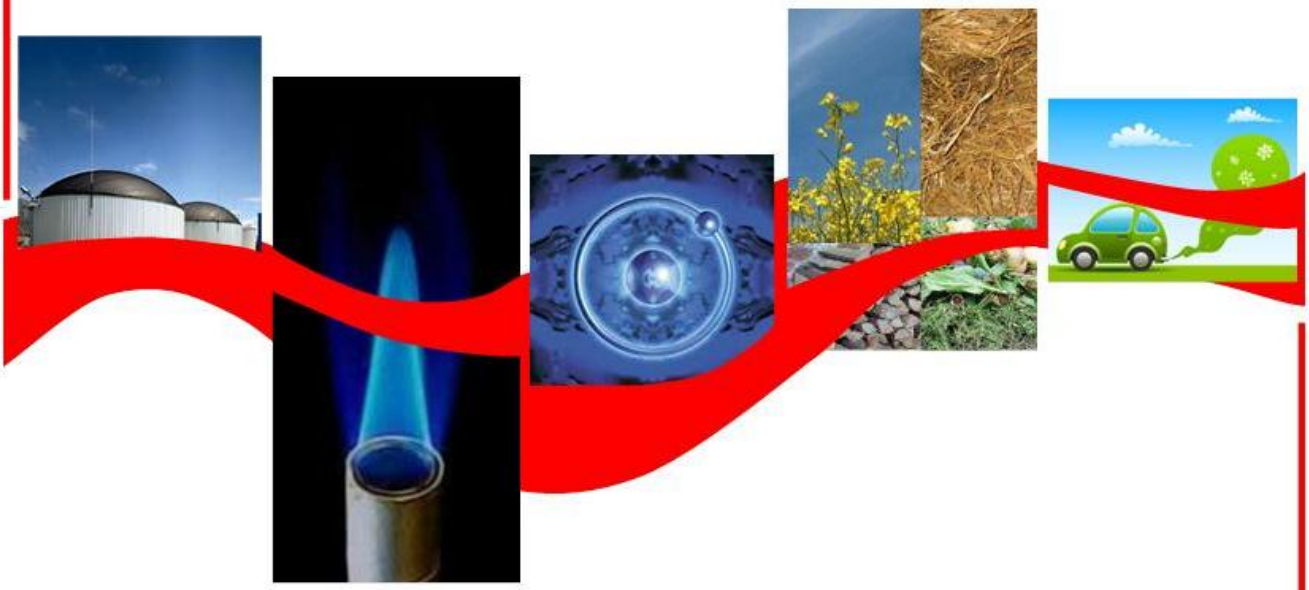
SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Tesi di Dottorato di Ricerca in
Ingegneria Ambientale – XXIII Ciclo

PRODUZIONE DI VETTORI ENERGETICI PER VIA FERMENTATIVA DA RIFIUTI ORGANICI

Sintesi dell'attività sperimentale



Dottoranda: Ing. Letizia Tuccinardi
Tutor: Prof.ssa Maria Rosaria Boni

Il continuo sviluppo del trasporto pone ai Paesi europei la difficile sfida di conciliare le accresciute esigenze di mobilità con quelle di tutela dell'ambiente e della salute dei cittadini. Il trasporto, soprattutto quello su strada, è tradizionalmente un'importante fonte di produzione di ossidi di carbonio (CO e CO_2), di azoto (NO_x), di zolfo (SO_x), di idrocarburi incombusti e di particolato solido. Tale settore rappresenta, dunque, una delle priorità su cui intervenire immediatamente, dato che da esso proviene circa un quarto delle emissioni totali di gas serra e che una mobilità sostenibile è indispensabile anche su scala globale.
Pertanto, nel corso degli ultimi anni si stanno avviando attività sperimentali e di ricerca finalizzate alla produzione di biofuel a partire dalla valorizzazione di scarti provenienti dall'industria agroalimentare, del legno e dal settore dei rifiuti urbani. In quest'ottica, i rifiuti lignocellulosici ed in particolare quelli organici di origine urbana rappresentano una materia prima ampiamente disponibile e reperibile sul territorio e al tempo stesso una valida risorsa ambientale, giacché possiedono un potenziale energetico che può essere recuperato e riutilizzato tramite le attuali tecnologie a disposizione.
In questo quadro si inserisce il presente Progetto di Ricerca di durata triennale, sviluppato nell'ambito del Dottorato di Ricerca in Ingegneria Ambientale di SAPIENZA, Università di Roma. L'obiettivo è stato quello di valutare le rese produttive in termini di idrogeno e metano da scarti organici di origine diversa, mediante il processo di digestione anaerobica, evidenziando le differenze e le criticità emerse nella valutazione delle rese di processo legate alla natura stessa dei substrati impiegati e alle specifiche condizioni operative richieste per l'applicazione del processo. Le matrici utilizzate nella sperimentazione sono state le seguenti (Figura 1 a-b-c):

- rifiuti organici da raccolta differenziata costituiti da diverse tipologie di scarti umidi (FW);
- frazione organica selezionata meccanicamente rifiuto urbano indifferenziato (OF);
- scarti di origine domestica prelevati da una mensa universitaria (M).

a) b) c)

Figura 1 Rappresentazione della matrice OF (a); FW (b); M (c)

L'attività è stata interamente svolta nel laboratorio di Ingegneria Sanitaria-Ambientale, presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, di SAPIENZA, Università di Roma.
L'iter procedurale della sperimentazione, seguito ad una fase di approfondita ricerca bibliografica, ha previsto la realizzazione delle seguenti fasi principali di cui sono riportati sinteticamente i risultati più importanti.

FASE I: CARATTERIZZAZIONE DEI SUBSTRATI IMPIEGATI

L'obiettivo è stato quello di determinare i parametri chimico-fisici più significativi (TOC, TEC, TKN, ST, SV, pH, ecc.), che possono influenzare l'evoluzione delle prove di fermentazione realizzate in reattori batch.

