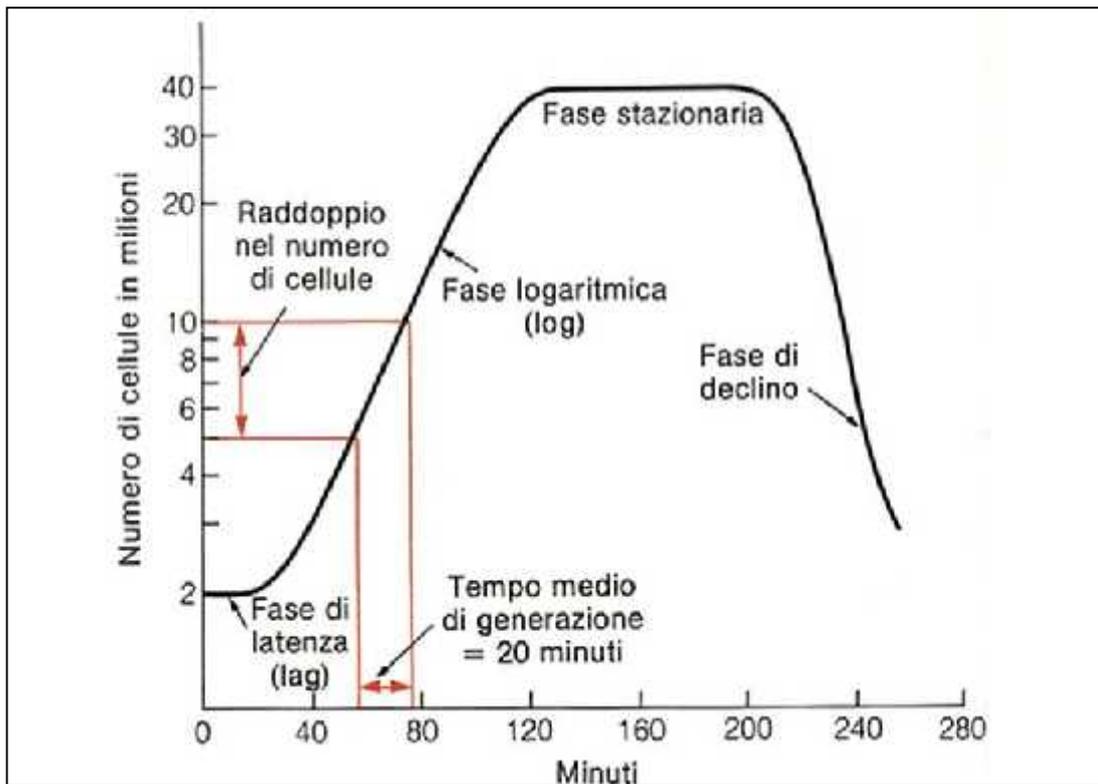


Figura 6. Fasi di sviluppo microbico

1.3.3 Variabili che influenzano la degradazione anaerobica

Essendo la digestione anaerobica un processo biochimico completo, è necessario mantenere le condizioni ottime che permettano la realizzazione tanto delle reazioni chimiche dentro della matrice liquida del reattore, come le reazioni biochimiche intracellulari che danno vita a i microrganismi in gioco. I principali fattori di operazione da tenere in conto nei processi di digestione anaerobica sono: il regime di alimentazione, contenuto in solidi della frazione organica, il tempo di ritenzione idraulica, la temperatura, il pH, fattori di miscelazione, contenuto in acidi grassi volatili, alcalinità e inibitori.

1.3.3.1 Regime di alimentazione

Secondo il regime di alimentazione, i processi di digestione anaerobica si classificano in continuo, discontinuo e semicontinuo (come nel nostro caso). Nel primo caso, la frazione organica si aggiunge in forma continuata e costante nel reattore. I sistemi in discontinuo implicano una unica addizione all'inizio del processo e lo scaricamento finale del materiale digerito al trascorrere del tempo di operazione stabilito. I processi semicontinui consistono nell'introdurre la materia organica nel reattore periodicamente (Nopharatana et al., 1998) e quanto maggiore sia la frequenza di alimentazione, più si assomiglierà ad un regime continuo.

1.3.3.2 Contenuto in solidi

I processi di digestione anaerobica si dividono in processi a basso contenuto in solidi e alto contenuto in solidi. I processi a basso contenuto in solidi implicano una percentuale di materia solida dentro del reattore compresa tra 4 e 10%. Mentre quelli ad alto contenuto comportano una percentuale di solidi superiore al 15% (De Baere, 2000).

1.3.3.3 Tempo di ritenzione idraulica e velocità di carica organica

Il tempo idraulico di ritenzione (THR) è il tempo che si mantiene la materia organica dentro del digestore, varia con i parametri del processo, tali come temperatura e composizione dei rifiuti. Quando la Velocità di Carica Organica (VCO) è molto bassa, i microrganismi la utilizzano basicamente per il mantenimento della popolazione esistente (metabolismo basale) e di conseguenza, non c'è un'elevata produzione di biogas; al contrario, quando la VCO è troppo elevata, si modifica la forza ionica in ambiente e la popolazione non è sufficiente per provvedere alla degradazione del substrato, originando periodi di latenza e supponendo l'inibizione del sistema.

1.3.3.4 Temperatura

La temperatura è uno delle principali variabili chimico-fisiche che influenzano: la velocità complessiva del processo, l'attività dei microrganismi, la costante di equilibrio, la solubilità dei gas e il tipo di microrganismi presenti nel terreno. La temperatura può controllare il processo di digestione anaerobica in quanto, in primo luogo, seleziona gli organismi predominanti nello stesso e per di più, controlla il tasso di crescita dei microrganismi coinvolti.

I microrganismi anaerobici possono svilupparsi in un ampio intervallo di temperature, che oscillano tra i -5°C e gli 80°C (Bayley e Ollis, 1986), sebbene si classificano in tre grandi gruppi dipendendo dall'intervallo ottimo di crescita (Mosey, 1983):

- Psicrofilica: Temperatura $< 15^{\circ}\text{C}$, ottima a 15°C .
- Mesofilica: $15^{\circ}\text{C} < \text{Temperatura} < 45^{\circ}\text{C}$, ottima a 35°C .
- Termofilica: $45^{\circ}\text{C} < \text{Temperatura} < 80^{\circ}\text{C}$, ottima a 55°C .

La digestione anaerobica mesofilica è stata la scelta più popolare a livello nazionale per ridurre il volume dei fanghi di depurazione e ottenere energia sotto forma di gas metano.

1.3.3.5 Effetti del pH

Il pH di un digestore anaerobico è quasi totalmente controllato per associazione dell' H_2CO_3 e una base forte, generalmente prodotta dall'attività degli acidi grassi volatili e NH_4^+ .

La maggior parte dei batteri sono capaci di crescere in un intervallo di 3 unità di pH, sebbene il pH ottimo sta solitamente tra 6,5-7,5. I batteri metanogenici sono specialmente sensibili al pH, con un range prossimo alla neutralità.

1.3.3.6 Fattore di miscelazione

L'agitazione dei reattori anaerobici ha diversi obiettivi (Noone, 1990):

- Mettere a contatto il substrato con la popolazione batterica.
- Favorire l'uscita dei gas.
- Proporzionare una densità uniforme della popolazione batterica.
- Prevenire la formazione della cappa superficiale e sedimentazione nel reattore.
- Prevenire la formazione di spazi morti che riducono il volume effettivo del reattore e la formazione di percorsi preferenziali.
- Mantenere la temperatura uniforme nel reattore.

Tra i numerosi sistemi di agitazione esistenti, per il presente studio si è optato per reattori ad agitazione con turbina o pala. Comunemente indicato per evitare la formazione di schiuma nella superficie del reattore e omogeneizzare la temperatura, aiutando nello stesso tempo a che le bollicine di gas si liberino e fluiscano verso la superficie.

1.3.3.7 Acidi grassi volatili

Fukuzaki et. al. (1990) investigò che il processo di degradazione anaerobica è soggetto a inibizione dovuta alla concentrazione di acido propionico e sua volta del pH; a pH 7,6, l'acido propionico non presentava un effetto inibitorio per una concentrazione approssimativamente di 3,5 g/L. Inoltre Hill et.al. (1987), propose che concentrazioni di acido acetico superiori a 800 mg/L o una proporzione di propionico/acetico maggiore di 1,4 erano due indicatori che segnalavano l'inizio di un errore nelle reazioni anaerobiche.

1.3.3.8 Relazione C/N

La relazione Carbonio/Azoto è una misura della quantità di carbonio organico e di azoto presente nella materia di base. Questa relazione dipende del tipo di rifiuto che si integra al processo di digestione anaerobica. Considerando che la relazione ottima C:N è tra 20 e 30, la maggior parte delle fonti citano 25 come livello ideale (Ostrem, 2004).

L'importanza del ciclo dell'Azoto per gli organismi viventi è dovuta alla loro necessità di assimilare azoto per la formazione di composti organici vitali, quali le proteine e gli acidi nucleici.

1.3.3.9 Alcalinità

La alcalinità è una misura della capacità di assimilazione dell'acidità dei rifiuti sottomessi a digestione. Se l'acidità volatile aumenta, la alcalinità deve essere sufficiente per contrastare questo aumento e favorire la stabilità del processo.

La relazione acidi volatili/alcalinità è indicativa del contenuto di acidi e della capacità tamponante del sistema. Si possono distinguere i seguenti intervalli per la questione relativa a acidi volatili/alcalinità:

- Range 0-0,1: valore desiderabile. È indicativo di una alta capacità tamponante del sistema.

- Range 0,1-0,5: il processo non funziona adeguatamente dovuto a serie discese dell'alcalinità.
- Range 0,5 o maggiore: il pH comincia a scendere

1.3.3.10 Inibitori

I processi di digestione anaerobica possono essere inibiti in maggior o minor grado per sostanze tossiche presenti nel sistema. Queste sostanze possono essere:

- Prodotti intermedi generati per la reazione metabolica dei batteri digestori (che possono accumularsi e sopra passare la capacità tamponante del reattore): H₂, H₂S, NH₃, AGV.
- Sostanze che accompagnano in forma abituale l'alimentazione.
- Sostanze che in forma accidentale si introducono nel sistema.

1.3.4 Tipi di biometanizzazione: processi con separazione di fasi

In quanto alle tecnologie anaerobiche utilizzabili per sviluppare il processo di digestione anaerobica dei rifiuti organici, a continuazione si presenta una breve descrizione degli stessi, in funzione dei principali criteri di classificazione.

a) In funzione del range di temperatura

Esistono, come sopra riportato, tre intervalli dove possono svilupparsi i microrganismi (psicrofilico, mesofilico e termofilico) però, a effetto pratico, solo gli ultimi due intervalli che si indicano presentano speciale interesse.

I principali vantaggi e inconvenienti del processo anaerobico termofilico, quando si compara con il range mesofilico, sono i seguenti:

- La velocità di degradazione è sensibilmente superiore nel range termofilico
- L'efficienza rispetto alla distruzione di patogeni è superiore nel trattamento termofilico, il quale risulta di speciale importanza quando si pretende dare una utilità ulteriore al residuo del trattamento anaerobico. (Lund et al. 1996)
- L'aumento di temperatura riduce la viscosità dei liquidi, favorendo in questo modo il grado di miscelazione e la sedimentabilità delle particelle formatesi.
- La digestione anaerobica a alta temperatura è molto più sensibile ai cambiamenti in ambiente come pH, temperatura, ecc. Inoltre si potenzia l'effetto tossico di alcuni dei composti come l'ammoniaca.
- L'aumento della temperatura di operazione suppone maggior richiesta energetica. Nonostante, la quantità di biogas prodotta permette di ottenere più energia di quella necessaria per il riscaldamento dei reattori termofili (Zàbranskà et al. 2000). Si utilizza però gran parte dell'energia prodotta solo per il riscaldamento dei reattori.
- Aumento del livello degli acidi grassi volatili.

Tradizionalmente la tecnologia impiantata a livello industriale è stata la mesofilica, per il suo miglior risparmio energetico e la sua miglior stabilità. In Europa si possono citare diversi impianti che sfruttano i processi mesofili: Valorga (con impianti in Francia,

Italia, Germania, Olanda, Svizzera, Belgio e Spagna), Bio-Stab (con impianti in Germania, e Spagna), o BTA (con impianti in Germania, Italia, Belgio e Danimarca).

b) In funzione del numero di fasi

Secondo questo criterio possono differenziarsi due categorie, monotappa o a fasi separate.

- **Digestione monotappa:** Il processo si sviluppa in un unico digestore in cui coesistono tutti i microrganismi coinvolti nel processo. Le condizioni di lavoro nel reattore devono permettere lo sviluppo dei differenti gruppi microbici.

In studi antecedenti si sono realizzati trattamenti integrali su materia organica mediante processi di digestione anaerobica con reattori monofasici in cui l'elevata quantità di idrogeno generata nella prima tappa del processo è rapidamente trasformata in metano per l'azione dei microrganismi *archaeas* utilizzatori di idrogeno (Fdez.-Güelfo et al., 2010). È un processo poco stabile, in funzione delle condizioni del reattore possono proliferare batteri indesiderati che destabilizzano il sistema.

- **Digestione in fasi separate:** Si dispone di reattori sequenziali, sviluppandosi nel primo le fasi idrolitica e acidogenica, mentre nel secondo reattore le fasi acetogenica e metanogenica acetoclastica.

Pohland e Ghosh (1971) proposero per la prima volta la separazione fisica dei due principali gruppi di microrganismi in due reattori in serie per sfruttarne la cinetica di crescita in forma separata. La separazione delle fasi conduce a un processo più stabile, poiché in ogni reattore si possono imporre le condizioni idonee di funzionamento dei gruppi batterici coinvolti, evitando problemi tali come l'acidificazione dei reattori. Sebbene, la separazione delle fasi consegue un maggior grado di stabilità rispetto al processo convenzionale monofasico, bisogna considerare un importante aumento dei costi dovuto alla operazione con due reattori sequenziali. Nei sistemi con separazione di fasi però, le attività della flora acitogenica e metanogenica sono disaccoppiate, per cui è possibile ottenere un biogas ricco in idrogeno e uno ricco in metano, nel primo e secondo reattore rispettivamente.

