

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea in Fisica

**Modellizzazione di un digestore anaerobico  
per la produzione di biogas da rifiuti  
zootecnici**

**Relatore:**  
Professor Andrea Contin

**Presentata da:**  
Lorenzo Bercelli

Anno Accademico 2020/2021

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>La Digestione Batterica</b>	<b>3</b>
Modellizzazione dinamica della Digestione Batterica . . . . .	4
<b>Funzionamento del Digestore</b>	<b>5</b>
Dati raccolti dal Digestore . . . . .	6
<b>Scelta del Modello</b>	<b>8</b>
Modello Statico . . . . .	10
<b>Applicazione del Modello</b>	<b>11</b>
Confronto coi Dati . . . . .	12
<b>Risultati</b>	<b>13</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>13</b>
Criticità . . . . .	13
Proposte per un Seguito . . . . .	14
<b>Riferimenti</b>	<b>15</b>
<b>Testi Consultati</b>	<b>17</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>20</b>

## Introduzione

Il digestore anaerobico è una vasca contenente materiale organico in decomposizione (*substrato*). Selezionando le popolazioni batteriche che operano questa decomposizione, si può ottenere una digestione del substrato che produca una miscela di metano e anidride carbonica (*biogas*) come materiale di scarto. Il substrato digerito a seguito della permanenza nel digestore (*digestato*), povero di attività biologica ma ricco di micronutrienti, può infine essere smaltito facilmente, per esempio spargendolo sul suolo come fertilizzante.

I due vantaggi apportati dal digestore sono quindi la produzione di biogas e la trasformazione di materiale organico in decomposizione in digestato. La decomposizione di materiale organico è infatti un processo potenzialmente pericoloso, fonte di cattivi odori, agenti patogeni e emissioni di metano, un gas con un potente effetto serra, nell'atmosfera. Attraverso la decomposizione controllata nel digestore anaerobico otteniamo invece un digestato già largamente decomposto e dunque privo di carica patogena, quasi inodore e con un potenziale metanogeno già largamente speso<sup>1</sup>.

La grande adattabilità dei processi batterici fa sì che il materiale organico che alimenta il digestore possa provenire da fonti disparate come la raccolta di rifiuti organici, i liquami provenienti da allevamenti o da fogne, gli scarti organici di produzione (siero di latte, paglia, uva spremuta et cetera) o da materiale agricolo coltivato appositamente per produrre biogas.

Vi sono infatti digestori la cui unica finalità è la produzione di biogas. Questi vengono dunque alimentati con materiale agricolo ad alto potenziale metanogeno, solitamente cereali.<sup>2</sup> Ve ne sono altri invece la cui finalità primaria è lo smaltimento dei rifiuti. Questi vengono dunque alimentati con, per esempio, le deiezioni animali generate dagli allevamenti.

In questo lavoro ci occuperemo nello specifico di un digestore del secondo tipo, costruito da Schmack Biogas Srl. e di proprietà di Inewa Srl., annesso ad un allevamento di vacche da latte, di proprietà dell'azienda agricola famiglia Montagnini di San Pietro in Casale. Questo digestore trasforma i liquami provenienti dalla stalla e gli scarti agricoli della coltivazione di foraggio in digestato e biogas.

---

<sup>1</sup>Clemens et al. (2006) riporta che il metano emesso durante lo stoccaggio del digestato di liquami è circa 10 volte minore rispetto al metano emesso dagli stessi liquami non digeriti. Massé et al. (2011) riporta che 1/3 delle emissioni GHG di origine zootecnica derivano dalle esalazioni provenienti dai liquami stoccati. Steinfeld et al. (2006) riporta che la zootecnia è responsabile del 18% delle emissioni di GHG globali. Facendo una rapida stima, l'adozione globale di digestori anaerobici di liquami zootecnici potrebbe portare ad una riduzione del 5% delle emissioni di GHG globali, assumendo che il metano prodotto dai digestori vada a sostituire fonti energetiche che emettono tanta CO<sub>2</sub> per Joule quanto la combustione di metano (per esempio una centrale metà a carbone e metà a energia solare, basandomi sui dati in Jurich (2016))

<sup>2</sup>Benché la produzione di biogas da materiale organico sia una fonte di energia rinnovabile potenzialmente a basso impatto ambientale, per confrontarla con l'impatto ambientale di altre fonti energetiche è necessario considerare l'impatto della sua intera filiera. In particolare nel caso di digestori alimentati a prodotti agricoli non di scarto, vi possono essere situazioni in cui l'impatto ambientale del trasporto e produzione delle materie prime (emissione di gas serra, inquinamento delle falde acquifere, erosione del suolo, deforestazione), sommato all'impatto ambientale della produzione e utilizzo del biogas, risulti comparabile a quello provocato dall'estrazione e utilizzo di combustibili fossili.

Obiettivo del lavoro è ottenere una migliore comprensione del funzionamento del digestore attraverso la modellizzazione dei processi fisico-chimici coinvolti nella digestione batterica e validare il modello scelto applicandolo ad un digestore industriale.

## La Digestione Batterica

La digestione batterica è costituita da varie reazioni chimiche esoergoniche, catalizzate da diverse popolazioni batteriche al fine di ricavare l'energia necessaria per la loro riproduzione. Spesso i prodotti di una reazione catalizzata da una popolazione batterica sono i reagenti necessari alla reazione catalizzata da un'altra popolazione batterica; Queste popolazioni batteriche si sviluppano dunque in un equilibrio simbiotico e dinamico, generando un processo chimico complesso e resiliente, che si adatta più o meno rapidamente alle variazioni della composizione del substrato e delle variabili ambientali (temperatura, composizione atmosferica, pressione et cetera) entro cui opera.

Il modello più utilizzato nella letteratura (fra i tanti cito la chiarissima fonte secondaria Cecchi et al. 2005) per rappresentare questo processo ipotizza cinque popolazioni batteriche e quattro fasi digestive:

- *fase idrolitica*: Innanzitutto i composti organici complessi del substrato (carboidrati, grassi e proteine) vengono trasformati in composti semplici e solubili (monosaccaridi, amminoacidi, acidi grassi, glicerolo) dai *batteri idrolitici*
- *acidogenesi*: in seguito i *batteri acidogenici* degradano i composti organici semplici in *acidi grassi volatili* e anidride carbonica
- *acetogenesi*: i *batteri acetogeni* trasformano gli *acidi grassi volatili* in *acido acetico*, anidride carbonica e idrogeno
- *metanogenesi*: i *batteri acetoclasti* degradano l'acido acetico in *metano* e anidride carbonica, i *batteri idrogenotrofi* operano l'ossidazione anarobica dell'idrogeno e ossidoriduzione del carbonio della anidride carbonica con conseguente formazione di metano e acqua.