Sintesi dei principali risultati relativi alla caratterizzazione chimico-fisica dei materiali OF, FW e M

FW è caratterizzato da pH in campo acido mentre il materiale OF da un pH debolmente alcalino. Questo dato è di notevole importanza in quanto tale parametro e la sua evoluzione nel tempo influenzano notevolmente i processi metabolici dei microrganismi e contemporaneamente la composizione e la quantità del biogas prodotto. Per entrambi i materiali è stata riscontrata una notevole percentuale di sostanza organica volatile, non ancora stabilizzata, come del resto è confermato dalla valutazione degli indici relativi all'umificazione delle due frazioni (dagli indici DH e HI si nota una maggiore stabilizzazione di OF). Nella Tabella 1 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche dei materiali.

Allo scopo di valutare se eventuali effetti inibenti il processo di digestione potessero essere legati ai metalli già presenti naturalmente nel rifiuto sono state valutate le concentrazioni di questi ultimi sulle matrici solide. I risultati hanno dimostrato concentrazioni ridotte per tutti i metalli anche se le quantità sono superiori complessivamente per OF, (poiché quest'ultimo è stato sottoposto alla sola selezione meccanica da rifiuto indifferenziato). Solo il ferro è presente in concentrazioni significative, ma la sua presenza potrebbe influire in maniera positiva sul metabolismo batterico, agendo come elemento stimolante l'attività dei microrganismi.
La successiva caratterizzazione del materiale FW, effettuata su un'ulteriore frazione di materiale prelevata dall'impianto (FW_2) mostra che il materiale presenta un quantitativo maggiore di solidi totali (circa tripla rispetto alla prima caratterizzazione-FW_1), tuttavia si nota una diminuzione del quantitativo della sostanza organica, rappresentata dai solidi volatili e un minore contenuto di umidità. Nonostante gli indici di umificazione della sostanza organica indichino che il materiale sia non stabilizzato, si nota rispetto alla precedente caratterizzazione un aumento del DH e una diminuzione dell'indice HI. Le analisi sui metalli rilevano un andamento analogo nelle due caratterizzazioni, evidenziando che il ferro è il metallo maggiormente presente.

PARAMETRO	FW_1	FW_2	OF	PARAMETRO	FW_1	FW_2	OF
pH	4,63	5,33	7,9	**Nichel (mg/kg)**	<d.l.	<7,27	19,35
ST(%)	10,33	27,57	85,5	**Rame (mg/kg)**	52,26	62,27	126,38
Ut (%)	89,67	72,43	14,5	**Piombo (mg/kg)**	<d.l.	28,18	643,46
SV(%)	96,72	72,17	51,4	**Cadmio (mg/kg)**	<d.l.	<d.l.	<d.l.
TOC (%)	20,55	25,19	21,40	**Zinco (mg/kg)**	252,23	123,18	365,40
TEC (%)	16,11	14,17	5,03	**Cromo (mg/kg)**	31,83	26,36	21,34
HA+FA (%)	7,34	4,96	2,67	**Ferro (mg/kg)**	3807,67	3454,55	12687,38
DH (%)	45,57	35	53,1	**Manganese (mg/kg)**	147,31	129,09	252,9
HI	1,18	1,85	0,88	**$P\text{-}PO_4^{2-}$ (%)**	0,31	0,06	0,19
TKN (%)	3,21	1,93	1,35	**$S\text{-}SO_4^{2-}$ (%)**	0,09	0,06	0,51
$N\text{-}NH_3$ (%)	0,24	0,16	0,02	**Cl^- (%)**	1,22	0,14	0,44

Tabella 1 Caratterizzazione chimico-fisica dei materiali

La matrice M è costituita da scarti domestici di mensa (essenzialmente pasta, carne/pesce, verdura e frutta in percentuali variabili). Si riporta nella Tabella 2 la caratterizzazione del materiale. Il materiale presenta un quantitativo molto alto di sostanza organica (rappresentato da SV); i metalli pesanti sono tutti al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento, fatta eccezione per rame, ferro, zinco e manganese, presenti naturalmente negli scarti di origine domestica. In particolare il rame si riscontra soprattutto nei prodotti ittici e nelle patate, lo zinco negli alimenti di origine animale e il ferro nella carne rossa, nei legumi e nelle verdure a foglia verde. Le analisi di caratterizzazione relative ad altri prelievi del materiale mostrano un leggero aumento degli ST (34,33%) e del TOC (38,06%); pH, umidità e SV (6,67%, 65,66 e 98,36% rispettivamente) rimangono in linea con il precedente campionamento M_1.

PARAMETRO	M_1	PARAMETRO	M_1
pH	6,22	**Nichel (mg/kg)**	<d.l.
TS (%)	27,82	**Rame (mg/kg)**	39,64
Ut (%)	74,17	**Piombo (mg/kg)**	<d.l.
VS (%)	96,27	**Cadmio (mg/kg)**	<d.l.
TOC (%)	30,53	**Zinco (mg/kg)**	68,48
TKN (%)	5,44	**Cromo (mg/kg)**	<d.l.
$N\text{-}NH_3$ (%)	0,08	**Ferro (mg/kg)**	36,85
$S\text{-}SO_4^{2-}$ (%)	0,01	**Manganese (mg/kg)**	10,94
Cl^- (%)	0,32	**$P\text{-}PO_4^{2-}$ (%)**	0,22

Tabella 2 Caratterizzazione chimico-fisica di M

Per quanto riguarda l'inoculo impiegato per fornire biomassa acclimatata al sistema si riportano in Tabella 3 i risultati di alcune delle diverse caratterizzazioni effettuate nel tempo (indicate col pedice 1, 2, 3 e 4). Le analisi effettuate mostrano dei valori piuttosto stabili, dimostrando che l'inoculo non influenza le condizioni di processo che si instaurano all'interno dei reattori anaerobici.