Tra gli studi realizzati sulla degradazione anaerobica della materia organica in fasi separate con risultati ottimistici, possiamo menzionare il lavoro svolto da Solera, et al.

(2001) e Romero (1991) applicata alla vinaccia, quello di Borlanda di Borja et al. (2002) applicato a rifiuti da frantoio, oppure il lavoro di Bouallagui et al. (2004) applicato a rifiuti vegetali.

Sulla base dei risultati positivi osservati nei precedenti lavoro bibliografici, in questo studio si è deciso di condurre un processo di digestione anaerobica in fasi separate .

c) In funzione del regime di alimentazione

In funzione della carica organica, possiamo differenziare i seguenti sistemi:

- **Discontinuo (Batch):** Si caratterizzano per una carica e svuotamento totale della camera di digestione. Di uso da laboratorio e nel trattamento di materia vegetale. Con o senza agitazione.
- **Semi-continuo (nostro caso):** In questo tipo di sistema, il reattore si carica inizialmente di inoculo e substrato, e man mano che avviene il processo di digestione, si va ritirando parte dell'effluente e contemporaneamente alimentando la stessa quantità di effluente ritirata in forma quasi continua.
- **Continua:** In questo tipo sistema, il volume in entrata sposta una quantità equivalente di effluente che viene scaricato attraverso l'uscita. Così il volume del substrato nella camera di digestione viene mantenuto costante. In questi sistemi si carica generalmente in forma giornaliera.

1.4 CO-DIGESTIONE DEI RIFIUTI. PROCESSO A FASI SEPARATE

La produttività dei digestori anaerobici si può potenziare e migliorare mediante l'aggiunta di co-substrati facilmente biodegradabili (Angelidaki, 1997; Fountoulakis, 2008; Ponsá, 2011). Il glicerolo è una sostanza facilmente biodegradabile, presenta un pH adeguato per i processi anaerobici e inoltre può essere conservato per lunghi periodi di tempo, così che risulta un co-substrato ideale per la digestione anaerobica. Inoltre, esistono una gran varietà di microrganismi che utilizzano il glicerolo come fonte di carbonio in condizioni anaerobiche: Clostridium, Citrobacter, Klebsiella, Enterobacter y Lactobacillus (Da Siva, 2009).

Iniziamo quindi a parlare di co-digestione, che prevede il trattamento anaerobico di vari rifiuti al fine di sfruttare la complementarità delle composizioni per conseguire profili di processo più efficienti. Tra i vantaggi che presenta questo approccio vi sono: la condivisione degli impianti di trattamento, combinazione di metodologie di gestione, ridurre i costi di investimento e di esercizio e ammortizzare le variazioni temporali di composizione e produzione di ogni residuo separatamente.

1.4.1 Valorizzazione del glicerolo mediante digestione anaerobica

Nel presente studio abbiamo applicato la tecnologia di digestione anaerobica mesofilica in fasi separate, a una miscela di fanghi e glicerolo. Questa tecnica permetterà di aumentare la produzione di idrogeno nella prima fase acidogenica, così come la produzione di metano nella seconda fase metanogenica del processo, oltre che ottenere un prodotto finale digerito con migliori caratteristiche di disidratabilità e adatto per la valorizzazione agronomica. Con questa tecnologia è possibile imporre nel reattore le condizioni adatte per i microrganismi responsabili di ogni fase, il che significa un aumento delle velocità metaboliche. Questo consente mantenere costantemente la produzione di idrogeno e che l'effluente del reattore acidogenico contenga alte concentrazioni di Acidi Grassi Volatili (AGV) che saranno consumati nella seconda fase metanogenica.

L'idrogeno è attualmente considerato una delle principali fonti energetiche del futuro, in quanto è ritenuto un portatore di energia pulita, riciclabile, efficiente e può essere utilizzato in dispositivi ad alto rendimento energetico (celle a combustibile, per esempio) per generare elettricità (Das, 2001; European Comisión, 2004). La produzione specifica di idrogeno in un reattore acidogenico è resa possibile attraverso l'inibizione della fase metanogenica utilizzatrice di idrogeno. Le condizioni operative utilizzate per ottenere un reattore acidogenico efficiente per la produzione di idrogeno sono state generalmente estreme, alte velocità di carica organica, poco tempo di ritenzione idraulica (THR), basso pH o accumulo di AGV, favorendo in tal modo l'attività acidogenica contro la metanogenica, essendo i microrganismi coinvolti nella prima fase più resistenti (Massetto, 2001). Il sovraccarico organico controllato e il range di pH acidogenico (5.5-6.0) può favorire per tanto, la produzione di idrogeno (Fang, 2002). La composizione dei fanghi da trattare è molto importante nel tasso di produzione di

idrogeno. Nel caso dei fanghi di depurazione, i fanghi secondari sono più resistenti alla biodegradazione biologica che i fanghi primari, a causa della loro composizione organica. In questi casi si raccomanda di effettuare un pretrattamento degli stessi al fine di ridurre i flocculi secondari e aumentare la solubilità e/o la disponibilità del materiale cellulare ai microrganismi anaerobici (Cisneros et al., 2005).

Gli studi indicano che i fattori limitanti del processo di digestione anaerobica sono la solubilizzazione e l'idrolisi del materiale organico, che possono essere aumentate mediante un pretrattamento dei fanghi, aumentando così la biodegradabilità anaerobica, oltre a realizzare l'inattivazione dei batteri metanogenici nel primo stadio acidogenico per non consumare idrogeno, e aumentare la produttività dello stesso. Diversi studi raccomandano di eseguire i pretrattamenti dei fanghi prima della digestione anaerobica, al fine di de-coagulare i flocculi che lo compongono e aumentare la solubilità e/o la disponibilità del materiale organico cellulare dei microrganismi anaerobici. Nel nostro caso abbiamo scelto un pretrattamento chimico basico con NaOH (Cai et al., 2004) e acido con HCl (Zhu e Beland, 2006), che consente di rompere le pareti delle cellule dei microrganismi rilasciando il materiale intracellulare, e pertanto, aumentando la quantità disponibile di materiale organico disciolto per l'utilizzo da parte dei batteri anaerobici presenti nel trattamento, aumentando così la produttività di idrogeno.

La maggior parte degli studi di co-digestione anaerobica con aggiunta di glicerolo, sono stati realizzati con residui organici provenienti da agricoltura o allevamento, ed i risultati mostrano un effettivo aumento della produzione di biogas. Così, Amen (2003) ottimizza la digestione anaerobica con liquame di suino e insilato di mais, utilizzando glicerolo (6%) come supplemento, con un risultato di produrre di metano superiore al 180%. Mladenasvska (2003) ottenne un incremento di metano (70%) e un buon grado di depurazione (38%) nella digestione anaerobica dei liquami bovini con 2% di glicerolo rispetto al processo senza glicerolo.

2 OBIETTIVI

Questa ricerca mira principalmente a valutare i potenziali benefici della co-digestione anaerobica mesofilica dei fanghi misti di depurazione e glicerolo con la tecnologia a fasi separate, per ottenere il miglior sfruttamento di tali rifiuti sia in termini di riduzione di sostanza organica che di recupero energetico (produzione di idrogeno e metano).

Per questo si sono effettuati due studi con i seguenti obiettivi:

- **Ottimizzare il THR dei reattori acidogenici/metanogenici nel processo di digestione anaerobica mesofilica dei fanghi di depurazione e glicerolo in fasi separate, per massimizzare la produzione di idrogeno e metano.**
- **Studiare l'effetto del aumento della velocità di carica organica (VCO) applicata al processo.**

Questi studi permetteranno di ottenere le condizioni operative più adatte nei reattori (tempo di ritenzione idraulica e velocità di carica organica) secondo diversi punti di vista: qualità finale dell'effluente e quantità di biogas generato.

3 MATERIALI E METODI

3.1 ALIMENTAZIONE

I fanghi misti utilizzati come substrato sono stati raccolti dalla Stazione di Trattamento delle Acque Reflue (EDAR) di Cadice-San Fernando, situata nella parte più interna della baia di Cadice. Questi fanghi misti sono una miscela di fanghi primari e fanghi secondari generati nell'installazione. Il glicerolo puro viene dalla casa commerciale Panreac, utilizzandosi in concentrazioni dell'1%.

L'alimentazione del reattore acidogenico è costituita da una miscela di fango misto con un 1% di glicerolo, trattata chimicamente aggiungendo NaOH 10M per aumentare il pH a valori prossimi a 10. In queste condizioni la miscela rimane per circa 2 ore a temperatura ambiente con l'obiettivo di solubilizzare materia organica. Successivamente il pH è stato acidificato con HCl 37% fino a valore di 5.5, ottimale per la fase acidogenica del processo di digestione anaerobica.

L'alimentazione del reattore metanogenico consiste nell'effluente procedente dal reattore acidogenico, controllando sempre la necessità di neutralizzazione. Entrambi i reattori sono stati inizialmente riempiti con fango digerito mesofilico dello stesso impianto di depurazione Cádiz- San Fernando.

In Tabella 2 sono mostrate le caratteristiche delle alimentazioni iniziali utilizzate durante l'intero studio, mostrando una notevole differenza tra i valori delle

alimentazioni 1, 2 e 3 con i valori di alimentazione 4, che presenta una minore quantità di materia organica misurata come COD (Domanda Chimica di Ossigeno). L'unità di misura utilizzata per determinare la quantità di materia organica consumata è la Domanda Chimica di Ossigeno Solubile, stimata in grammi su unità di volume e tempo (gCODsolubile / litro × giorno). Per solubile si intende solo la parte organica ossidata in fase liquida, ottenuta per filtrazione (filtro con pori da 0,22 µm) dai fanghi in esame, per evitare problemi di disomogeneità dovuti alle caratteristiche eterogenee degli stessi.

Poiché la quantità di glicerolo è costante in tutte le alimentazioni, le diversità nei valori dei parametri sono dovute alla conseguenza di cambiamenti nella composizione dei fanghi ritirati periodicamente presso l'impianto EDAR, soggetti a variazioni secondo il funzionamento quotidiano dell'impianto.

Tabella 2. Valori dei parametri analizzati in tutte le alimentazioni iniziali

Parametri	Alimentazione 1	Alimentazione 2	Alimentazione 3	Alimentazione 4
pH	5.5	5.75	5.77	6.29
Conduct. (mS/cm)	9.88	16.86	9.07	11.34
ST *(g)	41.02	58.53	43.83	51.28
SV *(g)	27.59	41.87	34.31	39.28
COD* (mg O2/l)	44.41	53.69	48.68	23.45
COT *(mg/l)	7.83	10.41	22.96	8.14

*ST: Solidi Totali; SV: Solidi Volatili; COD: Domanda Chimica di Ossigeno; COT; Carbonio Organico Totale.

3.2 STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Gli esperimenti sono stati condotti in due reattori di configurazione CSTR (Completely Stirred Tank Reactor), fabbricati in acciaio e vetro, rivesti con una giacca esterna per l'adeguamento della temperatura di lavoro (37° C) mediante il ricircolo di acqua procedente da un bagno termostatico (Figura 7a). Dispongono di 3 aperture dove si realizza l'alimentazione, l'uscita dell'effluente e l'uscita del biogas generato, il quale viene stoccato per le successive analisi in sacchetti Tedlar (Figura 7b,c). Per il reattore acidogenico sono stati usati sacchetti da 10 litri e per il metanogenico da 20 litri. Il sistema di agitazione è costituito da un motore che muove la pala di agitazione in acciaio inox, consentendo l'omogeneizzazione del rifiuto. Il reattore acidogenico presenta un volume utile di 5 L mentre il metanogenico di 10 L.



a)



b)



c)

Figura 7. a) Reattore semi-continuo a serbatoio agitato, b) Siringa speciale per gas, c) borsa Tedlar.

3.3 PROCEDURA SPERIMENTALE

3.3.1 Ottimizzazione dei THR dei reattori acidogenici e metanogenici nel processo di codigestione anaerobica mesofilica dei fanghi di depurazione e glicerolo in fasi separate.

Per questo studio, abbiamo sviluppato tre test di biodegradazione in cui si provano diversi THR decrescenti a partire da 3 giorni per il reattore acidogenico mesofilico e 10 giorni per il reattore metanogenico mesofilico, come riassunto nella Tabella 3.

Tabella 3. Condizioni operative di entrambi i reattori

Temperatura (° C)	THR RAM (giorni)	Volume di alimentazione del RAM* (l / d)	THR RMM* (giorni)	Volume di alimentazione del RMM* (l / d)	Durata processo (giorni)
37	3	1.66	10	1.00	17
37	3	1.66	8	1.25	15
37	3	1.66	6	1.66	18

* RAM: Reattore Acidogenico Mesofilico; RMM: Reattore Metanogenico Mesofilico

In ogni prova si cerca di raggiungere condizioni operative misurate in base alla stabilità del pH, alle percentuali di riduzione di materia organica e al volume di biogas (idrogeno e metano) generato.

In particolare, nel reattore acidogenico, l'ottimizzazione delle condizioni operative del processo sono state valutate secondo i seguenti criteri:

- Tempo minimo necessario per la completa liberazione di idrogeno.
- Assenza di generazione di metano, con possibile ammissione di una generazione residuale, sempre quando una operazione prolungata dimostrasse che non vi è alcuna tendenza ad aumentare detta proporzione.
- Maggior grado di acidificazione tale da non compromettere la stabilità del processo.
- Velocità specifica di produzione di idrogeno.

Nel reattore metanogenico si è proceduto a ottimizzare il funzionamento analizzando l'effetto della VCO sull'efficienza di depurazione del reattore e analizzando il suo funzionamento in condizioni stabili. E' stato caratterizzato il livello di depurazione raggiungibile e la produzione di biogas per i distinti THR's operativi studiati.