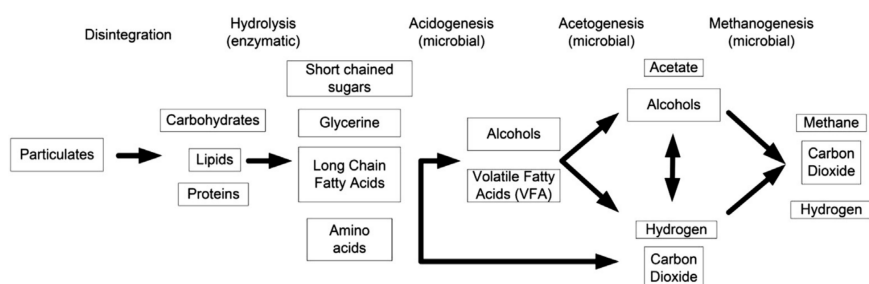


Figura 1: Illustrazione del processo digestivo presa da Lauwers et al. (2013)

Il presente modello può essere complicato dalla considerazione degli effetti inibitori o promotori della concentrazione di alcuni reagenti sulle varie reazioni (ammoniaca, idrogeno libero, acidi grassi, acido solforico) e dalla considerazione

degli effetti di variabili fisiche come la concentrazione e l'omogeneità della sostanza secca nel substrato iniziale e la temperatura e pressione a cui avviene la digestione. (vedi ad esempio il modello molto comprensivo descritto in Angelidaki et al. 1999)

Come sostenuto in Lauwers et al. (2013), benché utilizzare modelli più complessi offra maggiore precisione predittiva, la loro maggiore fragilità, ossia la maggiore rigidità delle assunzioni necessarie a giustificare il modello e la maggiore sensibilità delle predizioni rispetto a piccole variazioni dei parametri di input li rende poco adatti all'utilizzo in condizioni industriali, dove la grande variazioni delle condizioni di contorno (guasti tecnici, variazioni del substrato, variazioni ambientali di temperatura e pressione, variazioni del regime di alimentazione del digestore) e la significativa imprecisione dei sensori (la cui manutenzione e ricalibrazione richiede l'interruzione della produzione e viene dunque intrapresa raramente) rende necessario invece l'utilizzo di modelli robusti, come il presente.

## Modellizzazione dinamica della Digestione Batterica

Possiamo descrivere quantitativamente la crescita delle varie popolazioni batteriche e la variazione nel tempo dei reagenti delle reazioni da esse catalizzate (da qui in avanti detti *substrati*) applicando alle singole fasi il modello cinetico di Monod, il più usato in letteratura (fra i tanti D. T. Hill e C. L. Barth 1977 sono due esempi particolarmente dettagliati) per descrivere le cinetiche di reazione della digestione batterica. Otteniamo che ogni fase può essere descritta da un sistema di due equazioni differenziali lineari di prim'ordine, una per descrivere la crescita batterica e un'altra per descrivere la digestione del substrato:

il primo tipo di equazione differenziale, che descrive la crescita di una determinata popolazione batterica  $x$  con concentrazione  $X$  in funzione della velocità di digestione di un determinato reagente  $s$  con concentrazione  $S$ , prende la forma

$$\frac{dX}{dt} = Y \frac{dS}{dt} - k_d X$$

dove  $Y$ , il coefficiente di rendimento di crescita, è il rapporto tra la massa batterica prodotta (a seguito della riproduzione della popolazione  $x$ ) e la massa di substrato digerita e  $k_d$ , il coefficiente di decadimento della popolazione batterica, è correlato all'emivita della popolazione  $x$ .

Il secondo tipo di equazione differenziale, che descrive la velocità di digestione di un determinato substrato  $s$  con concentrazione  $S$  da parte della popolazione batterica digerente  $x$  con concentrazione  $X$ , prende la forma

$$\frac{dS}{dt} = K_M X \frac{S}{K_S + S}$$

dove  $K_M$  è la massima velocità di digestione del substrato da parte della popolazione  $x$  e  $K_S$ , il coefficiente di semisaturazione, è la concentrazione di  $s$  alla quale la velocità di utilizzo del substrato per unità di massa di  $x$  è pari alla metà della velocità massima.

Dalla combinazione delle due equazioni cinetiche si ricava:

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dt} = K_m Y \frac{S}{K_S + S} - k_d$$

Definendo con  $\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$  la velocità assoluta di crescita della popolazione  $x$  e con  $\mu_M = K_M Y$  la velocità di crescita massima, possiamo riscrivere la precedente equazione come  $\mu = \mu_M \frac{S}{K_S + S} - k_d$ . Poiché  $\mu_M$ ,  $K_S$  e  $k_d$  sono valori caratteristici di una determinata popolazione batterica in un determinato substrato, la precedente formula ci permette di stimare la velocità di crescita di una popolazione  $x$  a partire dalla misura sperimentale della concentrazione di un determinato substrato  $S$ . Risolvendo il sistema di equazioni che descrivono le varie fasi è possibile, partendo dalla variazione di concentrazione delle varie componenti del substrato durante la permanenza nel digestore (misurata confrontando la composizione chimica del substrato d'ingresso col digestato) e dalle caratteristiche operative del digestore che determinano i vari valori di  $K_S$  e  $\mu_M$ , stimare la quantità di idrogeno e acido acetico digerito e dunque, essendo i rapporti stechiometrici tra idrogeno, acido acetico e metano noti (4:1 per l'idrogeno:metano e 1:1 per l'acido acetico:metano), la quantità di metano prodotta.

Per una trattazione più approfondita si rimanda a Rubin e Riznichenko (2014).