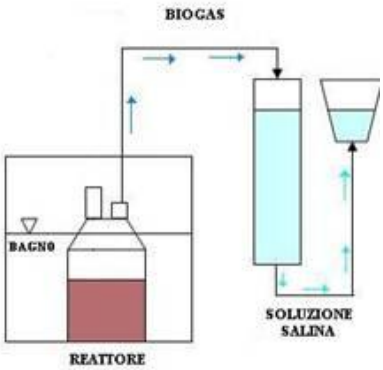
PARAMETRO	I_1	I_3	I_2	I_4
pH	7,11	6,93	6,9	7,18
ST (%)	2,19	1,49	1,09	1,19
Ut (%)	97,83	95,68	98,90	98,80
SV (%)	48,82	48,74	61,74	57,77
COD (mg/l)	5251,40	8869,56	9455,45	8314,14

Tabella 3 Caratterizzazione dell'inoculo

Ai fini del processo di digestione, alcune sostanze, in particolare i metalli possono favorire il metabolismo a basse concentrazioni ed anzi sono necessari come micro-nutrienti, mentre a maggiori concentrazioni diventano inibenti. Le analisi dei metalli effettuate su tre campioni di fango impiegato come inoculo mostrano concentrazioni molto basse degli stessi (alcuni inferiori o molto inferiori al limite di rilevabilità dello strumento, che è pari a 0,05 mg/l sia per il nichel che per il cadmio). Solo il ferro mostra una concentrazione più elevata rispetto agli altri metalli, pari a circa 10 mg/l.

FASE II: REALIZZAZIONE DI PROVE FERMENTATIVE IN REATTORE BATCH

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la fattibilità del processo attraverso la valutazione della produzione di idrogeno e metano dalle matrici rifiuto impiegate. In queste prove sono state prese in considerazione differenti condizioni operative per la digestione, allo scopo di valutare l'effetto dei parametri più significativi influenzanti il processo (pH, aggiunta dell'inoculo; contenuto di solidi, pretrattamento termico) ed individuare le condizioni migliori per la digestione dei substrati, tramite l'analisi quali/quantitativa del biogas prodotto e degli acidi grassi. In questo contesto, sono state realizzate ulteriori prove in reattore discontinuo allo scopo di studiare il potenziale effetto inibente/stimolante esercitato da alcuni metalli (ferro e nichel), sul processo fermentativo di produzione dell'H_2 mediante prove a diversa concentrazione. Nella Figura 2 è rappresentato l'apparato sperimentale utilizzato e lo schema del sistema idraulico per la misura del biogas.



a) b)

Figura 2 Reattori miscelati con agitazione meccanica (a); schematizzazione del sistema idraulico per la misura del biogas (b)

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove in batch in differenti condizioni operative sui materiali OF e FW

Le prime prove in batch sono state realizzate con lo scopo di valutare l'andamento quantitativo e qualitativo del biogas nel tempo utilizzando i diversi substrati impiegati (OF e FW) in differenti condizioni operative.

Per ogni batch sono stati valutati all'inizio e alla fine delle prove il contenuto di solidi totali e volatili, il quantitativo di sostanza organica. Durante lo svolgimento delle prove sono stati monitorati pH e VFA (sul materiale) e composizione quali-quantitativa del biogas prodotto. La produzione cumulata di biogas per ogni sistema è stata normalizzata rispetto al valore del TOC iniziale per poter confrontare i risultati di tutte le prove.

Relativamente al materiale FW si può osservare quanto segue:

- le migliori condizioni di digestione per il materiale FW per la produzione di H_2 sono quelle umide ed in presenza dell'inoculo scottato (prova FWI_t con 111 $Nml/gTOC_0$), mentre la digestione in condizioni secche e semisecche appaiono inappropriate per questo materiale, per via dell'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico;
- nel sistema l'inoculo ha avuto l'effetto di accelerare la produzione di H_2 (con il trattamento termico dell'inoculo risulta ben evidente). In Figura 3 è rappresenta la produzione cumulata normalizzata di H_2 per tutte le prove condotte;
- le percentuali massime di idrogeno ottenute dai batch col materiale FW sono dell'ordine del 40%, tuttavia il batch Mix (con la miscela dei due materiali), FWI_t e FWI_{pH} (correzione iniziale del pH) mostrano percentuali attorno al 50-60% e nonostante la correzione del pH, nella fase iniziale della prova il materiale tende naturalmente a produrre idrogeno;
- il pH naturale dei batch con il materiale FW oscilla attorno ai valori di 5,3-6,5 ed è ottimale per la produzione di idrogeno, ma non per quella di metano. I principali prodotti della fermentazione a cui è associata la produzione di idrogeno sono risultati principalmente l'acetico e il butirrico. Solo tramite la correzione del pH (batch FWI_{pH}) attorno a valori basici la fase metanigena ha preso avvio, con una produzione di CH_4 pari a 1199,03 $Nml/gTOC_0$ e una percentuale massima di CH_4 dell'87%, superiore a quella di ogni altra prova con il materiale OF. In Figura 4 è riportato il confronto tra il profilo temporale della produzione di CH_4 in FWI_{pH} e il batch omologo col materiale OF. In tutte le altre prove relative ad FW le percentuali e produzioni di CH_4 risultano nulle o prossime allo zero.

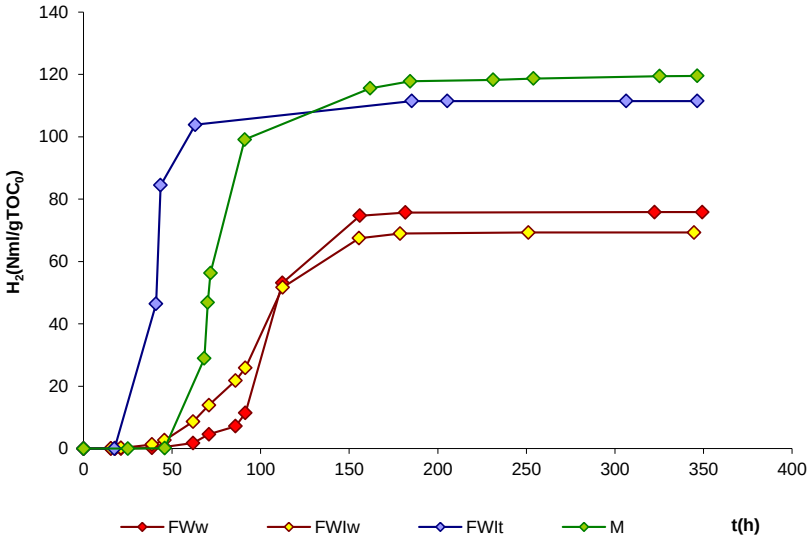


Figura 3 Profilo temporale della produzione normalizzata di H_2 nelle prove in cui si è rilevata produzione significativa del gas