3.3.2 Effetto della Velocità di Carica Organica (VCO) applicata al processo.

Per effettuare questo studio, sono stati pianificati due test di biodegradazione in cui si opera con due alimentazioni che rappresentano diversi contenuti organici. Di conseguenza, e dato che il THR del reattore acidogenico si mantiene a 3 giorni, la VCO iniziale all'entrata cambia in modo significativo ad ogni test.

I THR's applicati in forma sequenziale sono, 3 giorni per il reattore acidogenico e 6 giorni per il metanogenico nei due studi.

La Tabella 4 mostra i valori medi delle velocità di carica organica applicati nei due studi condotti.

Tabella 4. VCO espresso in gCOD/l·d

	STUDIO 1	STUDIO 2
ALIMENTAZIONE	7.82	17.90
RAM *	3.32	13.00
RMM *	0.95	4.50

* RAM: Reattore Acidogenico Mesofilico; RMM: Reattore Metanogenico Mesofilico

In entrambi gli studi, i reattori operano in forma semi-continua aggiungendo una unica dose di alimentazione quotidiana. I parametri di controllo analizzati nelle alimentazioni e negli effluenti di ogni reattore sono stati, la domanda chimica di ossigeno (COD), carbonio organico totale (TOC), acidi grassi volatili (AGV), composizione del biogas, solidi totali, solidi volatili, pH e conducibilità.

3.4 METODI ANALITICI

I parametri analizzati nell'alimentazioni e negli effluenti provenienti da ogni reattore, misurati direttamente nei campioni, sono stati: solidi totali (ST), solidi volatili (SV), pH e conducibilità. La domanda chimica di ossigeno (COD) gli acidi grassi volatili (AGV) e il carbonio organico totale (COT) sono stati analizzati nel surnatante dopo filtrati i campioni. Infine, si è determinato il volume e la composizione del biogas raccolto nei sacchetti Tedlar.

Inoltre tra tutti i parametri descritti, dobbiamo aggiungere la temperatura, essendo molto importante nel processo di digestione anaerobica, in quanto proprio da essa dipende la massima attività microbica, ossia il raggiungimento massimo dell'efficienza depurativa e produzione di biogas. Pertanto, i reattori utilizzati marcano costantemente la temperatura che mantengono. Nel nostro caso, è stato eletto un intervallo di temperatura mesofilico compreso tra 15 e 37 ° C, con valori ottimali tra 35 e 37° C.

La determinazione del pH è stata effettuata utilizzando un pH-metro di marca CRISON, previamente tarato con soluzioni standard a pH 4 e 7. Le misurazioni sono state effettuate in base al metodo standardizzato 4500B APHA-AWWA-WPCF, immergendo l'elettrodo pH nel campione convenientemente omogeneizzato mediante agitazione.

La conducibilità è stata determinata mediante un conduttimetro anch'esso di marca CRISON, preventivamente tarato con soluzioni standard di conducibilità 1413 µS/cm e 12.88 mS/cm. Mediante il metodo standardizzato APHA-AWWA-WPCF (1989).

La determinazione dei ST è stata realizzata mediante tecnica gravimetrica utilizzando una bilancia, con una precisione di 0,0001 g, in conformità con il metodo standardizzato APHA 2540B-AWWA-WPCF. Il campione è stato evaporato in un crogiolo di ceramica pesato e asciugato in un forno di 105 °C. L'aumento di peso, sul peso del crogiolo vuoto rappresenta la quantità di ST.

La concentrazione dei SV è stata determinata secondo il metodo standardizzato 2540E APHA-AWWA-WPCF mediante tecnica gravimetrica utilizzando la stessa bilancia. Si calcina il residuo prodotto nella determinazione dei ST in muffola a 550 °C per 2 ore. La diminuzione del peso del crogiolo rappresenta il contenuto in SV.

I campioni di AGV (acetico, propionico, isobutirrico, butirrico, isovalerico, valerico, isocaproico, caproico e eptanoico) sono stati passati con un filtro Millipore GVWP025000 con una dimensione dei pori di 0,22 micron per rimuovere le impurità. Sono stati acidificati e diluiti con acido ortofosforico e fenolo come standard interno. I valori delle concentrazioni dei gas sono stati ottenuti utilizzando un gascromatografo Shimadzu GC (2010).

La concentrazione degli AGV nei reattori è uno dei parametri più importanti nel controllo del processo anaerobico, poiché un aumento della loro concentrazione è indicativo del fallimento della popolazione metanogenica. Quando ciò si verifica, cioè, quando i reattori sono sovraccarichi, il propionico tende ad accumularsi, causando una diminuzione del pH, diventando sempre più difficile da rimuovere. Gli acidi grassi più tossici sono quelli a catena larga (valerico, caproico, eptanoico).

Per conoscere i valori di COD solubile contenuti nei campioni è stata utilizzata la procedura descritta dal metodo standardizzato APHA-AWWA-WPCF (1989). La sua stima è stata effettuata mediante spettroscopia, previa calibrazione. Per determinare la VCO sono stati utilizzati i valori della COD, essendo uno dei parametri più completi nella caratterizzazione dell'eliminazione della materia organica contenuta nei fanghi.

Per determinare analiticamente il TOC (Carbonio Organico Totale) del campione è stato utilizzato un metodo di combustione e rilevamento ad infrarossi non dispersivo, utilizzando un analizzatore Shimadzu TOC 5050. Sono state realizzate due misure, carbonio totale e carbonio inorganico, successivamente per sottrazione si è ottenuto il contenuto di carbonio organico.

Il biogas generato è stato raccolto in sacchetti Tedlar, flessibili ed impermeabili, dotati di una connessione a valvole di polipropilene e un inserto che consente il campionamento dei gas all'interno utilizzando una siringa specifica Dynatech Gastight da 1 mL. I campioni successivamente sono stati analizzati mediante gascromatografia con un gascromatografo Shimadzu GC-14B. Determinando così le percentuali di idrogeno, ossigeno, azoto, anidride carbonica e metano. Il volume di biogas prodotto è stato quantificato tramite un flussometro per gas. Il tasso di produzione di biogas può essere utilizzato non solo come parametro di controllo, ma anche per determinare la stabilità dei reattori. Nei reattori stabili, la materia organica può essere trasformata in H₂, CO₂ e CH₄ in seguito allo sviluppo equilibrato dell'attività dei diversi gruppi

microbici coinvolti nel processo. Però quando il sistema si destabilizza le quantità e le percentuali prodotte sono alterate drasticamente.

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

In questa sezione si espongono i risultati sperimentali più rilevanti dei due studi, così come la discussione degli stessi, seguendo la procedura sperimentale descritta sopra.

4.1 OTTIMIZZAZIONE DEI THR_s DEI REATTORI ACIDOGENICI E METANOGENICI NEL PROCESSO DI CODIGESTIONE ANAEROBICA MESOFILICA DEI FANGHI DI DEPURAZIONE E GLICEROLO IN FASI SEPARATE.

Dopo l'attivazione in condizioni mesofiliche di reattori acidogenici e metanogenici con fanghi digeriti dell'impianto di trattamento delle acque reflue di Cadice-San Fernando, è stata aggiunta quotidianamente la corrispondente quantità di miscela di alimentazione dei fanghi di depurazione misti e glicerolo come è stato discusso nella sezione anteriore. Da questo momento si è iniziato a seguire il processo di co-digestione anaerobica mesofilica. Ci aspettiamo dal processo condizioni di stabilità di pH, una notevole efficienza depurativa, un corretto sviluppo degli AGV e la massima generazione di biogas. La riduzione del THR viene fatta in modo sequenziale, una volta raggiunte condizioni operative stabili in ogni tempo di ritenzione sperimentato.

4.1.1 Evoluzione del pH e della conduttività

I processi anaerobici sono fortemente influenzati dal pH, in quanto può condizionare la velocità del processo e determinare il tipo di microrganismi in grado di svilupparsi, agendo sull'efficacia di funzionamento del sistema. I valori di pH in condizioni mesofiliche sono intorno ai 5-6 nella fase acidogenica e 7-8 nella metanogenica. Questi valori di pH sono stati mantenuti rigorosamente in quanto i batteri metanogenici presentano grandi difficoltà per acclimatarsi ai cambiamenti ambientali oltre ad avere velocità basse di crescita rispetto ai batteri acidogenici, potendo provocare l'inibizione del sistema. Mentre, i batteri acidogenici sono più forti e resistenti, lavorando più velocemente per generare AGV, H₂ e CO₂, che abbassano il pH in ambiente di lavoro.

Dal momento che l'effluente del reattore acidogenico alimenta il metanogenico, e per evitare la possibile inibizione da parte del pH, si è proceduto ad una neutralizzazione dell'effluente del reattore acidogenico prima di entrare come alimentazione nel reattore metanogenico.

Nella Figura 8 sono riportati i valori di pH registrati sul sistema durante tutto il periodo di sperimentazione. Come si può notare, i valori sono rimasti pressoché costanti per tutto il corso del processo secondo ogni reattore.

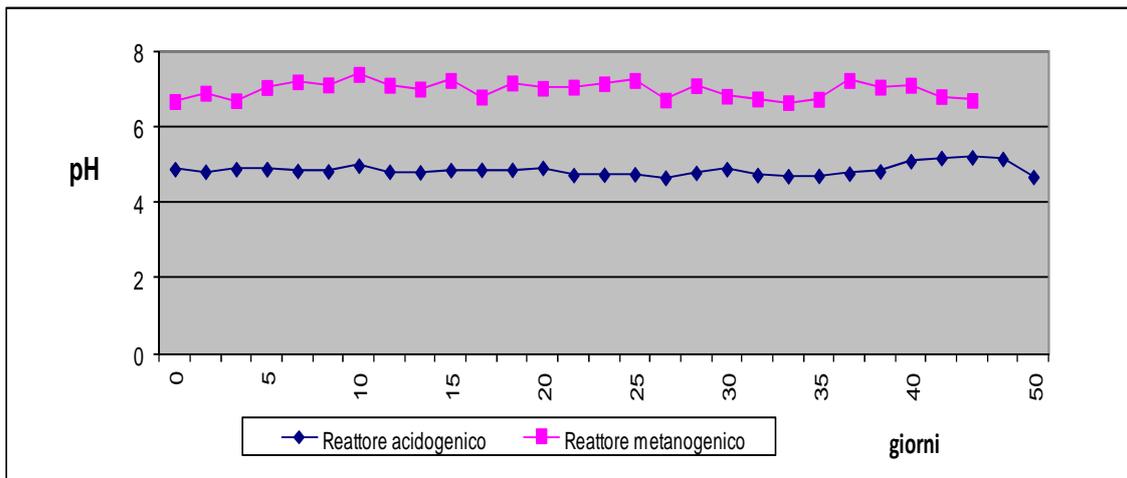


Figura 8. Valori di pH registrati nel sistema

Pertanto, i valori di pH del reattore acidogenico sono rimasti vicini a 5. Merita commentare che, nonostante il brusco cambiamento di pH a cui viene sottoposta l'alimentazione nel pretrattamento, il digestore acidogenico opera correttamente e mantiene il pH tra 5 e 6, adeguato per il funzionamento della specie idrolitiche e acidogeniche. Nel caso del reattore metanogenico, il pH è sempre stato mantenuto prossimo a 7.

Nella Figura 9 si presentano i valori di conducibilità registrati nel sistema durante tutto lo sviluppo sperimentale. Nonostante gli alti valori rilevati nel substrato, caratteristici dei fanghi di depurazione, non si è osservato nessun effetto negativo sulle fasi del sistema. I valori si mantengono nell'intervallo tra 10 e 20 mS/cm per tutta la prova, un'oscillazione sostanziale, dovuta all'ubicazione specifica dell'impianto di depurazione, che essendo immerso in una zona lagunare a un livello inferiore al mare, subisce problematiche relative a filtrazione di acqua salata.

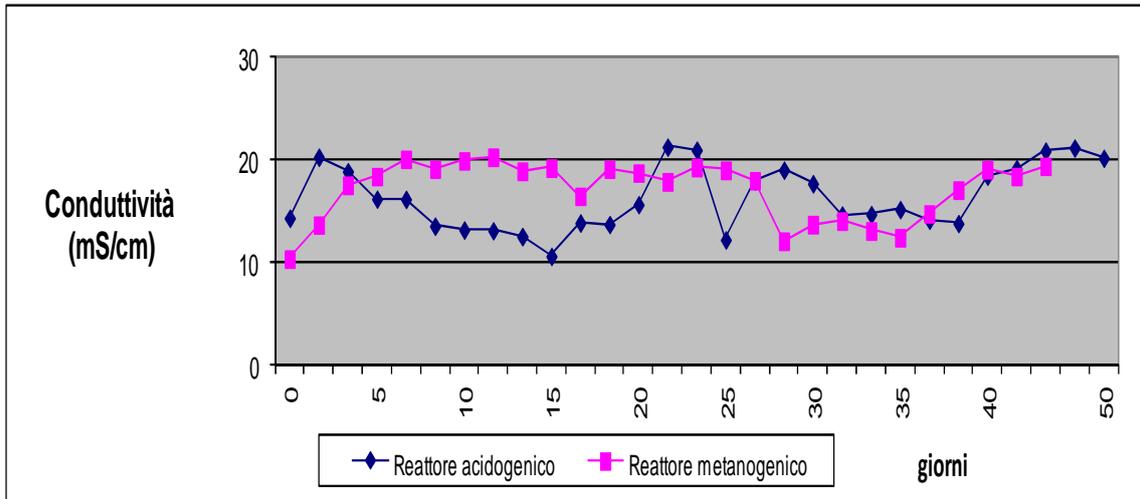


Figura 9. valori di conducibilità registrati nel sistema.

4.1.2 Evoluzione dell'efficacia depurativa. Domanda Chimica di Ossigeno, Carbonio Organico Totale e Solidi Volatili

Nella Figura 10 si mostrano i valori della VCO, espressi come gCOD/l·d, per l'alimentazione e gli effluenti dei reattori acidogenici e metanogenici nelle tre prove realizzate a THR 3gg(acidogenica):10gg(metanogenica), THR 3gg(acidogenica)-8gg(metanogenica) e THR 3gg(acidogenica)-6gg(metanogenica). Per ottenere un'interpretazione diretta dei risultati si è deciso unificare le tre prove in un unico grafico, nel quale si individuano chiaramente tre livelli di VCO iniziale corrispondenti ai tre studi.