## Funzionamento del Digestore

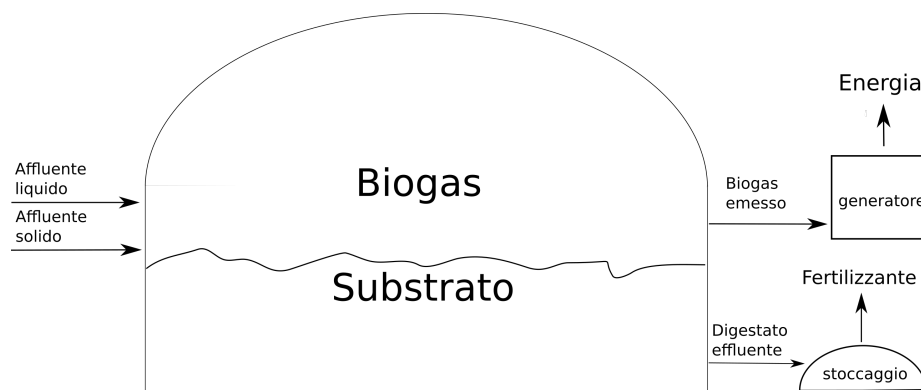


Figura 2: Schema del digestore

Il particolare digestore presso cui ho lavorato durante la stesura della presente tesi è un digestore con una potenzialità produttiva di 300 kWh, a cui afferisce ogni giorno una massa (detta *affluente*) composta da: circa 50 metri cubi di liquami (una miscela di urina e feci bovine) dall'allevamento bovino adiacente; 9.5 tonnellate di stallatico (una miscela di feci bovine e paglia) e 2.5 tonnellate di mais<sup>3</sup>

All'interno del digestore il substrato affluito viene mescolato continuamente con due grosse pale (*agitatori*), e ne viene espulsa ogni giorno una quantità (*effluente*) di volume comparabile al volume dell'affluente, quindi circa 50 metri cubi, così da mantenere il volume del substrato contenuto nel digestore entro un intervallo adeguato. l'affluente resta dunque all'interno del digestore per un periodo medio

<sup>3</sup>l'aggiunta di cereali alle feci animali migliora la stabilità della digestione batterica, tamponando l'alto contenuto di ammoniaca (inibitrice) del substrato, e ne aumenta la digeribilità, aumentando la quantità di carbonio (collo di bottiglia nella digestione di feci) a disposizione dei batteri, vedi Lima et al. (2016)

di 48 giorni. La durata di questo periodo è chiamata in letteratura *Hydraulic retention time, HRT*.

Il biogas prodotto dalla digestione viene mantenuto all'interno del digestore ad una pressione scelta dall'operatore, solitamente tra gli 0.6 e i 2 bar<sup>4</sup> ed una quantità determinata dall'operatore viene dunque emessa ogni giorno in appositi generatori che, bruciandola, producono energia elettrica.

Vi è inoltre una valvola di sfogo che permette la fuoriuscita del biogas nel caso che la pressione superi un livello di guardia. Il progetto del digestore prevede anche una torcia che bruci il gas in eccesso nel caso che la pressione superi un livello di guardia inferiore a quello che permette la fuoriuscita del biogas dalla valvola. Rispetto alla valvola di sfogo, la torcia avrebbe il doppio vantaggio di diminuire le emissioni di gas serra (La CO<sub>2</sub> prodotta dalla combustione del metano ha un effetto serra molto minore di quello della stessa quantità di metano non bruciato) e di misurare la quantità di biogas bruciato, permettendo un bilancio di massa più preciso. Questo renderebbe la valvola di sfogo una misura di ultimo ricorso, che si attiva soltanto in caso di malfunzionamento della torcia. Purtroppo al giorno della stesura di questa tesi la torcia non è ancora stata installata.

## Dati raccolti dal Digestore

Il digestore ha al suo interno sensori per la misurazione di:

- Pressione del gas
- Composizione del gas (percentuali nel gas di: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>)
- Flusso in uscita di gas
- Temperatura del substrato e del gas
- Volume del substrato
- Flusso dell'affluente liquido
- Massa dell'affluente solido scaricata giornalmente
- Assorbimento di corrente da parte degli agitatori

Quest'ultimo dato è un diretto indicatore della densità di sostanza secca del substrato: tanto più è denso il liquame, tanto maggiore è la resistenza incontrata dalle pale dell'agitatore, e dunque tanto maggiore la potenza erogata dal motore elettrico e tanto maggiore la corrente da esso assorbita.

Importante segnalare che non viene misurato, a causa di un errore nella costruzione dell'impianto, il flusso effluente. Questo rende imprecisa la stima della quantità di digestato espulso in un determinato intervallo di tempo e dunque inficia la possibilità di fare un preciso bilancio di massa. Ci costringe ad assumere che la quantità di substrato contenuta nel digestore sia costante e che dunque la massa effluente sia sempre uguale alla massa affluente meno la massa emessa sotto forma di biogas.

Altro problema significativo nella raccolta dati sono state le frequenti ostruzioni della pompa responsabile di immettere nel digestore l'affluente liquido. In questi

---

<sup>4</sup>aumentare la pressione è un modo per disincentivare la produzione di ammoniaca libera (inibitore della digestione batterica), mentre ridurla disincentiva la produzione di acido solforico, prodotto di scarto della digestione che sopra una concentrazione critica genera un ambiente tossico per le popolazioni batteriche, vedi Vasiliev et al. (1995). La pressione ha anche un ruolo nel determinare la concentrazione di metano nel biogas, vedi Mateescu (2016)

casi è stato necessario immettere manualmente il liquame, senza poter dunque misurare correttamente la quantità immessa. Il dato di flusso dell’affluente liquido deve dunque essere considerato come approssimativo.

Un’ultimo difetto della misurazione dei dati è dovuto all’assenza di un flussimetro che misuri il gas fuoriuscito dalla valvola di sfogo. Essendomi impossibile stimarne la quantità ho dovuto assumere che non si siano mai verificate fuoriuscite di gas dalla valvola. Osservando l’andamento orario della pressione risulta evidente che, essendo la combustione di biogas abbastanza costante e la digestione batterica di natura troppo graduale per spiegare variazioni così improvvise, le rapide riduzioni di pressione a seguito dei picchi siano dovute alla fuoriuscita di gas dalla valvola. L’assunzione obbligata non è dunque coerente con la realtà osservata.

Sono anche state svolte delle analisi chimiche in laboratorio –eseguite da Schmack Biogas Service GmbH a Schwandorf, in Germania– sui campioni raccolti dai substrati affluenti (liquame, letame e mais) e dal substrato in fermentazione presente all’interno del digestore.

Purtroppo il costo e la complessità logistica di effettuare queste analisi ha fatto sì che sugli affluenti siano state effettuate una sola volta durante il mio periodo di tirocinio. Altro errore della raccolta di questi dati è stato l’aver campionato il liquame in un giorno diverso dal resto. Al fine di compararli sarò infatti costretto ad assumere che la consistenza dei campioni raccolti il 23/11 non sia cambiata al giorno del campionamento del liquame.