Relativamente al materiale OF si può invece osservare quanto segue:

- a causa del suo pH naturale e della sua elevata capacità tampone, nei batch con il materiale OF il pH rimane sempre in un range idoneo per lo sviluppo dei metanigeni (compreso tra 6,5 e valori anche prossimi ad 8) con produzione di metano abbondante e produzione di idrogeno inferiore ai 10 $Nml/gTOC_0$. Infatti, le percentuali riguardanti OF sono del tutto irrilevanti e comunque non significative, in quanto riferite ad una produzione trascurabile di biogas. Appare evidente l'inefficacia della correzione del pH, il batch OFI_{pH} ha raggiunto una produzione finale di CH_4 pari a 208,27 $Nml/gTOC_0$, del tutto confrontabile con quelle ottenute senza alcun trattamento. Non ci sono

significative differenze in relazione alle percentuali massime di metano raggiunte, comprese tutte tra il 70 e l' 80%;

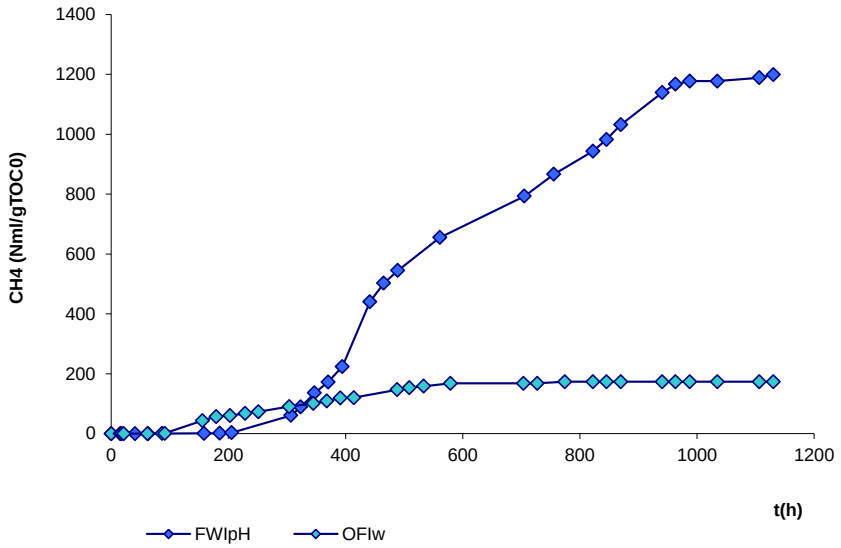


Figura 4 Profilo temporale della produzione normalizzata di CH_4 in FWI_{pH} ed OFI_{pH}

- per quanto riguarda la produzione dei VFA è possibile osservare, a partire dall'avvio della fase metanigena un consumo complessivo degli acidi grassi prodotti nella precedente fase processo di produzione. A titolo di esempio è riportato l'andamento degli acidi grassi/CH_4 nella prova OFI_d (Figura 5);
- le condizioni migliori per la produzione sono rappresentate da quelle semisecche e in assenza di inoculo (OF_{sd}), dove si sono rilevati 481,57 Nml CH_4/gTOC_0. Del resto, anche nelle condizioni umide e secche la fase metanigena si è avviata in modo completo; infatti, in OFI_w e OF_w si sono avute produzioni pari rispettivamente a 173,65 e 102,20 Nml/gTOC_0, mentre per OFI_d e per OF_d la produzione di metano è risultata pari a 328,86 e 342,91 Nml/g TOC_0 rispettivamente;
- il materiale OF non sembra risentire eccessivamente dell'effetto dell'aumento del carico organico, che per FW è causa dell'arresto della produzione di H_2;
- per quanto riguarda l'effetto dell'inoculo, in tutte le condizioni si nota una minore durata della fase di acclimatazione dei microrganismi metanigeni.

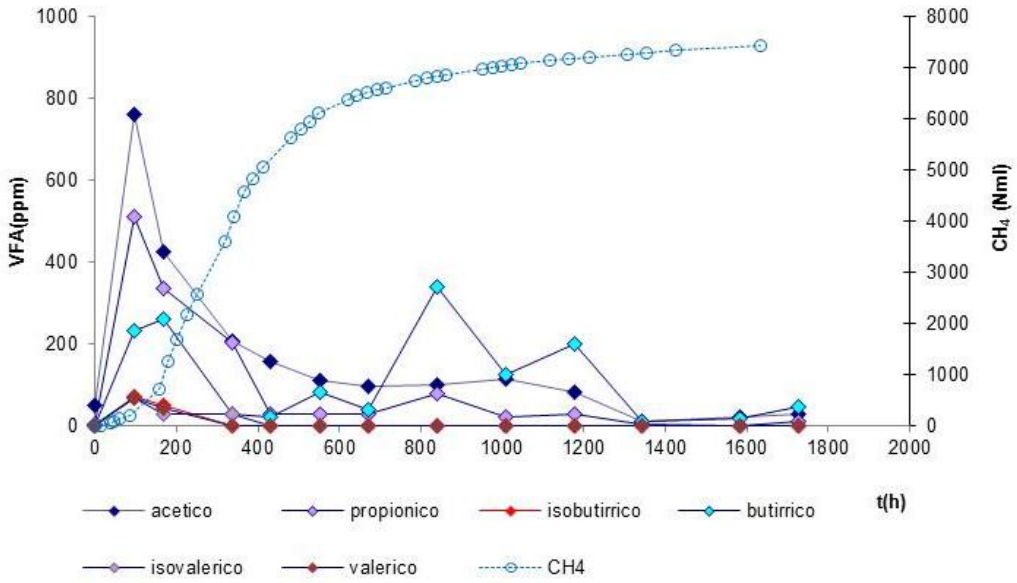


Figura 5 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di CH_4 nella prova OFI_d