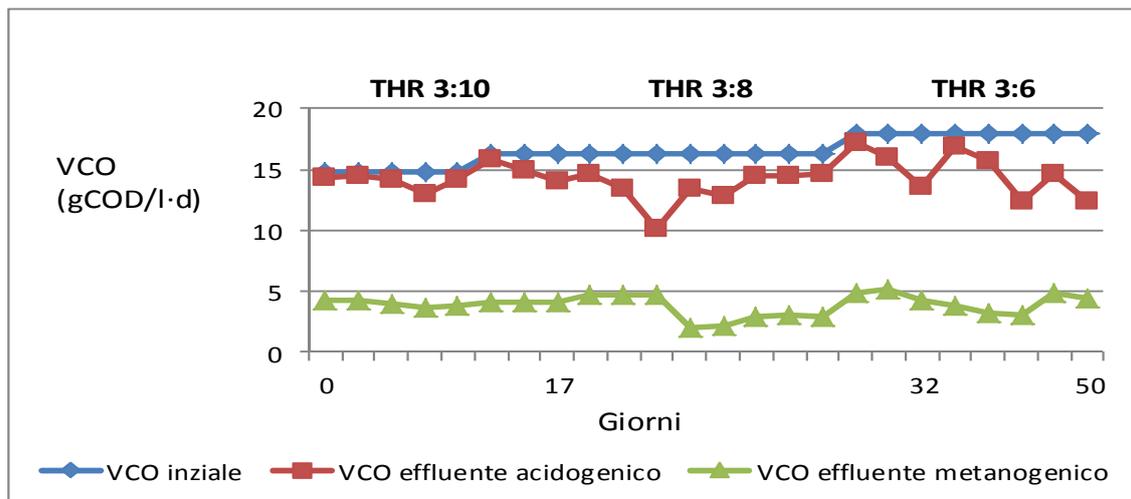


Figura 10. Velocità di Carica Organica espresso come gCOD/l·d.

Per la prima prova, THR: 3gg (acid.) 10gg (metan.), la VCO media alimentata nella fase acidogenica è stata di 15.33 gCOD/l·d, raggiungendo una VCO media di uscita di

14,35 gCOD/l·d. Ciò rappresenta una percentuale di depurazione dell'ordine del 9%. In questa fase acidogenica, la maggior parte della materia organica viene idrolizzata e convertita in AGV a catena corta, che sarà il substrato facilmente biodegradabile nella fase successiva. Nella seconda fase metanogenica si consuma la maggiore percentuale di COD solubile. In tale caso, la VCO media d'entrata in questo stadio è la sopra citata uscita dall'acidogenica, cioè 14.35 gCOD/l d, mentre la VCO media d'uscita è stata di 4.03 gCOD/l·d, che rappresenta un tasso di depurazione del 71%. Presi insieme, **l'efficienza complessiva di rimozione della COD solubile riscontrata nel processo totale è stata del 73%**. L'efficienza complessiva è stata calcolata, non sommando i valori di depurazione ottenuti nelle due fasi (acidogenica e metanogenica), bensì sulla differenza tra il valore iniziale dell'alimentazione e finale di uscita dal metanogenico (il 73% di 15,33 corrisponde appunto a circa 4 gCOD/l·d).

Per la seconda prova, THR: 3gg (acid.) 8gg (metan.), la VCO media alimentata alla fase acidogenica è stata di 16.68 gCODs/l d, raggiungendo una VCO media d'uscita di 14,07 gCODs/l·d. Ciò rappresenta una percentuale di depurazione dell'ordine del 17%. Nella fase metanogenica, la VCO media d'ingresso corrisponde a quella d'uscita dell'acidogenica, vale a dire 14,07 gCODs/l·d, mentre la VCO media uscente è stata di 3.76 gCODs/l·d, che rappresenta un tasso del 68% di depurazione. Presi insieme, **l'efficienza complessiva di rimozione del COD solubile riscontrata nel processo totale è stata del 74%**.

Per la terza prova, THR: 3gg (acid.) 6gg (matan.), la VCO media alimentata alla fase acidogenica è stata di 17.90 gCODs/l, raggiungendo una VCO media d'uscita di 14,39 gCODs/l·d. Si tratta di una percentuale di circa il 19%. Nella fase metanogenica, la VCO media d'entrata in questo stadio è la sopra citata uscita dall'acidogenica, cioè, 14,39 gCODs/l·d, mentre che la VCO media d'uscita è stata di 3,87 gCODs/l·d, che rappresenta un tasso del 71% di depurazione. Presi insieme, **l'efficienza complessiva di rimozione del COD solubile riscontrata nel processo totale è stata del 77%**.

Vediamo chiaramente che le percentuali di depurazione delle miscele fanghi-glicerolo aumentano al diminuire il THR nella fase metanogenica e quindi riducendo il THR globale del processo. Questo ci permette di trattare l'alimentazione più rapidamente mantenendo percentuali di depurazione elevate, dell'ordine del 77% per THR 3:6.

Per quanto riguarda i Solidi Volatili, in figura 11, si mostrano le VCO espresse come gSV/l·d, per le alimentazioni e gli effluenti di ogni reattore in ogni prova effettuata: THR: 3gg (acid.), 10gg (metan.), 3gg (acid.), 8gg (metan.) e 3gg (acid.), 6gg (metan.).

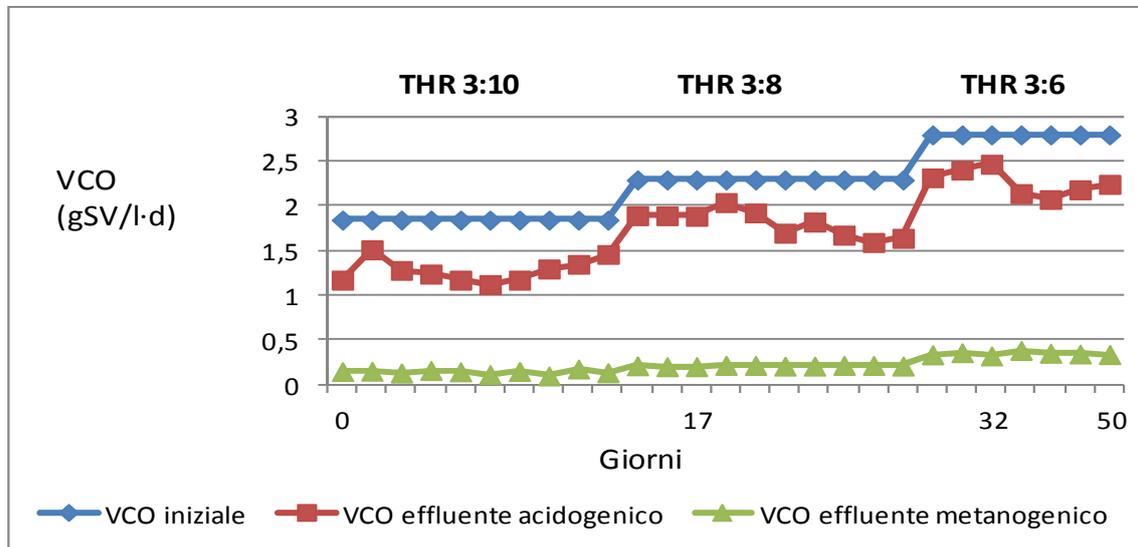


Figura 11. Velocità di Carica Organica espressa come gSV/l·d.

Nella prima prova, la VCO media dell'alimentazione del reattore acidogenico è stata di 1.94 gSV/l·d, ottenendo una VCO media d'uscita di 1.41 gSV/l·d, determinando una percentuale di depurazione in questa fase del 28%. Nella fase metanogenica la VCO media è stata di 0,15 gSV/l·d, supponendo una percentuale di depurazione dell'89%. Nel loro insieme, **l'efficienza complessiva è stata del 92%**.

Nel secondo studio, si alimentò con una VCO media di 2,43 gSV/l·d, raggiungendo 1,95 gSV/l·d di uscita in questa fase e 0,25 gSV/l·d in quella metanogenica, essendo le percentuali di depurazione del 21% e 88% rispettivamente. È stato ottenuto un **rendimento complessivo del 90%**.

Nella terza prova, la VCO iniziale è stata di 2,79 gSV/l·d, quella d'uscita dal reattore acidogenico di 2.15 gSV/l·d e 0,35 gSV/l·d d'uscita dal metanogenico, con percentuali di depurazione corrispondenti del 23% e dell'84%. Con **un rendimento complessivo di circa 88%**.

In generale, l'efficienza depurativa si mantiene costante durante le tre prove realizzate. Notandosi un rendimento di rimozione maggiore nella fase metanogenica, dove appunto avviene la principale degradazione della materia organica preparata dai microorganismi acidogenici, inoltre si considera anche l'aver lavorato con un THR maggiore rispetto ai

3 giorni del reattore acidogenico. Della stessa forma si mostrano nella figura seguente i valori della VCO, questa volta espressi come Carbonio Organico Totale, TOC (Fig. 12).

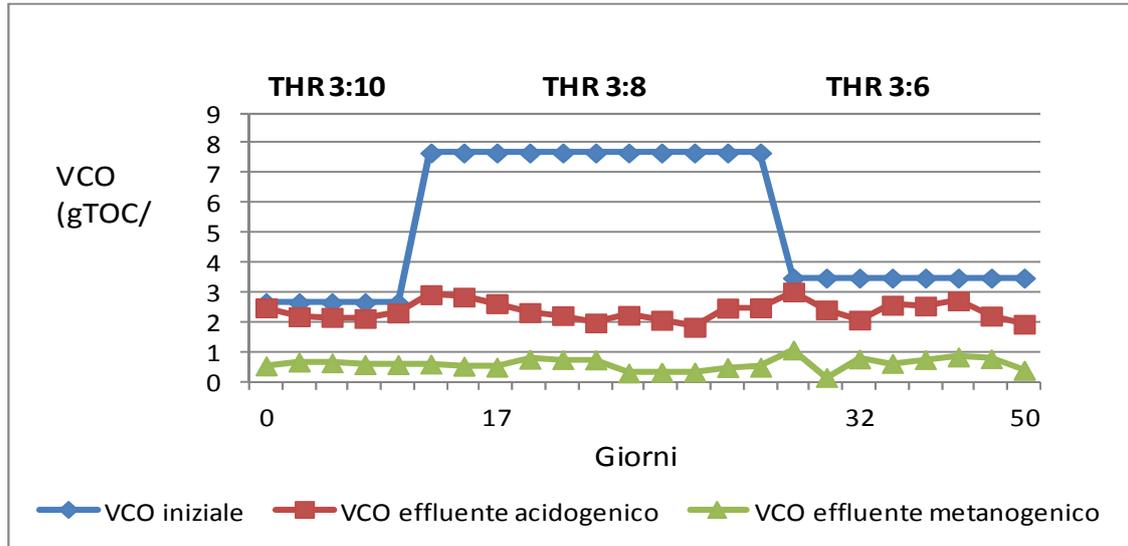


Figura 12. Velocità di Carica Organica espressa come gTOC/l·d.

Con VCO media di alimentazione di 4.5, 6.5 e 3.47 gTOC/l·d, di uscita dalla fase acidogenica di 2.44, 2.67 e 2.38 gTOC/l·d e di uscita dalla fase metanogenica di 0,56, 0,55 e 0,65 gTOC/l·d, per il primo, secondo e terzo studio rispettivamente.

Ciò rappresenta **una percentuale di depurazione dell' 84, 90 e 82%**. Quindi, ne consegue anche in questo caso che durante il processo di purificazione è stato raggiunto un equilibrato sistema depurativo.

4.1.3 Evoluzione degli Acidi Grassi Volatili

Nella Tabella 5 si mostrano i valori medi degli AGV registrati sia per l'alimentazione che per entrambi gli effluenti dei rispettivi reattori. Generalmente, nell'evoluzione di quasi tutti gli AGV e dell'acidità totale, si verifica un aumento nella fase acidogenica, essendo i valori più alti di concentrazione attenuati corrispondenti all'acetico, propionico e valerianico. Mentre nella fase metanogenica questi valori scendono significativamente a causa che gli acidi sono consumati dai microrganismi in questa ultima fase del processo.

È importante sottolineare che l'acido che si consuma più velocemente è il butirrico, seguito dall'acido acetico che degrada più lentamente, e infine l'acido propionico è mantenuto finché non vengono consumati gli altri acidi grassi (acetico e butirrico).

Tabella 5 Valori medi AGV espressi in mg/l

	Acet.	Prop.	I.But.	But.	I.Val.	Val.	I.Cap.	Cap.	Hept.	n-but.	n-val.	Ac.totale (mg/Acet)
ALI	4.19E+02	2.43E+02	2.38E+01	6.02E+01	4.71E+01	3.38E+01	8.95E+00	4.56E+00	2.74E-01	8.40E+01	8.09E+01	1.01E+03
RAM	7.65E+02	6.16E+03	7.34E+01	7.96E+03	1.92E+02	2.78E+03	0	8.49E+01	1.46E+02	8.69E+02	2.97E+03	1.52E+04
RMM	1.11E+03	6.23E+03	1.37E+02	6.64E+02	3.06E+03	2.40E+02	0	7.17E+01	1.46E+02	8.01E+02	2.70E+03	1.20E+04

THR 3:10

RAM	3.68E+02	2.87E+03	4.71E+01	2.56E+02	1.10E+02	8.69E+02	6.30E+00	2.71E+01	3.28E+01	3.03E+02	9.78E+02	6.15E+03
RMM	4.16E+02	3.12E+03	4.59E+01	2.21E+02	1.03E+02	7.18E+02	2.15E+00	2.12E+01	3.29E+01	2.67E+02	8.22E+02	4.17E+03

THR 3:8

RAM	4.59E+02	3.09E+03	8.99E+01	2.60E+02	1.19E+02	8.86E+02	7.34E-01	3.64E+01	4.09E+01	3.50E+02	1.00E+03	6.65E+03
RM M	1.15E+02	1.73E+03	1.27E+02	1.53E+02	1.54E+02	4.77E+02	8.52E-02	3.20E+01	2.26E+01	2.80E+02	6.30E+02	3.84E+03

THR 3:6

La seguente figura 13 mostra l'evoluzione dell'acido acetico, propionico e n-butyrico (espresso in mg/l) durante il processo realizzato a THR 3gg (acid.) : 10gg (metan.).