I risultati delle analisi chimiche sono riportati di seguito:

Tabella 1: Analisi chimiche degli affluenti

Data campionamento	Substrato	% Sostanza secca organica	% Sostanza secca
20/01/2021	Liquame	$9,0 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
23/11/2020	Letame	$19,4 \pm 0,1$	$25,5 \pm 0,1$
23/11/2020	Mais	$74,6 \pm 0,1$	$75,9 \pm 0,1$

Tabella 2: Analisi chimiche dell’effluente

Data campionamento	Substrato	% Sostanza secca organica	pH
23/11/2020	Digestato	$6,1 \pm 0,1$	7,6

L’errore sulle misure è dato dal laboratorio che ha svolto le analisi. Per misurare la sostanza secca è stata usata l’analisi DIN EN 12880 2001-02, per quella organica la DIN EN 12879 2001-02, per il pH la DIN EN 12176 (S5) 1998-06, tutte indicate con la nomenclatura tedesca degli standard DIN.

Proprio combinando questi dati di composizione chimica con il bilancio di massa è possibile applicare un modello basato sul modello fondamentale di digestione batterica precedentemente descritto e ottenere una stima della produzione di



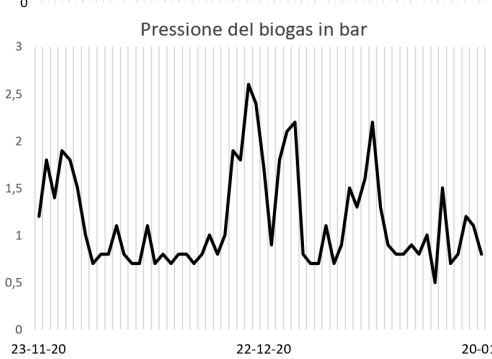
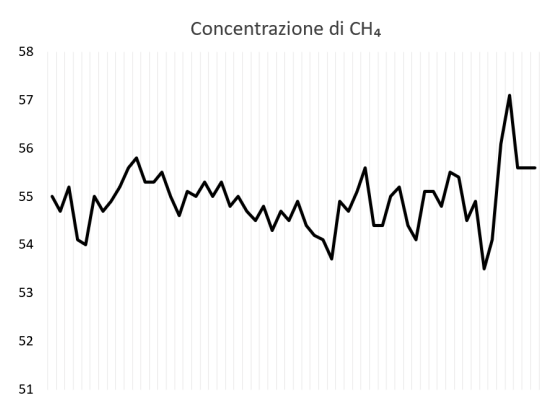
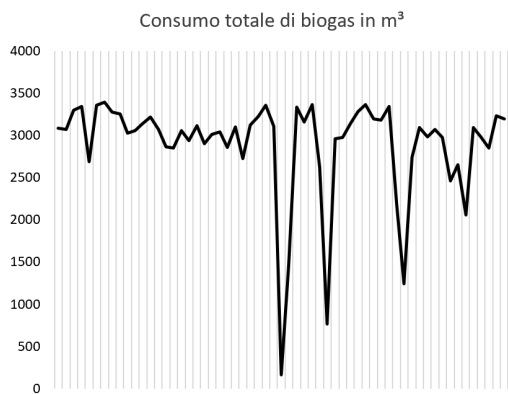
biogas da confrontare con le misure sperimentali al fine di validare o meno il modello.

Purtroppo la natura sporadica della raccolta di questi dati non permette una modellizzazione dinamica della digestione lungo un intervallo continuo di tempo. Possiamo comunque confrontare la produzione di biogas nei giorni in cui sono stati prelevati i campioni con la previsione di produzione di biogas data da un modello adeguatamente scelto.

## Scelta del Modello

Per stimare la produzione di biogas, dovendo confrontare la composizione dell'affluente solido e del substrato da campioni raccolti lo stesso giorno, in una situazione reale in cui in media il substrato resta a fermentare dentro il digestore per la durata dell'HRT (quindi 48 giorni) prima di diventare effluente, sono stato costretto ad assumere che affluente e digestato abbiano avuto una composizione chimica costante almeno durante il periodo completo di HRT precedente o successivo alla raccolta dei campioni, e che anche la digestione batterica sia dunque rimasta in un equilibrio statico durante lo stesso periodo. Così facendo posso ragionevolmente assumere che la differenza di materiale organico tra il substrato in entrata ed il substrato in uscita nello stesso giorno sia uguale alla quantità di materiale organico utilizzato per la produzione di biogas di quel giorno. Essendo il campionamento del liquame stato fatto due mesi dopo il campionamento degli altri substrati, mi trovo anche costretto ad assumere che la composizione del letame, mais e digestato nel giorno del campionamento del liquame fosse identica a quella effettivamente analizzata due mesi prima. Assumere una composizione costante per il letame e mais è più ragionevole che per il liquame, la cui densità è molto influenzata dal consumo d'acqua delle bovine, che diminuisce considerevolmente nei periodi più freddi.

Le due assunzioni si integrano dunque nell'assumere una situazione di equilibrio statico del digestore nel periodo tra il 23/11/2020 e il 20/01/2021, date dei due campionamenti. Osservando i grafici seguenti, che illustrano i parametri più indicativi dell'andamento della digestione in quel periodo, l'assunzione obbligata risulta poco coerente con la realtà osservata:



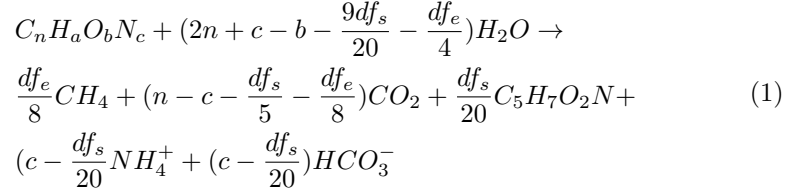
23-11-20 22-12-20 20-01-21

23-11-20 22-12-20 20-01-21

## Modello Statico

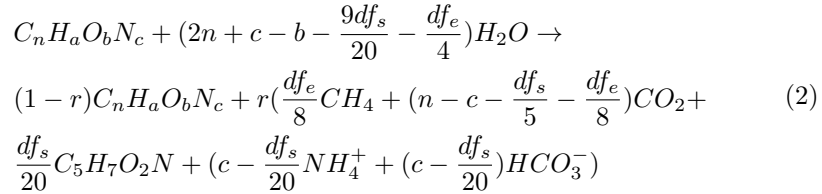
A causa dell'assunzione di staticità, il modello dinamico precedentemente descritto si riduce ad un modello Statico in cui il substrato in entrata viene interamente trasformato in biogas e digestato, ad eccezione di una piccola parte di massa consumata per fornire l'energia necessaria alla riproduzione ed al metabolismo batterico. Il sistema di equazioni differenziali si riduce dunque ad un sistema di equazione stochiometriche, una per ogni tipo di composto organico nel substrato in ingresso, dove l'effetto della crescita batterica è conteggiato tramite la variabile  $f_s$ , che rappresenta la frazione della massa consumata utilizzata per la riproduzione batterica, e  $f_e = 1 - f_s$  la frazione della massa consumata utilizzata per la produzione di energia metabolica.