Sintesi dei risultati delle prove in batch con drogaggio di ferro sul materiale FW finalizzate alla produzione di H_2

Una volta individuato come materiale con le migliori prestazioni in termini di produzione di biogas FW, nonché le condizioni ottimali di digestione dello stesso, sono state eseguite le prove con drogaggio di ferro. Lo scopo è stato quello di valutare il possibile effetto stimolante/inibente sul processo di produzione dell'H_2 da parte del ferro a diverse concentrazioni. Allo scopo di valutare l'eventuale rilascio di metalli da parte del materiale tal quale impiegato nelle prove in batch è stato condotto un test di lisciviazione (L/S=4 l/kg) della durata di 10 giorni ponendo in contatto il materiale FW con acqua deionizzata. Dal test di lisciviazione è risultato un rilascio massimo del ferro inferiore ai 25 mg/l. Si riportano di seguito i grafici relativi al confronto delle prove batch effettuate relativamente alla produzione normalizzata di idrogeno rispetto al contenuto di carbonio iniziale nel batch per le diverse concentrazioni di ferro (Figura 6).

I risultati hanno mostrato che le rese di idrogeno nei reattori sono state dello stesso ordine di grandezza in corrispondenza delle più basse concentrazioni di ferro analizzate (0, 300 e 500 mg/l) pari a 26,94, 26,81 e 26,07 Nml/gTOC_0, rispettivamente. Per i batch a concentrazione di Fe^{2+} a 1000 e 2000 mg/l la produzione normalizzata ottenuta ha raggiunto valori pari a 56,85 e 56,48 Nml/gTOC_0 rispettivamente. Per concentrazioni di ferro superiori a 2000 mg/l (pari a 3500 e 14000 mg/l) la resa di idrogeno si è assestata a valori simili a quelli raggiunti a più basse concentrazioni di ferro (circa 26 Nml/gTOC_0).

L'elaborazione tramite il modello di Gompertz ha permesso di ottenere le informazioni relative al tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori e al *rate* di produzione. E' stato possibile notare una diminuzione del tempo di acclimatazione per i microrganismi idrogeno-produttori (compreso tra le 14 e le 25 ore) per le prove che hanno mostrato la maggiore produzione del gas e per la prova con drogaggio pari a 500 mg/l. Ciò potrebbe essere dovuto ad un possibile effetto stimolante esercitato dalla crescente concentrazione di ferro entro il valore di 2000 mg/l. L'avvio della produzione nei batch a concentrazione di ferro più elevata (oltre i 2000 mg/l) è avvenuto invece attorno alle 40 ore, analogamente ai batch a 0 e 300 mg/l.

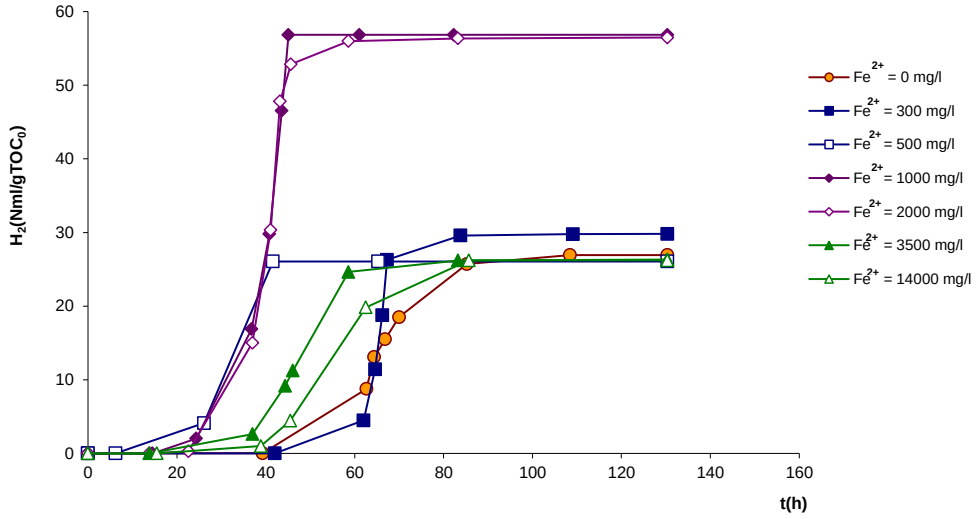


Figura 6 Produzione cumulativa normalizzata di idrogeno nelle diverse prove con drogaggio di ferro

Il ferro sembra dunque stimolare la produzione di idrogeno entro un certo range di concentrazione. Il range compreso entro i 1000-2000 mg/l di Fe^{2+} nello studio sperimentale condotto risulta essere più elevato di quello di alcuni studi simili condotti su zuccheri semplici; ciò potrebbe essere dovuto alla specificità e complessità del substrato reale utilizzato che già naturalmente contiene una quantità di ferro significativa a cui i microorganismi potrebbero già essere acclimatati, essendo conseguentemente in grado di tollerare dosaggi più elevati del metallo.

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove con variazione del carico organico sul materiale FW

A seguito della diminuzione delle rese di produzione di biogas del materiale FW nelle condizioni di digestione precedentemente individuate come ottimali, probabilmente connessa a cambi nelle politiche

gestionali dell'impianto di compostaggio, si è provveduto a eseguire delle prove con diverso carico organico con lo scopo di individuare nuovamente le condizioni più idonee al processo fermentativo.
I cambiamenti qualitativi del materiale FW hanno portato non solo alla necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi, ma anche alla necessità di diminuire il carico organico all'interno del batch. Tuttavia la riduzione dello stesso (di un quarto rispetto al valore originariamente utilizzato) accompagnata dal cambiamento qualitativo della matrice, ha comportato ovviamente una riduzione della produzione sia di biogas che di H_2. Sulla base di quanto emerso, si è deciso di abbandonare l'utilizzo di FW e di effettuare nuove prove in batch con il materiale M, il quale per la sua stessa origine è costituito da sostanze più rapidamente biodegradabili (pasta, verdura, carne, ecc.) e dalla quasi totale assenza di impurità.