Allo stesso modo, la figura 14 mostra l'evoluzione di ogni AGV per tutto il periodo di studio nei processi a THR 3 gg(acid.) : 8gg (metan.) e 3gg (acid.) : 6gg (metan.).

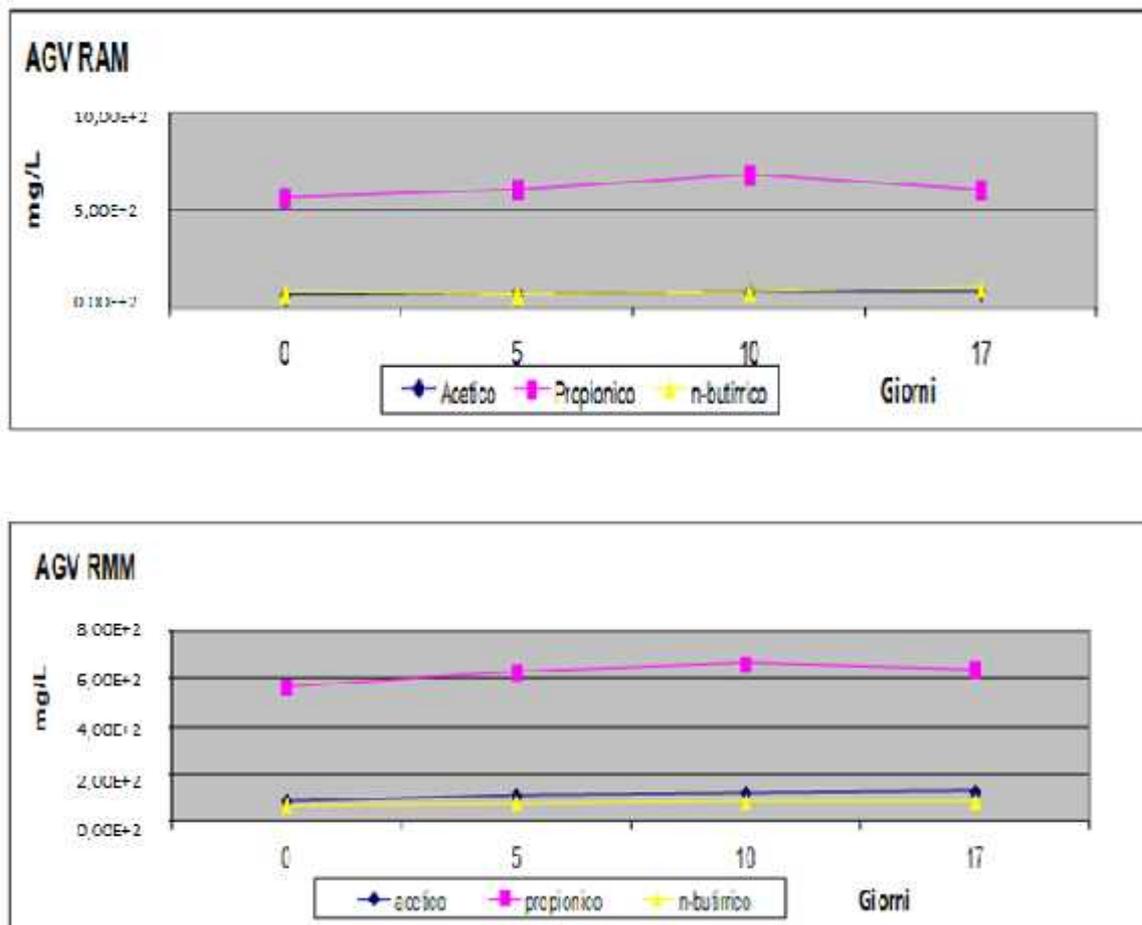


Figura 13. Valori degli AGV medi per THR 3gg (acid.) : 10gg (metan.) espressi in mg / l.

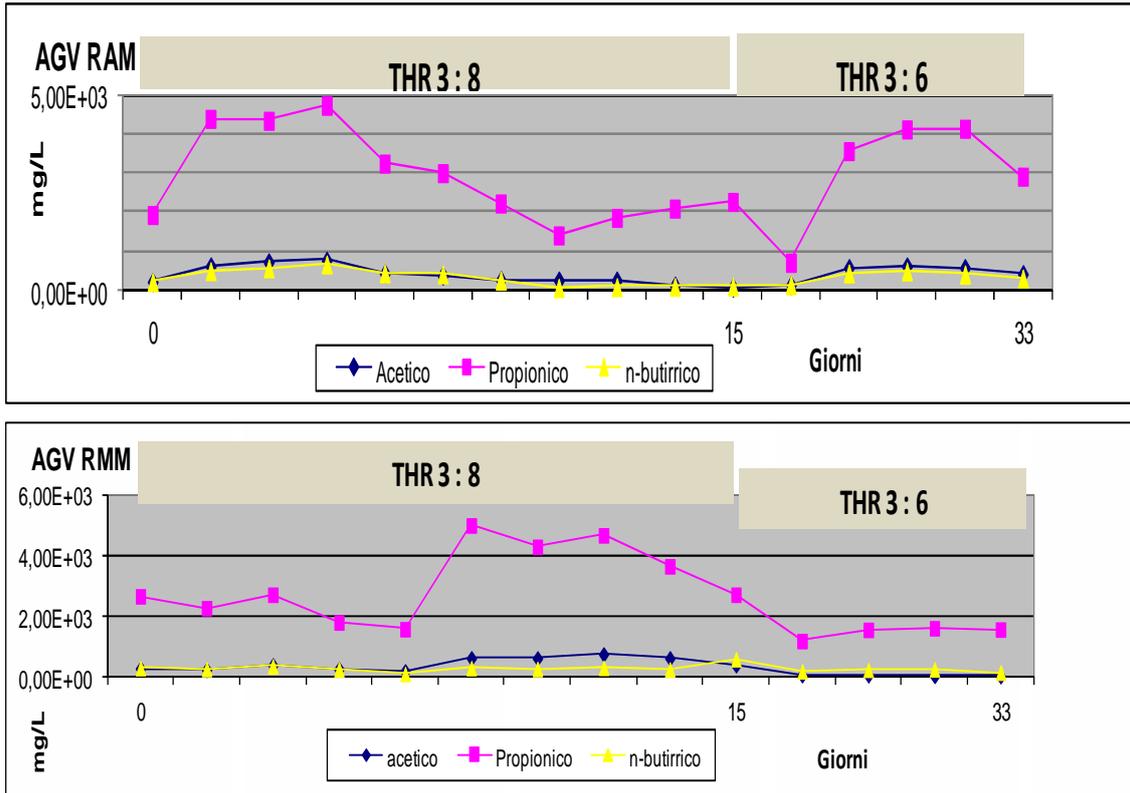


Figura 14. Valori degli AGV medi per THR 3gg (acid.) : 8gg (metan.) e THR 3gg (acid.) : 6gg (metan.) espressi in mg / l.

Per il test THR 3gg (acid.): 10gg (metan.) l'efficienza di eliminazione degli AGV alla fine del processo è stata del 21%, mentre per la THR 3gg (acid.): 8gg (metan.) aumentò al 33% e per la prova THR 3gg (acid.): 6gg (metan.) è stata del 43%. In questo modo, possiamo affermare che, riducendo il tempo di ritenzione del processo gli AGV si consumano in forma più soddisfacente nel sistema, aumentando l'efficienza di eliminazione dello stesso.

4.1.4 Evoluzione della generazione di gas e rendimenti

Nella figura 15 si mostra il flusso del biogas giornaliero generato, espresso come litri di biogas prodotto per ogni litro di fango nel reattore (lbiogas/lreatore·giorno) e la produzione giornaliera di idrogeno (I_{H_2} /lreatore·giorno) nella fase acidogenica. Come si può osservare, la produzione di idrogeno è stata molto stabile e costante durante tutto il processo, incontrando come valore medio rappresentativo di generazione di biogas un valore di $0,05 I_{H_2}/l \cdot d$.

Per la fase metanogenica non si è potuto realizzare questa rappresentazione, dato che è stata individuata una fuga del biogas durante alcuni giorni di prova. Pertanto, abbiamo calcolato una media rappresentativa di generazione giornaliera di metano a partire dai dati dei giorni che il reattore funzionò correttamente, ottenendo il valore 1,09 ICH₄/l·d .

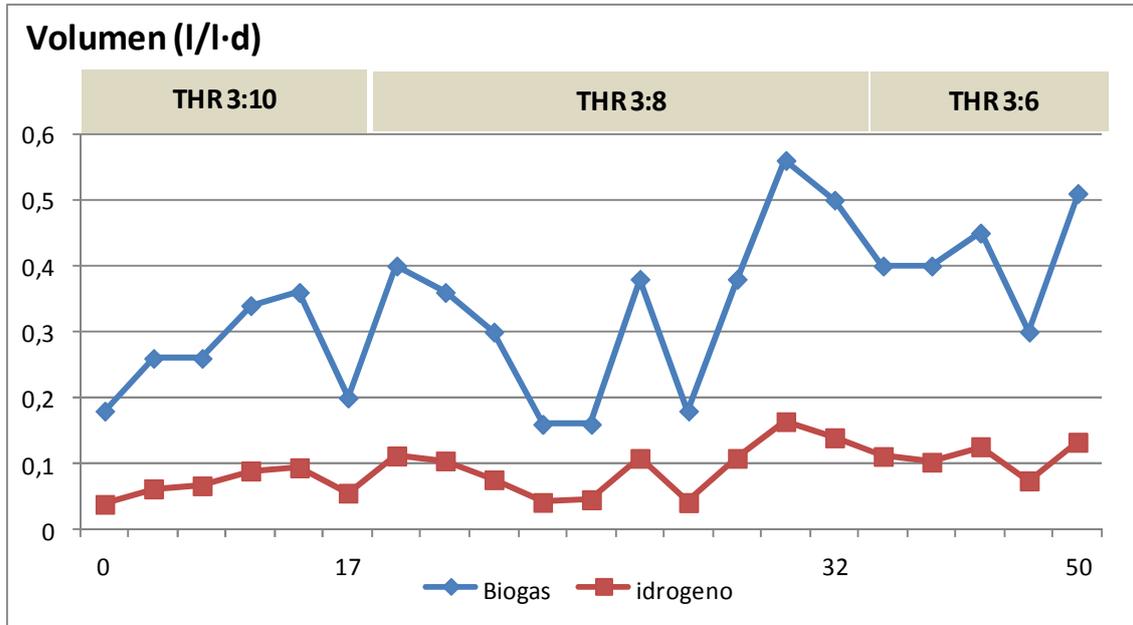


Figura 15. Evoluzione del volume di idrogeno e biogas generato nel reattore acidogenico

Nelle figure 14a e 14b si mostrano le percentuali delle componenti principali maggioritarie del biogas generato nelle distinte fasi studiate.

Come si può osservare in Figura 14a, la produzione di H₂ avviene esclusivamente nel reattore acidogenico. In questa fase il componente maggiormente registrato è stato il CO₂, seguito dall'H₂, essendo il resto corrispondente al CH₄, che si presume proveniente dai batteri acidogenici che generano CH₄ a partire dal consumo di H₂ presente in ambiente.

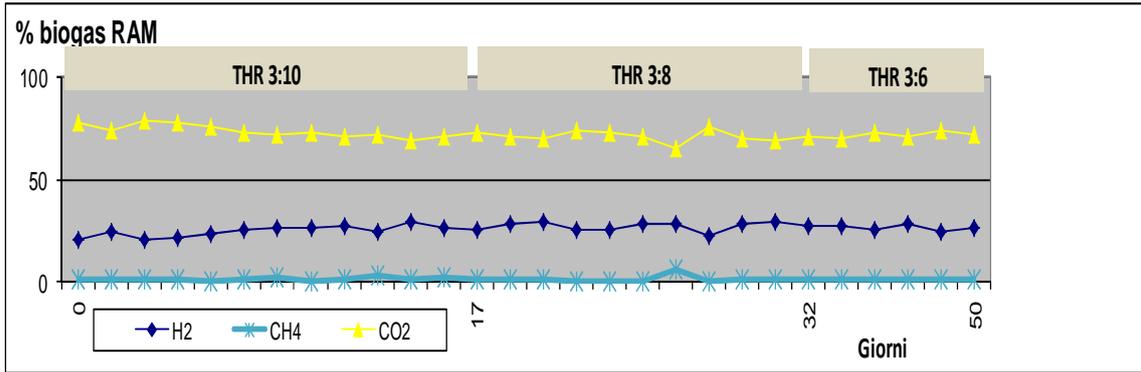


Figura 14a. Percentuali di produzione di biogas nel reattore acidogenico, per le differenti prove studiate.

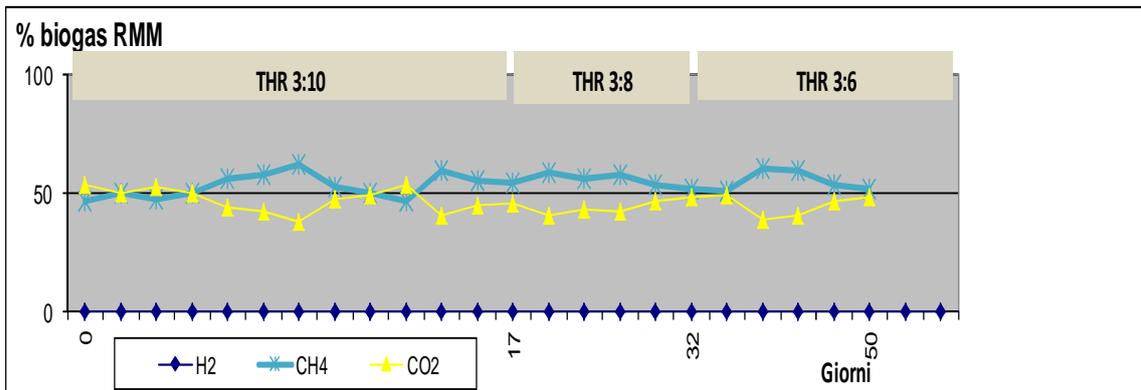


Figura 14b. Percentuali di produzione di biogas nel reattore metanogenico, per le diverse prove studiate.