L'equazione stochiometrica per un singolo composto organico di composizione generica  $C_nH_aO_bN_c$  è la seguente (derivata in Rittmann e McCarty 2001, chap. 13):



dove  $d = 4n + a - 2b - 3c$ .

La non completa digestione dei composti organici in ingresso è facilmente conteggiabile nella formula aggiungendo la variabile  $r$  uguale al la frazione del composto organico originario effettivamente digerita durante l'HRT. L'equazione allora diventa



Non tutta l'anidride carbonica prodotta dalla digestione batterica arriva a far parte del biogas risultate; una frazione significativa rimane disciolta nel digestato: in Hafner et al. (2013) è presentato un sofisticato modello che descrive la dipendenza della solubilità di  $CO_2$  nella digestione batterica dall'acidità, temperatura e composizione del substrato in un digestore a mescolamento continuo, come quello in esame. Applicando questo modello alla situazione di equilibrio precedentemente descritta è possibile dunque stimare anche la frazione di  $CO_2$  che rimane disciolta nel substrato in funzione del pH e della temperatura all'interno del digestore, e dunque ottenere una stima più precisa della composizione del biogas in termini di  $CO_2$  libero e  $CH_4$ . Un limite significativo di questo modello è che non tiene in considerazione l'effetto della pressione del biogas sulla sua composizione (Mateescu 2016)

## Applicazione del Modello

Per simulare l'interazione tra i due modelli precedentemente descritti (equilibrio stochiometrico e solubilità della  $\text{CO}_2$ ) mi sono servito della libreria `biogas`<sup>5</sup> dell'ambiente di programmazione `R`, in particolare della routine `predBg` il cui funzionamento è documentato in Hafner e Rennuit (2019). Ho dunque costruito una funzione che stimasse il volume di metano prodotto e la frazione di metano contenuta nel biogas prodotto. Questa funzione dipende dai seguenti parametri:

- la massa dei vari composti organici in ingresso
- la frazione di composti organici effettivamente digerita durante l'HRT  $r$
- la frazione della massa consumata utilizzata per la riproduzione batterica  $f_s$
- l'acidità del substrato (pH)
- la temperatura del substrato (T)

Per applicarla ho dunque prima dovuto ottenere i valori di tutti i parametri: acidità e temperatura del substrato sono misurate direttamente dal digestore;  $f_s$  è stata ricavata dall'eq. 3.3 in Rittmann e McCarty (2001), applicata ai valori canonici riportati nella tabella 3.1 dello stesso testo.

Per ottenere una stima della massa dei composti organici in ingresso ho innanzitutto stimato la concentrazione di composti organici nei campioni applicando i valori canonici di composizione della massa secca del letame, liquame e mais riportati in Amon et al. (2007)<sup>6</sup> alla concentrazione di massa secca misurata dalle analisi. Ho poi applicato queste concentrazioni alla massa totale affluente, assumendo che i campioni fossero rappresentativi; Per calcolare la massa del liquame affluente, di cui è registrato il flusso, mi sono servito dei dati di densità (con le relative incertezze) riportati in Chen (1983) per liquami con concentrazione di massa secca simile.

Infine  $f_d$ , la frazione di composti organici effettivamente digerita durante l'HRT l'ho ottenuta facendo la differenza tra la concentrazione di massa organica media degli affluenti e quella del digestato. massa l'ho ottenuta, come per la massa organica dell'affluente liquido, applicando all'intera massa dell'effluente la concentrazione di composti organici misurate in laboratorio dal campione del substrato (la cui composizione è identica a quella del digestato nel momento dell'emissione).

Tabella 3: Valori dei parametri della funzione di predizione del volume e composizione del biogas

T	pH	$f_s$	$f_d$	%Carboidrati	%Proteine	%Lipidi	%Ceneri
$42,2 \pm 0,1$	7,6	0,6	$0,54 \pm 0,02$	$16,4 \pm 0,1$	$33,6 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$13,1 \pm 0,1$

<sup>5</sup>scaricabile da <https://CRAN.R-project.org/package=biogas> e documentata in Hafner et al. (2018)

<sup>6</sup>Nell'articolo vengono analizzati i letami di gruppi di vacche differenziate da produzione di latte media e tipo di dieta. Ho usato i dati sulla composizione del letame prodotto dal gruppo di vacche dairy-5, il più simile come dieta e produzione di latte media alle vacche dell'allevamento Montagnini

Non essendo la routine `predBg` adibita alla propagazione dell'errore, mi è risultato impossibile costruire una funzione che, servendosi di `predBg`, propagasse anche l'errore. Per ottenere un intervallo di confidenza ho dunque selezionato come estremi dell'intervallo i due risultati con valori massimi e minimi tra tutti quelli ottenuti facendo variare i parametri di input lungo tutto il loro intervallo di confidenza. Questa procedura brutta non mi permette però di interpretare probabilisticamente l'intervallo di confidenza dei risultati. Potrò comunque verificare se la stima del modello è coerente con le misure del digestore osservando se c'è sovrapposizione tra l'intervallo di confidenza delle misure e l'intervallo dei risultati stimati dal modello.

## Confronto coi Dati

Per poter confrontare il volume di metano a pressione standard stimato dalla funzione con quello prodotto dal digestore nel giorno del campionamento devo prima calcolare la quantità di moli di metano effettivamente prodotte. Le moli di metano prodotte in un giorno sono uguali alla variazione di metano presente nel digestore  $\Delta G_d$  rispetto al giorno precedente più la quantità di metano bruciato,  $G_b$ . Per calcolare  $G_d$  assumo che il digestore abbia un volume costante (si tratta infatti di una vasca rigida)  $V = 2700 \text{ m}^3$ , dato fornito dal costruttore. Per ottenere il volume occupato dal gas devo sottrarvi il volume occupato dal substrato, che è uguale all'area della base della vasca  $A$  ( $300 \text{ m}^2$ , dato del costruttore), per il livello di substrato  $L$ , dato misurato dal digestore:  $G_d = V - A \cdot L$ . Per ottenere la differenza di numero di moli di biogas posso usare con buona approssimazione la legge dei gas perfetti,  $n = PV/RT$ . Infine per ottenere il numero di moli di metano considero il dato della frazione di metano nel biogas  $M$ , misurato dal digestore. Quindi  $\Delta G_d = \frac{A}{R} \left( \frac{M_f P_f L_f}{T_f} - \frac{M_i P_i L_i}{T_i} \right)$ , dove i valori finali si riferiscono al giorno del campionamento e i valori iniziali al giorno precedente. Applicando la legge dei gas perfetti anche al volume di biogas bruciato, avente stessa pressione, temperatura e composizione del biogas nel digestore, ottengo  $G_b = M_f P_f V_b / RT_f$ , dove  $V_b$  è il volume di gas bruciato nel giorno del campionamento. Ottengo dunque il numero di moli di metano prodotte  $m_p = G_b + \Delta G_d$ . Applicando la legge dei gas perfetti anche al volume di metano stimato dal modello ottengo infine un numero di moli di metano stimato  $m_s = \frac{V_s P_{std}}{RT_{std}}$  confrontabili con quelle effettivamente prodotte.