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove in batch per la produzione di idrogeno e metano sul materiale M

Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno e metano a partire dagli scarti di origine domestica, cercando di individuare come precedentemente fatto per FW, i parametri più critici in relazione all'evoluzione della resa di produzione di entrambi i gas.

Carico organico pari a 100 g

Le condizioni operative di partenza per la digestione del materiale sono analoghe a quelle descritte per le prove con drogaggio di ferro su FW, eccetto per il fatto che sono state realizzate con un rapporto liquido solido maggiore (L/S=8 l/kg). Essendo il materiale caratterizzato da un quantitativo di sostanza organica molto elevato, si è attesa infatti una maggiore acidificazione nelle prime fasi del processo di digestione, con conseguente abbassamento del pH. Si è deciso inoltre di inserire all'avviamento delle prove circa 7 g/l di $CaCO_3$, per cercare di ottener un effetto tampone sugli eventuali abbassamenti del pH. La Tabella 4 riassume le principali differenze operative delle prove realizzate.

Prova	Inoculo scottato	Aggiunta di inoculo successiva	Inoculo anaerobico	Correzione con NaOH	Correzione con $CaCO_3$
M_1-M_2	**x**	**-**	**-**	**x**	**-**
M_3	**x**	**x**	**-**	**x**	**-**
M_4	**-**	**-**	**x**	**-**	**x**

Tabella 4 Principali caratteristiche operative delle prove effettuate

Dalla Figura 7 si evince che la quantità complessiva di idrogeno e metano rilevata varia in relazione al tipo di prova effettuata ed in particolare cresce in caso di aggiunta di inoculo anaerobico (rispetto a quello aerobico) e di correzione di pH mediante $CaCO_3$ (anziché NaOH).

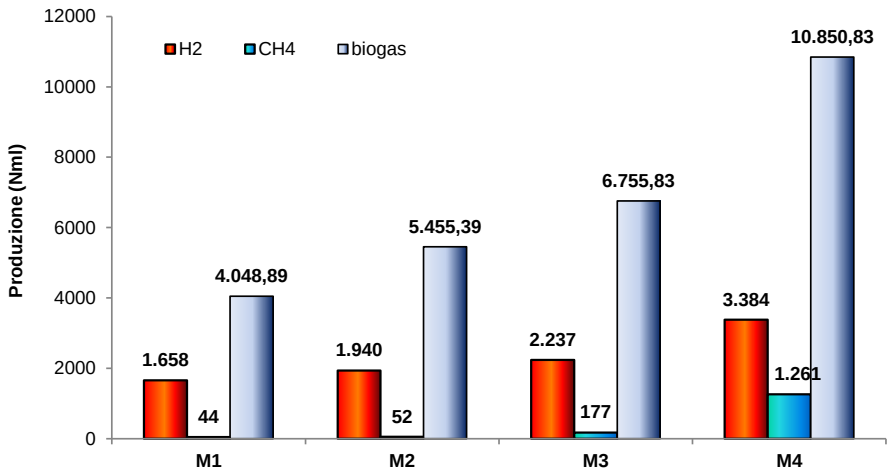


Figura 7 Produzione finale del metano e dell'idrogeno nelle prove realizzate sul materiale M

Complessivamente la produzione percentuale di idrogeno finale ottenuta sul totale del biogas varia tra un massimo del 41% nella prova M_1 ad un minimo del 31% nella prova M_4 in termini di composizione percentuale del biogas ottenuto; tuttavia è importante sottolineare che la prova M_4 ha prodotto circa 11 l di biogas. Considerando che le prove hanno avuto durata variabile tra i 5 e i 17 giorni (in relazione anche ai fenomeni inibitori che possono essersi verificati nel reattore in fase metanigena), le produzioni di biogas sono state molto elevate.
Come mostrato in Figura 8 a) e b) le produzioni normalizzate di H_2 e CH_4 normalizzate rispetto ai grammi di TOC iniziale nel batch (per il metano sono rappresentate solo le prove più significative in termini di produzione del gas), confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M_4 mostra il rendimento maggiore con una produzione di H_2 pari a circa 220 Nml/g TOC_0 e di CH_4 pari a circa 85 Nml/gTOC_0.