La produzione di CH₄ avviene prevalentemente nella fase metanogenica, come si vede nella Figura 14b.

Viene inoltre illustrato come la CO₂ presenta percentuali uguali o inferiori del CH₄ durante tutte le prove. Tuttavia, è da notare che in un reattore metanogenico stabile, i valori di CH₄:CO₂ sono di solito nell'ordine di 70:30 approssimativamente.

Infine, si presenta la seguente Tabella, in forma di sintesi, con le percentuali di ciascuno dei gas nelle varie fasi del processo.

Tabella 6. Percentuali di produzioni di ogni prova.

	THR	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
RAM*	03:10	24.84	1.26	73.90
	3: 8	27.42	1.36	71.22
	3: 6	26.46	1.21	73.34
RMM*	03:10	0	49.93	50.07
	3: 8	0	51.59	48.41
	3: 6	0	56.32	43.68

* RAM: Reattore Acidogenico Mesofilico; RMM: Reattore Metanogenico Mesofilico.

Il reattore acidogenico, operando a 3 giorni con miscela di fanghi-glicerolo secondo lo studio realizzato, genera approssimativamente il 26% di H₂. Per quanto riguarda il reattore metanogenico, si è constatato che una diminuzione del THR provoca un aumento della percentuale di biogas dal 50% al 56% rispettivamente tra le prove di THR 3:10 e 3:6 giorni.

4.1.4.1 Rendimenti depurativi

In Tabella 7 si mostrano i litri di H₂ e CH₄ per grammo di COD consumata. Nel caso della produzione di H₂, si mantiene un'evoluzione abbastanza stabile durante tutto il processo. Mentre per il CH₄, per via dell'evidente fuga di gas prodotto durante alcuni giorni del processo e considerando che l'efficacia depurativa secondo la COD, SV e TOC corrispondenti a quei giorni è stata soddisfacente, abbiamo valori teorici basati sull'equivalenza stechiometrica di 0,35 m³ CH₄ per kg COD eliminata (efficienza depurativa stechiometrica ottimale).

Tabella 7. Rendimenti depurativi riscontrati per la produzione di biogas in ogni reattore.

	IH ₂ /gCOD	lCH ₄ /gCOD
THR 03:10	0.15	0.95
THR 3: 8	0.06	6.2
THR 3: 6	0.09	6.9

Finalmente, in conclusione, possiamo affermare che la co-digestione dei fanghi di depurazione e glicerolo può essere effettuata in modo efficiente in reattori con fasi separate. Per le condizioni testate, i migliori risultati si ottengono per THR 3:6 giorni, presentando rese depurative di 0,09 IH₂/gCOD e 6,9 lCH₄/gCOD consumato.

Per concludere questa sezione, nella Tabella 8 si riportano i risultati più rilevanti dello studio: "Ottimizzazione dei THR dei reattori acidogenici e metanogenici nei processi di co-digestione anaerobica mesofilici dei fanghi di depurazione e di glicerolo in fasi separate."

Tabella 8. Sintesi dei risultati dello studio

THR	Efficienza Depurativa (%)			Elim AGV(%)	% Biogas		Rend. Depurativo Biogas	
	COD	COT	SV		H ₂	CH ₄	IH ₂ /gCOD	LCH ₄ /gCOD
3:10	73	84	92	21	24.84	49.93	0.15	0.95
3: 8	74	90	90	33	27.42	51.59	0.06	6.2
3: 6	77	82	88	43	26.46	56.32	0.09	6.9

4.2 EFFETTO DELLA VELOCITÀ DI CARICA ORGANICA (VCO) APPLICATA AL PROCESSO

Una volta realizzata l'ottimizzazione dei THR del processo di co-digestione anaerobica dei fanghi di depurazione e di glicerolo, si è proceduto a sviluppare un secondo studio, volto a valutare l'effetto della VCO applicato al processo di co-digestione dei fanghi-glicerolo. La carica organica determina la quantità di substrato disponibile per la biomassa presente nel sistema. Tuttavia, la produzione di biomassa è condizionata sia dalla concentrazione del substrato in ambiente, che dalla velocità con cui viene fornito.

Il THR si riferisce al tempo necessario per il rinnovamento dell'alimentazione nei reattori. Esiste un effetto congiunto del THR e la carica organica applicata al sistema, che è la velocità di carica organica, essendo questa la relazione tra ambedue (THR e carica organica). I batteri della fase acidogenica produttori di H₂ sono resistenti ai cambiamenti del THR, invece i batteri metanogenici sono più sensibili e le variazioni nella VCO influiscono sulla loro densità di popolazione. Un sovraccarico organico provocherebbe da parte dei batteri metanogenici un accumulo di AGV a catena lunga, il pH scenderebbe inibendo il processo metanogenico fino al punto di bloccare completamente il processo anaerobico.

In questo studio si elaborano due prove secondo come specificato nel capitolo "Materiali e Metodi".

4.2.1 Evoluzione dell'efficienza depurativa.

In Figura 15, si mostrano le velocità di carica organica, VCO, espresse come gCODs/l·d, per l'alimentazione e gli effluenti di ciascuno dei reattori delle prove realizzate. Nel primo studio, la VCO alimentata alla fase acidogenica è stata di 7.82 gCOD/l·d raggiungendo una VCO media di 3.32 gCOD/l·d. Ciò rappresenta una percentuale di depurazione dell'ordine del 57%. In questa fase acidogenica, la maggior parte della materia organica in ambiente viene idrolizzata e convertita in AGV a catena corta, che sono il substrato facilmente biodegradabile della fase metanogenica. Nel secondo stadio metanogenico si consuma la più alta percentuale di COD solubile. In questo caso, la VCO media di entrata in questa fase è la sopra indicata uscente dalla acidogenica, cioè 3,32 gCOD/l·d, mentre la VCO media di uscita è stata di 0,95 gCOD/l·d.

Ciò rappresenta una percentuale di depurazione del 71 %.

Presi insieme, l'efficienza complessiva di eliminazione della COD solubile riscontrata nel processo totale è stata dell'88%.

Nel secondo studio si lavora con un VCO superiore all'ingresso della fase acidogenica, raggiungendo valori medi di 17.90 gCODs/l·d. In questo caso, la VCO media di uscita dalla fase acidogenica è stata di 13.00 gCODs/l·d, con una percentuale di depurazione del 27% di eliminazione di materia organica. Nella fase metanogenica la VCO media d'entrata è stata di 13.00 gCODs/l·d e quella di uscita di 4,50 gCODs/l·d, con una percentuale di eliminazione di COD del 65%.

L'efficienza globale del processo discese fino a un 74% per queste condizioni di operazione.

Vediamo chiaramente una diminuzione della efficienza depurativa nella seconda prova (74%) rispetto alla prima (88%) a causa dell'aumento di carica organica dei fanghi nella seconda prova. Questo sovraccarico organico è associato alla composizione dei fanghi di depurazione EDAR, poiché il glicerolo è mantenuto alla stessa concentrazione in tutte le prova.

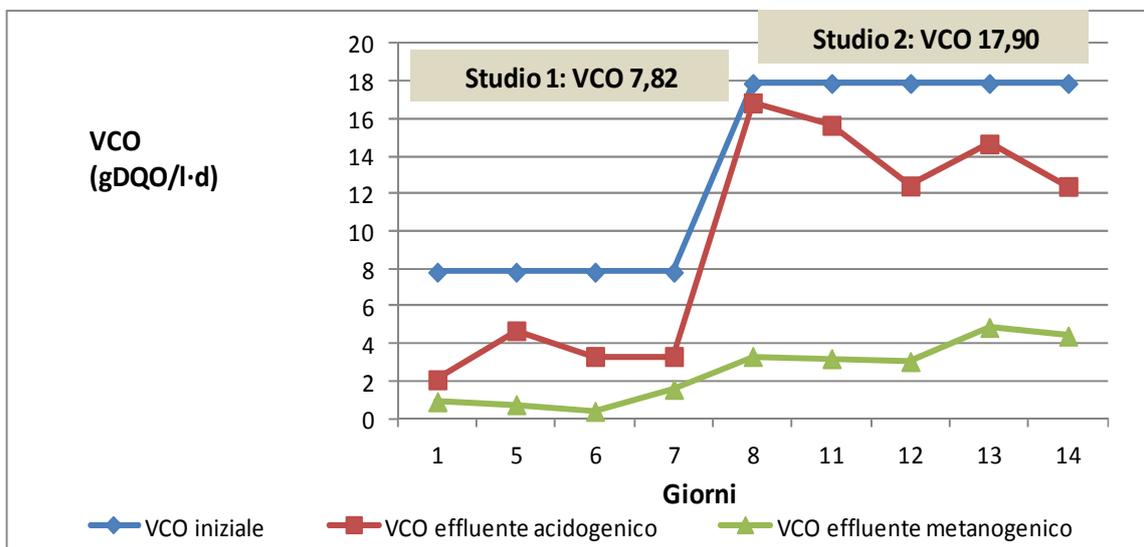


Figura 15. Velocità di cariche organiche per l'alimentazione, reattore acidogenico e reattore metanogenico nei due studi realizzati.

4.3 Evoluzione degli Acidi Grassi Volatili.

Nella Tabella 9 si mostrano i valori medi degli AGV registrati sia per l'alimentazione che per entrambi gli effluenti dei reattori. Risalta l'elevata concentrazione di acido propionico raggiunta nel reattore acidogenico, la più alta concentrazione rispetto agli altri acidi, in accordo con i dati pubblicati da Khanal et al. (2004). Ciò si spiega con la rapida conversione del glicerolo in acido propionico (Angelidaki et al. 1998). Nel reattore metanogenico si produce una alta eliminazione di tutti gli acidi.

Come si può osservare, la VCO ha una forte influenza sulla generazione degli acidi totali (Figura 16), in modo che un aumento della stessa nel secondo studio causa un incremento significativo degli acidi in entrambi i reattori. Ciò può complicare la stabilità del sistema, in quanto si potrebbe causare l'inibizione dello stesso se si superano determinate quantità stimate come inibitori. In ogni caso, anche se non si osserva una completa inibizione del processo perché si continuano a conseguire elevate efficienze, l'aumento dell'acido propionico in ambiente riduce l'efficienza depurativa del sistema.

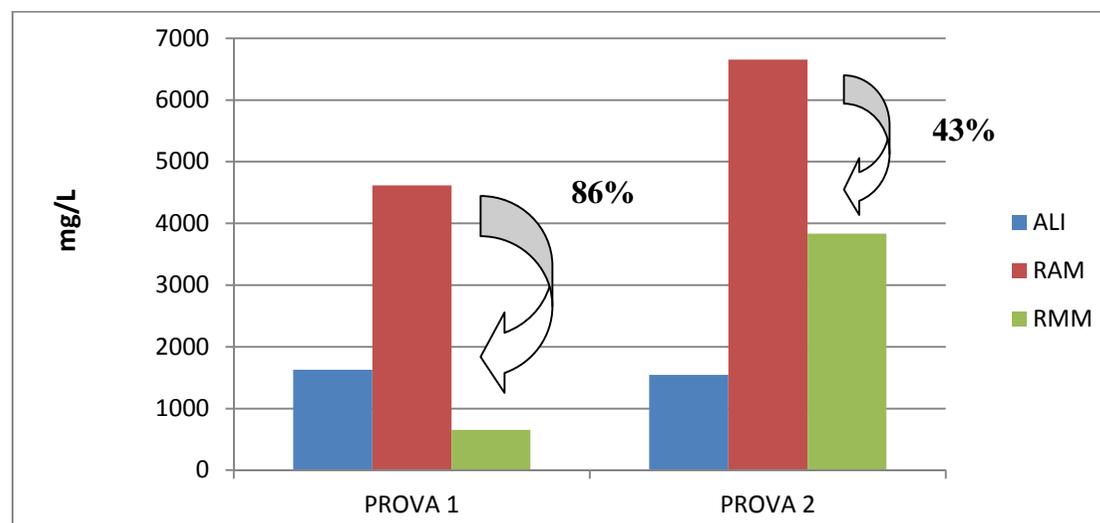
Così, per quanto riguarda i risultati finali di eliminazione degli AGV totali in ogni prova, **lo studio 1 presenta una percentuale complessiva di eliminazione di acidi del 86% contro il 43% dello studio 2.**

Tabella 9. Valori medi degli AGV in mg/l

Prova1	Acetico	Propionico	I.Butirrico	Butirrico	I.Valerico	Valerico	I.Caproico	Caproico	Eptanoico	n-butirrico	n-valerico	Ac.total (mg Acetico)
ALI	4,98E+02	4,59E+02	4,73E+01	1,11E+02	1,03E+02	5,33E+01	2,57E+01	9,53E+00	0,00E+00	1,58E+02	1,56E+02	1,63E+03
RAM	2,94E+02	1,29E+03	7,54E+01	4,54E+02	1,22E+02	8,83E+02	0,00E+00	9,22E+01	3,53E+01	5,29E+02	1,01E+03	4,62E+03
RMM	7,54E+01	2,38E+02	3,68E+01	5,29E+01	3,52E+01	4,31E+01	2,49E+00	4,07E+00	2,41E+00	8,96E+01	7,83E+01	6,52E+02

Prova2	Acetico	Propionico	I.Butirrico	Butirrico	I.Valerico	Valerico	I.Caproico	Caproico	Eptanoico	n-butirrico	n-valerico	Ac.total (mg Acetico)
ALI	6,13E+02	4,02E+02	3,28E+01	9,88E+01	6,22E+01	5,92E+01	1,00E+01	9,11E+00	5,49E-01	1,32E+02	1,21E+02	1,55E+03
RAM	4,59E+02	3,09E+03	8,99E+01	2,60E+02	1,19E+02	8,86E+02	7,34E-01	3,64E+01	4,09E+01	3,50E+02	1,00E+03	6,65E+03
RMM	1,15E+02	1,73E+03	1,27E+02	1,53E+02	1,54E+02	4,77E+02	8,52E-02	3,20E+01	2,26E+01	2,80E+02	6,30E+02	3,84E+03

Figura 16. Valori di AGV Totali nelle alimentazioni, nei reattori acidogenici e metanogenici per i due studi, espressi in mg/l.