Tabella 4: Dati del digestore<sup>7</sup>

	Livello del substrato in m	P in bar ( $\pm 0,1$ )	T in °C ( $\pm 0,1$ )	biogas bruciato in $\text{m}^3$ ( $\pm 0,1$ )	%CH <sub>4</sub> ( $\pm 0,1$ )
Giorno ( $\pm 0,01$ )					
22/11	7,94	0,9	41,8	3071,9	54,7
23/11	7,95	0,9	42,2	3085,1	54,7

<sup>7</sup>L'errore è stato fornito dal gestore. Per alcune misure la sensibilità dei sensori permetterebbe una precisione maggiore, ma il gestionale del digestore produce tabulati dei dati aggregati in cui i valori sono troncati alle cifre riportate.

Per poter confrontare la percentuale  $c_p$  di metano effettivamente contenuta nel biogas prodotto con quella stimata dalla funzione devo prima calcolarla. Per farlo trovo prima la quantità di moli di biogas effettivamente prodotto  $b_p$ , per confrontarla poi con la quantità di moli di metano prodotte precedentemente calcolate. Analogamente a quanto fatto prima per il metano, considero la differenza tra moli di biogas presenti nel digestore il giorno del campionamento e quelle presenti il giorno precedente, e vi sommo la quantità di moli di biogas bruciate il giorno del campionamento:  $b_p = \frac{A}{R} \left( \frac{P_f L_f}{T_f} - \frac{P_i L_i}{T_i} \right) + \frac{P_f V_b}{RT_f}$ . Ottengo dunque la frazione di metano presente nel biogas prodotto il giorno del campionamento  $c_p = b_p/m_p$  confrontabile con la frazione stimata dal modello.

## Risultati

migliaia di moli di CH <sub>4</sub> misurate	migliaia di moli di CH <sub>4</sub> stimate	% di CH <sub>4</sub> misurata	% di CH <sub>4</sub> stimata
58 ± 6	86,5 ± 3	54,7 ± 0,1	53 ± 2

Possiamo osservare che per la produzione di metano i valori stimati non sono coerenti con quelli misurati (ossia non c'è sovrapposizione tra gli intervalli), mentre lo sono per la percentuale di metano.

Il fatto che la produzione di metano stimata dal modello sia ben superiore a quella effettivamente misurata è facilmente spiegabile con le numerose assunzioni di stabilità richieste dal modello, che comportano la simulazione di un processo digestivo efficace. Il nostro digestore ha invece subito una serie di guasti e interruzioni di funzionamento, non integrabili nel modello, che hanno sicuramente diminuito la produttività della digestione batterica.

Il fatto che la concentrazione di metano misurata dal digestore sia superiore a quella stimata dal modello è spiegabile dalla mancata considerazione nel modello del ruolo della pressione nel determinare la composizione del biogas (Mateescu 2016), ruolo che viene attivamente sfruttato dall'operatore (attraverso appunto la regolazione della pressione interna) del nostro digestore al fine di avere un biogas con maggiore concentrazione di metano (e dunque una maggiore efficienza di combustione, vedi Kim et al. (2016))

## Conclusioni

### Criticità

Come già menzionato, la modellizzazione dinamica del digestore è stata inficiata dalla difficoltà di raccogliere dati sulla composizione chimica dei substrati. Inoltre i frequenti problemi e guasti al digestore incontrati durante lo svolgimento della tesi hanno reso l'assunzione di una digestione in equilibrio statico, necessaria all'applicazione di un modello statico impostomi dalla paucità dei dati, poco coerente con la realtà osservata.

La mancanza di un flussimetro che misurasse il flusso del digestato in uscita mi ha obbligato ad approssimare il bilancio di massa reale assumendo un perfetto

equilibrio tra massa in uscita ed in entrata. L'assenza di un flussimetro che misurare il gas fuoriuscito dalla valvola di sicurezza mi ha obbligato ad assumere una totale combustione del gas prodotto, altra approssimazione nel bilancio di massa incoerente con la realtà osservata. Infine, un ulteriore discostamento della stima del bilancio di massa da quello reale è provocato dall'approssimatività della misurazione del flusso in entrata, come precedentemente descritto.

Molto probabilmente se anche avessi avuto la possibilità di modellare dinamicamente il digestore i suddetti problemi e interruzioni, nonché l'approssimazione del bilancio di massa, avrebbero invalidato persino un modello particolarmente robusto. Alla luce di tutto ciò la discrepanza tra la produzione e composizione di biogas stimata dal modello e quella misurata dal digestore non può essere considerato un elemento di confutazione del modello proposto, e l'intento di validare o confutare il modello deve dunque considerarsi miseramente disatteso.

Mi permetto di dire che l'obiettivo di meglio comprendere il funzionamento del digestore l'ho invece raggiunto, forse persino in maniera più completa di quanto avrei fatto se la situazione sperimentale avesse permesso una facile applicazione del modello. È infatti proprio nel tentativo di superare e spiegare le difficoltà incontrate che ho meglio compreso le complessità e le insidie della digestione batterica in ambito industriale.

## Proposte per un Seguito

Molte cose potrebbero essere migliorate in un secondo tentativo: innanzitutto la registrazione fedele del flusso in ingresso ed in uscita, a seguito della riparazione delle pompe (riparazione già in atto al giorno della stesura di questa tesi). Poi l'installazione di una torcia di sicurezza che misuri la quantità di gas fuoriuscito bruciato. (anche questo intervento è già in programmazione). Questi due interventi permetterebbero un bilancio di massa –fondamento di qualsiasi modello di digestione batterica– accurato.