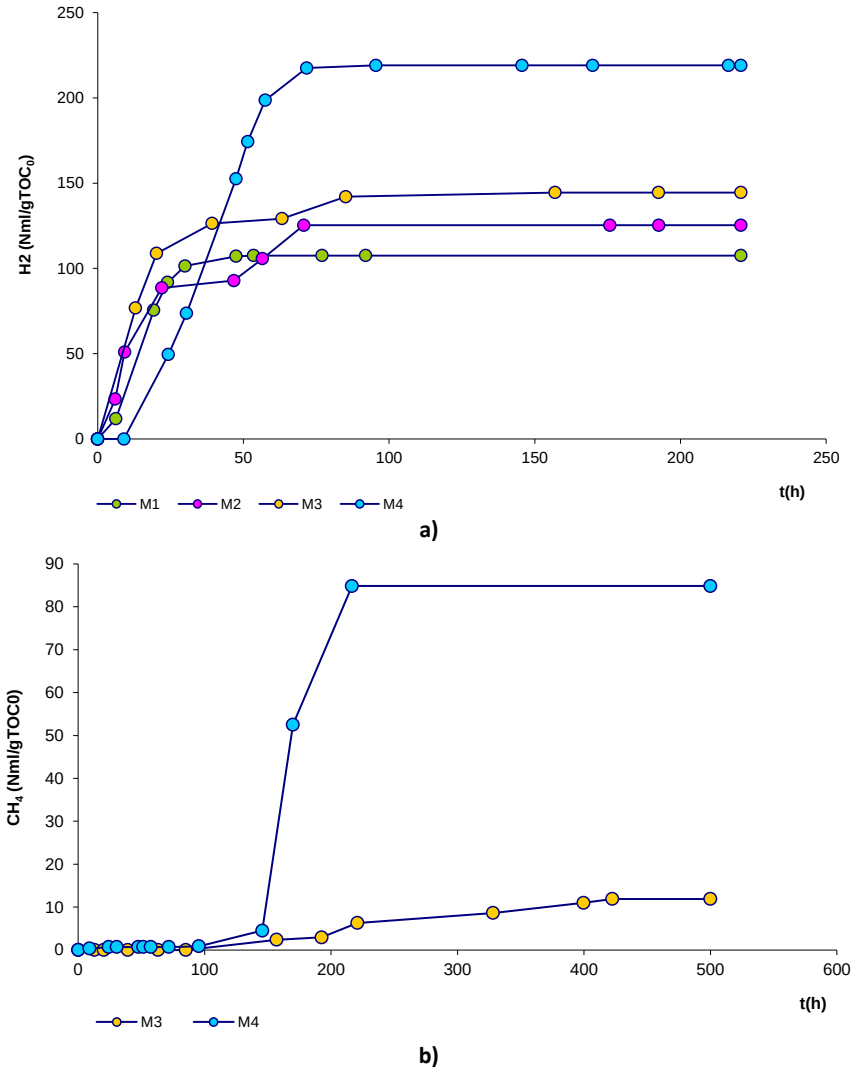


Figura 8 Profilo temporale delle produzioni normalizzate dell'idrogeno (a) e del metano (b) nelle prove realizzate sul materiale M

Per quanto riguarda la fase *lag* relativa ai microrganismi idrogeno-produttori, l'elaborazione con il modello di Gompertz ha mostrato che le prove M_1, M_2, M_3 hanno avuto un tempo di acclimatazione per i microrganismi dello stesso ordine di grandezza, mentre la prova M_4 un tempo di avviamento maggiore, probabilmente per il fatto che l'inoculo è anaerobico e non scottato; nonostante ciò una volta avviata, la produzione potenziale raggiunge comunque valori più elevati. Sia per quanto riguarda la produzione di H_2 sia per quella di CH_4, appare indispensabile a causa della natura stessa del materiale impiegato l'utilizzo di un agente tamponante il pH, sia per prolungare la fase di produzione dell'H_2, che tenderebbe naturalmente ad esaurirsi a causa dell'abbassamento del pH raggiunto in corrispondenza dei picchi produttivi del gas, sia

per consentire al termine della produzione dello stesso l'avvio della fase metanigena. Quest'ultima risulta caratterizzata da una maggiore difficoltà di avviamento rispetto alla prima fase in tutte le prove.
Non si riscontrano notevoli differenze nell'andamento dei VFA nei vari test: si registra un trend crescente nella fase di produzione di idrogeno in cui si attestano le maggiori produzioni (in particolare di acido acetico e butirrico), abbastanza variabili nelle diverse prove; tale fase è seguita in generale da una diminuzione degli acidi grassi volatili dovuta all'avvio della metanogenesi.
In relazione al pH si notano sia delle caratteristiche comuni che delle differenze per quanto concerne l'andamento dello stesso nel tempo in funzione della produzione di biogas nelle diverse prove svolte. Il pH è infatti soggetto a un continuo cambiamento, dato dal passaggio tra i vari stadi del processo di digestione anaerobica e dalla progressiva correzione mediante agenti tamponanti; tuttavia tale fluttuazione non si verifica nel medesimo range di valori per tutti i test.

Carico organico pari a 200g
Lo scopo di queste prove è stato quello di testare la produttività di idrogeno a partire dagli scarti di origine domestica, utilizzando un carico organico doppio rispetto alle prove precedentemente condotte con il medesimo materiale. Infatti, dopo aver determinato le condizioni ottimali in fase batch con un carico organico pari a 100 g e i fattori determinanti per la conduzione delle prove in semicontinuo, l'obiettivo di queste prove è stato quello di valutare la possibilità di condurre il processo di fermentazione finalizzato alla produzione di H_2 con un carico pari a 200 g di substrato organico e successivamente dopo aver accertato la fattibilità di processo della fase batch valutare la possibilità di realizzare il processo in semicontinuo con tale carico mettendone in evidenza le eventuali criticità legate all'aumento della quantità di substrato nel reattore.
Dalle prove si evince che sebbene la quantità complessiva di biogas rilevata sia maggiore di circa il 14% per la prova M_2-200g rispetto alla prova M_1-200g, una differenza sostanziale si è rilevata in termini di produzioni cumulate di H_2 che è ha raggiunto un cumulato pari a 2691,37 Nml nella seconda prova (nella prova M_1-200g la produzione ha raggiunto i 682, 94 Nml).
Complessivamente la produzione percentuale di idrogeno finale ottenuta sul totale del biogas è risultata pari a circa il 31% nella prova M_2-200g e al 9% nella prova M_1-200g. Come mostrato in Figura 9, le produzioni normalizzate di H_2 normalizzate rispetto ai grammi di TOC iniziale nei batch e confermano quanto riscontrato tramite le produzioni cumulate: la prova M_2-200g mostra il rendimento maggiore con una produzione di H_2 pari a circa 167 Nml/g TOC_0.