4.4 Evoluzione della generazione dei gas e rendimenti.

Nelle figure 17a e 17b si mostrano i flussi del biogas generato nel reattore acidogenico e metanogenico, espressi come lbiogas/lreattore·d, dell'idrogeno prodotto nel reattore acidogenico, espresso come lH₂/lreattore·d e del metano prodotto in fase metanogenica espresso come lCH₄/lreattore·d. Essendo la media di generazione dell'idrogeno per il primo studio di 0,12 lH₂/l·d e del metano di 1,40 lCH₄/l·d. Rispetto ai valori medi della seconda prova, 0,10 lH₂/l·d e 0,80 lCH₄/l·d, vediamo come si produce un calo nella seconda parte dello studio come conseguenza della carica organica.

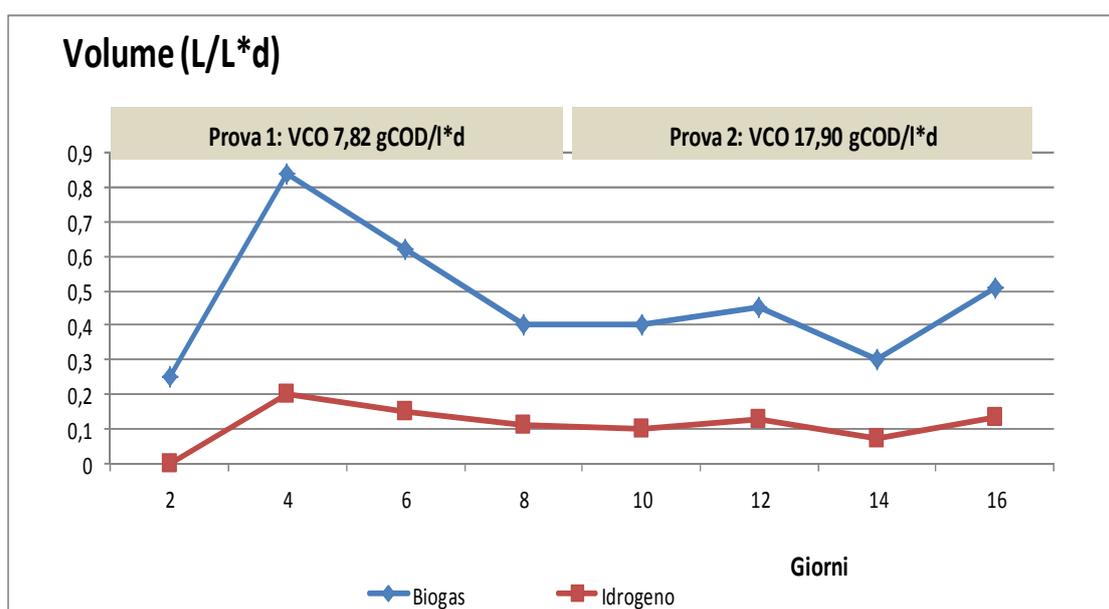


Figura 17a. Evoluzione del volume di idrogeno e biogas generato nel reattore acidogenico.

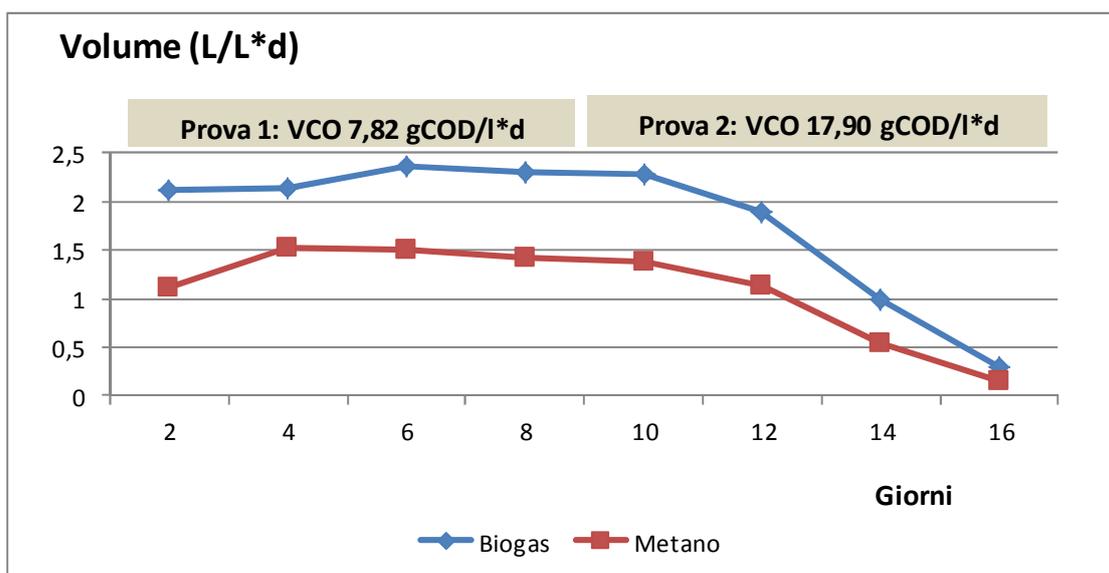
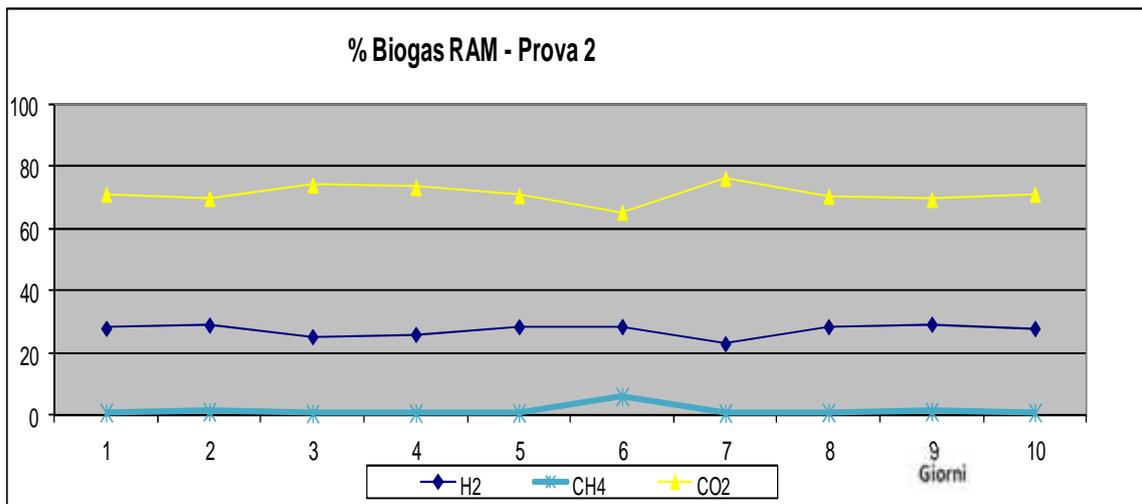
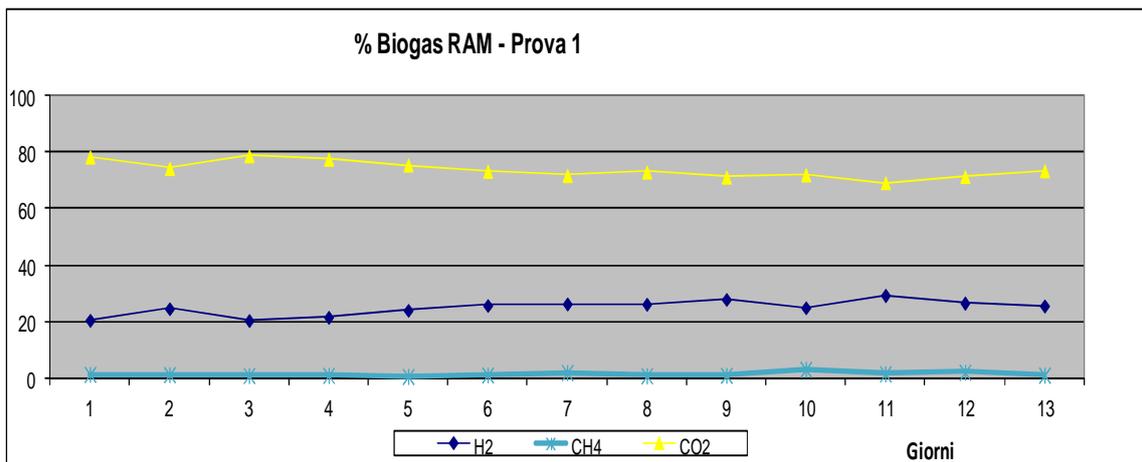


Figura 17b. Evoluzione del volume di metano e biogas generato nel reattore metanogenico.

La produzione di H_2 avviene nella fase acidogenica. In questa fase la componente principale registrata è stata la CO_2 con il 76,11%, seguita dall' H_2 con il **22,76%**, con la restante corrispondente al CH_4 , che si assume provenga dai batteri acidogenici che generano CH_4 a partire dal consumo di H_2 in ambiente. La produzione di CH_4 avvenuta principalmente nella fase metanogenica con **il 60%** di tutto biogas registrato, essendo il restante 40% di CO_2 , valori tipici di processi stabili.

La Figura 18 mostra l'evoluzione della produzione di biogas (bioidrogeno e biometano) in forma soddisfacente nel primo studio, mentre che l'aumento della VCO fino a 17,9 gCODs/l·d provoca una diminuzione dei gas generati per l'eccessivo carico organico a cui i microrganismi sono sottoposti, vedendo influenzate le percentuali di produzione globale con un decremento.



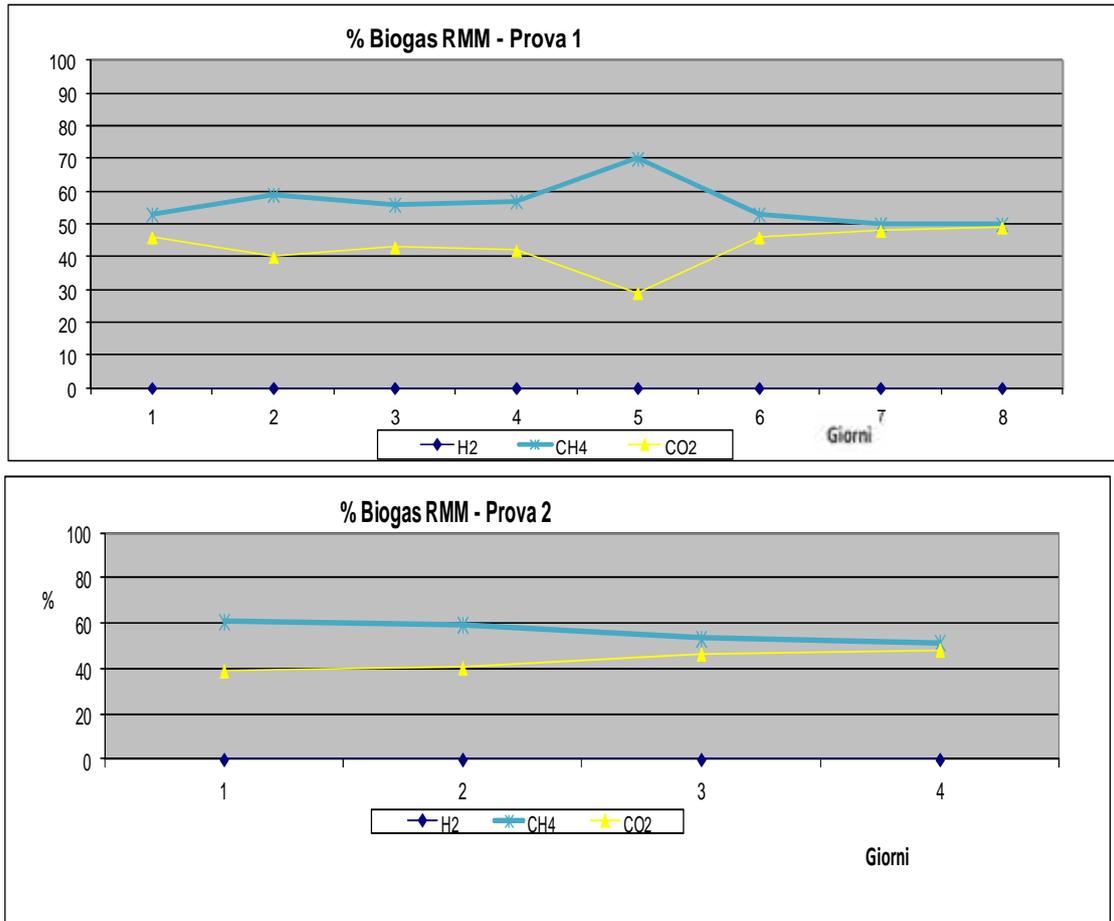


Figura 18. Percentuali di produzione di biogas nei reattori acidogenici e metanogenici nei due studi realizzati.

Infine, in forma di sintesi, si rappresenta la seguente Tabella 10 con le percentuali di ciascuno dei gas nelle diverse fasi del processo.

Tabella 10. Percentuali produzioni in ogni prova.