Infine una misurazione frequente, ad intervalli costanti, della composizione molecolare della componente organica del substrato in ingresso, sia della componente liquida che di quella solida, e del substrato in uscita. Questo permetterebbe una modellizzazione dinamica del processo digestivo, che prenda in considerazione lo svolgimento nel tempo delle varie, splendidamente complesse interazioni tra le diverse fasi della digestione batterica (come fatto per esempio in Lübken et al. 2007). La simulazione di questo modello dinamico potrebbe poi essere implementata attraverso il software open source AQUASIM<sup>8</sup>, come fatto in Carlini et al. (2020).

---

<sup>8</sup>scaricabile da <https://www.eawag.ch/en/department/siam/software/>, documentato in Reichert (1994)

## Riferimenti

- Amon T, Amon B, Kryvoruchko V, Zollitsch W, Mayer K, Gruber L. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment* [Internet]. 1 gennaio 2007 [citato 19 febbraio 2021];118(1):173–82. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167880906001666>
- Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnol Bioeng*. 5 maggio 1999;63(3):363–72.
- Bernard O, Hadj-Sadok Z, Dochain D, Genovesi A, Steyer J-P. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng* [Internet]. 20 novembre 2001 [citato 17 febbraio 2021];75(4):424–38. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/bit.10036>
- Carlini M, Castellucci S, Mennuni A, Selli S. Simulation of anaerobic digestion processes: Validation of a novel software tool ADM1-based with AQUASIM. *Energy Reports* [Internet]. 1 novembre 2020 [citato 18 febbraio 2021];6:102–15. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484720312804>
- Cecchi F, Battistoni P, Pavan P, Bolzonella D, Innocenti L. *Digestione Anaerobica Della Frazione Organica Dei Rifiuti Solidi*. 2005.
- Chen YR. Thermal properties of beef cattle manure. *Agricultural Wastes* [Internet]. 1 maggio 1983 [citato 21 febbraio 2021];6(1):13–29. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141460783900033>
- Clemens J, Trimborn M, Weiland P, Amon B. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry. *Agriculture, Ecosystems & Environment* [Internet]. febbraio 2006 [citato 17 febbraio 2021];112(2-3):171–7. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167880905004159>
- D. T. Hill, C. L. Barth. A Dynamic Model for Simulation of Animal Waste Digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation)*. ottobre 1977;Vol. 49(No. 10):2129–43.
- Hafner SD, Koch K, Carrere H, Astals S, Weinrich S, Rennuit C. Software for biogas research: Tools for measurement and prediction of methane production. *SoftwareX* [Internet]. 1 gennaio 2018 [citato 17 febbraio 2021];7:205–10. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352711018300840>
- Hafner SD, Montes F, Alan Rotz C. The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. *Atmospheric Environment* [Internet]. 1 febbraio 2013 [citato 18 febbraio 2021];66:63–71. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231012000477>
- Hafner SD, Rennuit C. Predicting methane and biogas production with the biogas package [Internet]. 2019. Available at: [https://cran.r-project.org/web/packages/biogas/vignettes/predBg\\_function.pdf](https://cran.r-project.org/web/packages/biogas/vignettes/predBg_function.pdf)



- Jurich K. CO<sub>2</sub> Emission Factors for Fossil Fuels [Internet]. 2016 giu. Available at: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/co2\\_emission\\_factors\\_for\\_fossil\\_fuels\\_correction.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/co2_emission_factors_for_fossil_fuels_correction.pdf)
- Kim Y, Kawahara N, Tsuboi K, Tomita E. Combustion characteristics and NO<sub>x</sub> emissions of biogas fuels with various CO<sub>2</sub> contents in a micro co-generation spark-ignition engine. *Applied Energy* [Internet]. 15 novembre 2016 [citato 21 febbraio 2021];182:539–47. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261916312612>
- Lauwers J, Appels L, Thompson IP, Degrève J, Van Impe JF, Dewil R. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science* [Internet]. agosto 2013 [citato 17 febbraio 2021];39(4):383–402. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128513000178>
- Lima DMF, Rodrigues JAD, Boe K, Alvarado-Morales M, Ellegaard L, Angelidaki I. Anaerobic modeling for improving synergy and robustness of a manure co-digestion process. *Braz J Chem Eng* [Internet]. dicembre 2016 [citato 17 febbraio 2021];33(4):871–83. Available at: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322016000400871&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322016000400871&lng=en&tlng=en)
- Lübken M, Wichern M, Schlattmann M, Gronauer A, Horn H. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Research* [Internet]. ottobre 2007 [citato 17 febbraio 2021];41(18):4085–96. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407003582>
- Massé DI, Talbot G, Gilbert Y. On farm biogas production: A method to reduce GHG emissions and develop more sustainable livestock operations. *Animal Feed Science and Technology* [Internet]. giugno 2011 [citato 17 febbraio 2021];166-167:436–45. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0377840111001945>
- Mateescu C. Influence of the hydrostatic pressure on biogas production in anaerobic digesters. *Romanian Biotechnological Letters*. 2016;21(5):11941–8.
- Reichert P. AQUASIM – a Tool for Simulation and Data Analysis of Aquatic Systems. *Water Science and Technology* [Internet]. 1 luglio 1994 [citato 18 febbraio 2021];30(2):21–30. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0025>
- Rittmann BE, McCarty PL. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications* [Internet]. McGraw-Hill Education; 2001 [citato 17 febbraio 2021]. Available at: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781260440591>
- Rubin A, Ryznichenko G. Basic Models in Mathematical Biophysics. In: *Mathematical Biophysics* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 2014 [citato 17 febbraio 2021]. (Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering). Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8702-9>
- Steinfeld H, Gerber P, Wassenaar T, Castel V, Rosales M, de Haan C. *Livestock's Long Shadow* [Internet]. FAO of the UN; 2006. Available at: <http://www.fao.org/3/a0701e/a0701e00.htm>

Vasiliev VB, V.A. Vavilin, S.V. Rytov. Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. *Bioresource Technology* [Internet]. 1 gennaio 1995 [citato 18 febbraio 2021];52(1):25–32. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096085249400148T>

## Testi Consultati

1. Ahn HK, Smith MC, Kondrad SL, White JW. Evaluation of Biogas Production Potential by Dry Anaerobic Digestion of Switchgrass–Animal Manure Mixtures. *Appl Biochem Biotechnol.* febbraio 2010;160(4):965–75.
2. Amon T, Amon B, Kryvoruchko V, Zollitsch W, Mayer K, Gruber L. Biogas production from maize and dairy cattle manure—Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems & Environment.* 1 gennaio 2007;118(1):173–82.
3. Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: Focusing on ammonia inhibition. *Biotechnol Bioeng.* 20 giugno 1993;42(2):159–66.
4. Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring BK. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnol Bioeng.* 5 maggio 1999;63(3):363–72.
5. Bernard O, Hadj-Sadok Z, Dochain D, Genovesi A, Steyer J-P. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol Bioeng.* 20 novembre 2001;75(4):424–38.
6. Carlini M, Castellucci S, Mennuni A, Selli S. Simulation of anaerobic digestion processes: Validation of a novel software tool ADM1-based with AQUASIM. *Energy Reports.* 1 novembre 2020;6:102–15.
7. Cecchi F, Battistoni P, Pavan P, Bolzonella D, Innocenti L. Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi. 2005.
8. Chen YR. Thermal properties of beef cattle manure. *Agricultural Wastes.* 1 maggio 1983;6(1):13–29.
9. Clemens J, Trimborn M, Weiland P, Amon B. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry. *Agriculture, Ecosystems & Environment.* febbraio 2006;112(2–3):171–7.
10. D. T. Hill, C. L. Barth. A Dynamic Model for Simulation of Animal Waste Digestion. *Journal (Water Pollution Control Federation).* ottobre 1977;Vol. 49(No. 10):2129–43.
11. Hafner SD, Rennuit C. Predicting methane and biogas production with the biogas package [Internet]. 2019. Disponibile su: [https://cran.r-project.org/web/packages/biogas/vignettes/predBg\\_function.pdf](https://cran.r-project.org/web/packages/biogas/vignettes/predBg_function.pdf)
12. Hafner SD, Koch K, Carrere H, Astals S, Weinrich S, Rennuit C. Software for biogas research: Tools for measurement and prediction of methane production. *SoftwareX.* 1 gennaio 2018;7:205–10.
13. Hafner SD, Montes F, Alan Rotz C. The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. *Atmospheric Environment.* 1 febbraio 2013;66:63–71.
14. Havukainen J, Uusitalo V, Niskanen A, Kapustina V, Horttanainen M. Evaluation of methods for estimating energy performance of biogas production. *Renewable Energy.* giugno 2014;66:232–40.
15. Holm-Nielsen JB, Al Seadi T, Oleskowicz-Popiel P. The future of anaero-

- bic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*. novembre 2009;100(22):5478–84.
16. Jurich K. CO<sub>2</sub> Emission Factors for Fossil Fuels [Internet]. 2016 giu.
  17. Keshtkar A, Meyssami B, Abolhamd G, Ghaforian H, Khalagi Asadi M. Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure. *Bioresource Technology*. marzo 2003;87(1):113–24.
  18. Kim Y, Kawahara N, Tsuboi K, Tomita E. Combustion characteristics and NO<sub>x</sub> emissions of biogas fuels with various CO<sub>2</sub> contents in a micro co-generation spark-ignition engine. *Applied Energy*. 15 novembre 2016;182:539–47.
  19. Korres NE, Nizami AS. Variation in anaerobic digestion. In: *Bioenergy Production by Anaerobic Digestion: Using Agricultural Biomass and Organic Wastes*. Routledge; 2013. pag. 206–14.
  20. Lauwers J, Appels L, Thompson IP, Degrève J, Van Impe JF, Dewil R. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science*. agosto 2013;39(4):383–402.
  21. Lima DMF, Rodrigues JAD, Boe K, Alvarado-Morales M, Ellegaard L, Angelidaki I. Anaerobic modeling for improving synergy and robustness of a manure co-digestion process. *Braz J Chem Eng*. dicembre 2016;33(4):871–83.
  22. Liu C, Yuan X, Zeng G, Li W, Li J. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresource Technology*. marzo 2008;99(4):882–8.
  23. Lübken M, Wichern M, Schlattmann M, Gronauer A, Horn H. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Research*. ottobre 2007;41(18):4085–96.
  24. Massé DI, Talbot G, Gilbert Y. On farm biogas production: A method to reduce GHG emissions and develop more sustainable livestock operations. *Animal Feed Science and Technology*. giugno 2011;166–167:436–45.
  25. Mateescu C. Influence of the hydrostatic pressure on biogas production in anaerobic digesters. *Romanian Biotechnological Letters*. 2016;21(5):11941–8.
  26. Molnar L, Bartha I. Factors influencing solid-state anaerobic digestion. *Biological Wastes*. gennaio 1989;28(1):15–24.
  27. Mosey FE. Mathematical Modelling of the Anaerobic Digestion Process: Regulatory Mechanisms for the Formation of Short-Chain Volatile Acids from Glucose. *Water Science and Technology*. 1 agosto 1983;15(8–9):209–32.
  28. Nasir IM, Mohd Ghazi TI, Omar R. Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review: Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production. *Eng Life Sci*. giugno 2012;12(3):258–69.
  29. Neshat SA, Mohammadi M, Najafpour GD, Lahijani P. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. novembre 2017;79:308–22.
  30. Reichert P. AQUASIM – a tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Water Science and Technology*. 1 luglio 1994;30(2):21–30.

31. Rittmann BE, McCarty PL. Environmental Biotechnology: Principles and Applications [Internet]. McGraw-Hill Education; 2001 [citato 17 febbraio 2021]. Disponibile su: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9781260440591>
32. Rubin A, Riznichenko G. Basic Models in Mathematical Biophysics. In: Mathematical Biophysics [Internet]. Boston, MA: Springer US; 2014 [citato 17 febbraio 2021]. (Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering). Disponibile su: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-8702-9>
33. Steinfeld H, Gerber P, Wassenaar T, Castel V, Rosales M, de Haan C. Livestock's long shadow [Internet]. FAO of the UN; 2006 [citato 19 febbraio 2021]. Disponibile su: <http://www.fao.org/3/a0701e/a0701e00.htm>
34. Tricase C, Lombardi M. State of the art and prospects of Italian biogas production from animal sewage: Technical-economic considerations. Renewable Energy. marzo 2009;34(3):477–85.
35. Vasiliev VB, V.A. Vavilin, S.V. Rytov. Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. Bioresource Technology. 1 gennaio 1995;52(1):25–32.
36. Xie S, Wu G, Lawlor PG, Frost JP, Zhan X. Methane production from anaerobic co-digestion of the separated solid fraction of pig manure with dried grass silage. Bioresource Technology. gennaio 2012;104:289–97.

## **Ringraziamenti**

Ringrazio il Professor Contin per i preziosi consigli e le gentili correzioni.

Ringrazio la famiglia Montagnini tutta, inclusi i consorti, per la calorosa accoglienza mostratami e per i tanti pazienti insegnamenti.

Ringrazio l'Ingegnere Dominique Panizza di Inewa Srl. per la fondamentale disponibilità a fornirmi dati ed assistenza.