		H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)
Prova 1	RAM *	24.18	1.39	74.43
	RMM *	0	62.39	37.61
Prova 2	RAM *	26.46	1.21	72.34
	RMM *	0	56.32	43.68

RAM: Reattore Acidogenico Mesofilico; RMM: Reattore Metanogenico Mesofilico.

4.4.1.1 Rendimenti depurativi.

La Tabella 11 riassume i litri di H₂ e CH₄ per grammo di COD consumata, marcando la stessa tendenza di produzione che la rimozione della materia organica, cioè, diminuisce l'efficienza depurativa con il brusco cambiamento della carica organica contenuta nei fanghi dell'EDAR.

Tabella 11 . Rendimenti riscontrati per la produzione di biogas.

	IH ₂ / g COD	ICH ₄ / g COD
Prova 1	0.38	2.40
VCO	0.85	0.26
	0.61	0.32
Prova 2	2.85	0,08
VCO	1.28	0,08
	0.56	0.09
	0.84	0.05
	0.52	0.02

Finalmente, in conclusione, possiamo dire che la co-digestione dei fanghi di depurazione e glicerolo può essere effettuata in modo efficiente in reattori con fasi separate. Per le condizioni testate, i migliori risultati si ottengono con VCO di alimentazione di 7,82 gCOD/l·d (Studio 1), presentando rendimenti depurativi di 0,73 lH₂/gCOD e 0,29 lCH₄/gCOD consumato. Il rendimento è stato calcolato sulla media degli ultimi due valori ottenuti alla fine di ogni fase, considerando il sistema in regime di stabilità.

5 CONCLUSIONI

In questa sezione si esplicitano le principali conclusioni ottenute a partire dal lavoro sperimentale effettuato, soddisfacendo i diversi obiettivi pianificati.

5.1 OBIETTIVO 1: Ottimizzare i THR dei reattori acidogenici e metanogenici nel processo di co-digestione anaerobica mesofilica dei fanghi di depurazione e glicerolo in fasi separate, per massimizzare la produzione di idrogeno e metano.

- L'attivazione dei digestori anaerobici mesofilici di laboratorio in fasi separate, per il trattamento delle miscele di fanghi dei depuratori e glicerolo, può essere conseguita riempiendo dette unità con effluenti mesofilici di un reattore industriale attivo che opera in condizioni adeguate (concretamente, l'effluente procedente da digestori mesofilici dei fanghi EDAR) e aggiungendo quantità di alimentazione secondo il THR imposto nel reattore acidogenico (THR: 3 giorni). L'alimentazione del reattore metanogenico sarà l'effluente precedente dall'anteriore unità acidogenica in quantità dipendenti dal THR imposto (THR: 10 giorni).
- E' importante mantenere il pH ottimale in ogni reattore. Questa sistematica è stata molto efficace, rilevando alcune alterazioni in determinati momenti dello studio, dovute principalmente alle variazioni delle caratteristiche dei fanghi freschi di alimentazione.
- Gli studi svolti permettono di concludere la viabilità tecnica del trattamento anaerobico mesofilico in fasi separate per la co-digestione di miscele di fanghi di depurazione con glicerolo nelle condizioni testate.
- L'efficacia depurativa nelle tre prove (3:10, 3:8 e 3:6), è stata molto soddisfacente, mettendo in evidenza l'eliminazione di materia organica misurata come COD solubile, che ha avuto una efficienza complessiva del 73% per la prova a 3:10 giorni di tempo di ritenzione nei reattori acidogenici e metanogenici rispettivamente. L'efficienza raggiunge il 74% per la prova a 3:8 giorni di tempo di ritenzione nei reattori acidogenici e metanogenici

rispettivamente. Per ultimo, l'efficienza raggiunge il 77% per la prova a 3: 6 giorni di ritenzione nei reattori acidogenici e metanogenici rispettivamente.

- Nei reattori acidogenici si raggiungono concentrazioni di AGV adeguate, senza rilevare alcun accumulo che potrebbe provocare l'inibizione del sistema nella fase metanogenica. A titolo di confronto nelle tre prove, quella che raggiunge la più alta percentuale di eliminazione è stata a THR 3:6 giorni con un 43% di eliminazione di acidi, seguita dalla prova a THR 3:8 con un 33% e infine quella a THR 3:10 con il 21%.
- In relazione alla produzione di biogas, la composizione dello stesso presenta concentrazioni intorno al 20-30% di idrogeno e 50-60% di metano nel corso di tutto lo studio.
- In quanto al rendimento di metano, presenta valori medi di 0,95, 2,1 e 7 lCH₄/gCOD per le prove di THR 3:10, 3:8, 3:6 rispettivamente. Dove, ancora una volta, possiamo confermare una maggiore depurazione nell'ultima prova realizzata.
- Pertanto, secondo i dati sperimentali, la prova con THR 3:6 giorni è, dal punto di vista ambientale, il processo più favorevole.

5.2 OBIETTIVO 2: Studiare l'effetto dell'aumento della velocità di carica organica (VCO) applicata al processo.

Il processo di co-digestione anaerobica di fanghi di depurazione EDAR e glicerolo in tecnologia di fase separata è viabile nelle condizioni operative testate (THR. 3gg : 6gg), essendo un'alternativa alle operazioni tradizionali.

Tuttavia, si osserva una forte influenza della VCO sull'efficienza depurativa del processo e nella generazione di H₂ e CH₄, similmente a quanto riferito da altri autori nella co-digestione di glicerolo con distinti rifiuti organici come la FORSU (Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano), (Ponsà, S.; Gea, T.; Sánchez, A. 2011).

Nel caso del primo test, con VCO di 7,82 gCOD/l·d, l'efficienza depurativa misurata come eliminazione della COD è stata dell'88% e la percentuale di produzione di biogas del 24,18% e 63,34% di idrogeno e metano rispettivamente.

Invece per la seconda prova, con VCO di 17,90 gCOD/l·d, l'efficienza depurativa misurata come la rimozione della COD è stata del 74%, la percentuale di idrogeno del 26,46% e di metano del 56,32%.

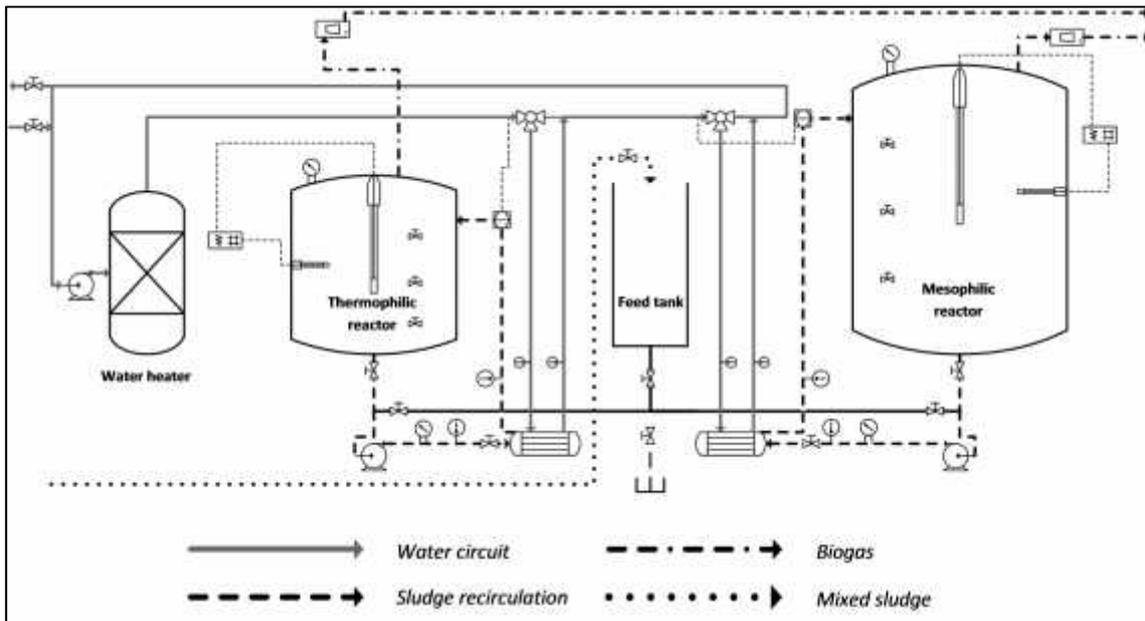
Anche nella evoluzione degli AGV sono state osservate grandi differenze, essendo la percentuale di AGV per la prima prova dell'ordine dell'86% e per la seconda prova del 43%.

Questa influenza della VCO si manifesta anche nei dati riferiti ai litri di biogas per grammo di COD consumata, essendo per la prima prova con VCO di 7,82 gCOD/l·d un valore medio di 2 lCH₄/gCOD, con produzione di metano di 1.40 lCH₄/l·d.

Per la seconda prova con VCO di 17.90 gCOD/l·d, si è ottenuto un valore medio di 0,06 lCH₄/gCOD e produzione di metano di 0,80 lCH₄/l·d.

5.3 PROSPETTIVE FUTURE DELL'ATTIVITÀ DI RICERCA

Lo studio svolto in questa Tesi rientra insieme a studi precenti e alcuni in fase di conclusione, dentro del progetto di ricerca sulla Co-digestione Anaerobica in atto presso il Dipartimento di Tecnologie Ambientali. L'insieme delle informazioni scientifiche ottenute serviranno a elaborare i parametri corretti per l'attivazione del passo successivo del progetto cioè, l'avviamento di un impianto pilota (Figura 19) costruito all'interno dell'EDAR Cadice - San Fernando in collaborazione con l'Università di Cadice. Un impianto composto da un reattore acidogenico da 250 litri e uno metanogenico da 500 litri, direttamente proporzionale all'impianto del laboratorio. In vista dei risultati, si opterà impiegare un THR della fase acidogenica della metà di quello metanogenico, per avere il miglior rapporto di produzione di biogas, aspetto fondamentale per la gestione economica della stazione di depurazione. Come si può vedere dall'immagine panoramica, l'impianto ha una predisposizione per lo stoccaggio sia di metano che idrogeno (Figura 20) in previsione dei possibili aumenti di produzione dovuti alle attuazioni consequenziali della ricerca.



a)



b)

Figura 19. Impianto pilota: a) Progetto tecnico - b) Impianto pilota UCA-EDAR



Figura 20. Campane di stoccaggio biogas

6 BIBLIOGRAFIA

- Amann, R.I.; Binder, B.J.; Olson, R.J.; Chisholm, S.W.; Devereux, R.; Stahl, D.A. (1990). “Combination of 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes with flow cytometry for analyzing mixed microbial populations”. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 56, p.1919–1925.
- Amann, R.I.; Krumholz, L.; Stahl, D.A. (1990). “Fluorescent-oligonucleotide probing of whole cells for determinative phylogenetic and environmental studies in microbiology”. *Journal of Bacteriology*, v. 172, p. 762–770.
- APHA; AWWA; WPC (1995). “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. 19th ed. Washington, DC, New York, USA.
- Ariesyady, H.D.; Ito, T.; Okabe, S. (2007). “Functional bacterial and archaeal community structures of major trophic groups in a full-scale anaerobic sludge digester”. *Water Research*, v. 41, p. 1554-1568.
- Arriaza, A. J., Fernández, F., López, M. A., Muñoz, M., Pérez, S., Sánchez, A. (2008). *Estadística Básica con R y R-Commander*. Universidad de Cádiz.
- Url: <http://ocw.uca.es/file.php/21/ebrcmdr.c6.pdf>
- APHA, AWWA, WPCF (1989). “Metodi normalizzati per analisi delle acque potabili e residuali”. Editoriale Días De Santos, S.A. Edición en Español (1992).
- Armengol Grau, Oriol Farré. Situazione e potenziale di valorizzazione energetica diretta dei rifiuti. Studio tecnico PER 2011-2020.

- Casares Tejada, A.C. (2006) "La produzione e l'uso del Biodiesel in Spagna. Caso particolare dell'Andalusia" in contribuzione all'Economia, Testo completo in <http://www.eumed.net/ce/>.
- Da Silva, G.P.; Mack, M.; Contiero, J. (2009). Glycerol: a promising and abundant carbón source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*, 27:30-39.
- Studio basico del biogas. Agencia Andalusia dell'Energia.
- Fountoulakis, M.S.; Manios, T. (2009). Enhanced methane and hydriegen production from municipal solid waste and agro-industrial by-products co-digested with crude glycerol. *Bioresource Technology*, 100, 3043-3047.
- Piano Nazionale Integrato dei Rifiuti (2008-2015).
- Ponsá, S.; Gea, T.; Sánchez, A. (2011). Anaerobic co-digestion of the organic fraction of municipal solid waste with several pure organic co-substrate. *Biosystem Engineering*, 101, 352-360.
- Possibilità di sfruttamento industriale chimico del Glicerolo. Produzione chimica energetica . Novembre 2009.
- Siles, J.A.; Martín, M.A.; Chica, A; Martín, A. (2009). Anaerobic digestion of glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Thecnology*, 100, 5609-5615.
- Tesi dottorale. Caratterizzazione cinetica della degradazione anaerobica termofilica secca della Forsu. Effetti di differenti pretrattamenti sulla biodegradazione del rifiuto. Luis Alberto Fernández Guelfo (2008).
- Tesi dottorale. Ottimizzazione della gestione anaerobica in fasi sequenziali di temperatura dei fanghi EDAR. de EDAR. Victor Riau Arenas (2011).

- Zahedi, S.; Romero, L.I.; Sales, D.; Solera, R.(2011). Ottenimento di idrogeno dalla degradazione anaerobica della Forsu. *Ingenieria Chimica*, giugno, 64-68.
- Navarro A. F., Cegarra J., Roig A., García D. (1993). Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. *Bioresour. Technol.* 44, 203-207.
- Kepner, R.L.; Pratt, J.R. (1994). "Use of fluorochromes for direct enumeration of total bacteria in environmental samples: past and present". *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, v. 58, p. 603-615.
- Solera, R.; Romero, L.I.; Sales, D. (2001a). "Determination of the Microbial Population in Thermophilic Anaerobic Reactor: Comparative Analysis by Different Counting Methods". *Anaerobe*, v. 7, p. 79-86.