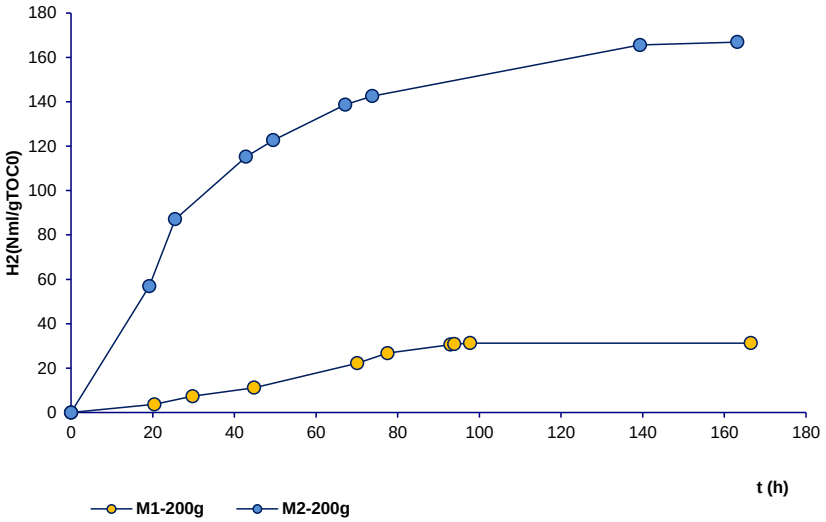


Figura 9 Profilo temporale delle produzioni normalizzate dell'idrogeno nelle prove M_1-M_2-200g

La principale criticità riscontrata nelle prove è legata alla maggiore acidificazione del processo che si è verificata durante le prime fasi del processo di digestione legata all'aumento del carico organico. Tale fenomeno è stato rilevato in termini di aumento della concentrazione degli acidi acetico e butirrico che hanno raggiunto concentrazioni di molto superiori a quelle rilevate nelle prove omologhe con carico

dimezzato. Tuttavia, la maggiore correzione iniziale effettuata unitamente alle due correzioni durante il corso della seconda prova hanno consentito di ottenere nella prova M_2-200g una produzione di H_2 maggiore rispetto a quella ottenuta nelle prova omologhe con carico pari a 100 g, pertanto date tali positive risultanze è stato possibile prendere in considerazione in seguito anche una prova in semicontinuo con un carico pari a 200g.

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove con drogaggio di nichel

Le prove con drogaggio di nichel sono state realizzate con il materiale M utilizzando un volume di lavoro pari a 800 ml e rapporto liquido/solido pari a 8 l/kg (condizioni umide), considerando che la matrice organica è costituita da sostanza organica più rapidamente biodegradabile rispetto a FW.
Dai risultati ottenuti a seguito delle prove in batch a diversa concentrazione del metallo (Figura 10), appare evidente il decremento della produzione già dalle più basse concentrazioni del nichel.
Anche l'elaborazione dei dati col modello di Gompertz ha confermato l'effetto inibitorio esercitato dal nichel sulla produzione di H_2. L'elaborazione ha mostrato infatti che all'aumentare della concentrazione del nichel cresce il parametro λ(h) rappresentativo del tempo di acclimatazione dei microrganismi idrogeno-produttori.
A differenza del ferro, il nichel ha esplicato un effetto inibente sui microrganismi H_2-produttori già a partire da dosaggi molto bassi, con una rapida diminuzione della produzione del gas accompagnata da un aumento del tempo di avvio della fase esponenziale al crescere della concentrazione del nichel rispetto al bianco. Si è osservata infatti una diminuzione della resa di H_2 dal valore di 221,6 Nml/gTOC$_0$ per il test di controllo al valore di circa 30 Nml/gTOC$_0$ per la massima concentrazione di nichel. L'immediato effetto di inibizione esplicato dal nichel potrebbe essere legato al fatto che il rifiuto è caratterizzato da un quantitativo molto basso del metallo, diversamente da quanto accadeva con il ferro per il materiale FW; pertanto la biomassa batterica potrebbe essere molto sensibile anche a quantitativi minimi del metallo all'interno dell'ambiente di crescita.

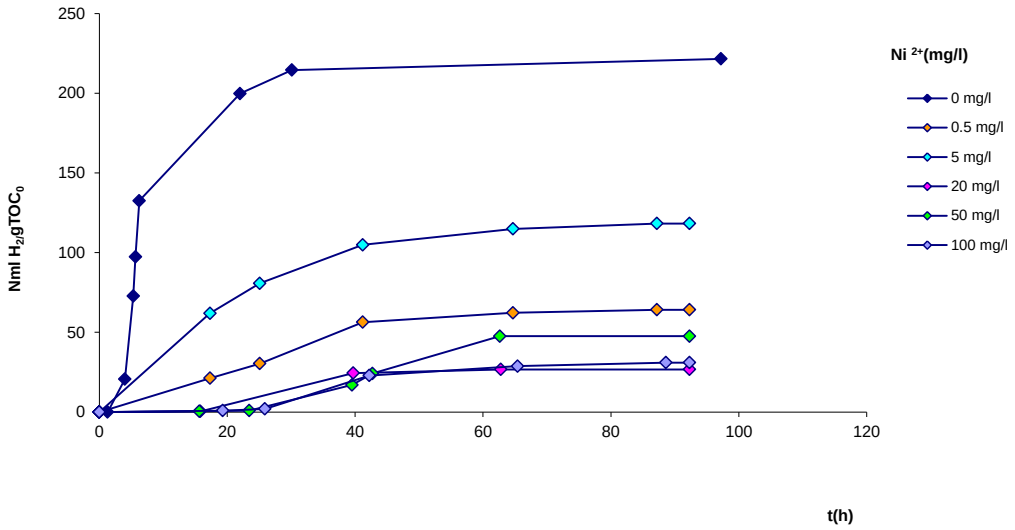


Figura 10 Produzione cumulativa normalizzata di idrogeno nelle diverse prove in funzione del tempo

Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove in batch

Nel corso della sperimentazione è risultato evidente che la frazione organica proveniente dalla selezione meccanica su rifiuto indifferenziato (OF), quindi inevitabilmente caratterizzata da un maggior grado di impurità rispetto ad un organico selezionato a monte, pur rivelandosi meno sensibile alle variazioni di carico all'interno del processo fermentativo, non ha dato luogo in nessuna condizione ad una significativa produzione di idrogeno. Del resto, anche il pH naturale del materiale e la sua elevata capacità tampone hanno determinato condizioni ambientali all'interno dei reattori che hanno favorito l'attività dei metanigeni , già a pochi giorni dall'avvio delle prove.
I materiali costituiti da una frazione organica derivante da raccolta differenziata (FW) o da scarti organici selezionati (scarti di origine domestica, materiale M) presentano un elevato grado di putrescibilità e umidità, che le rendono adatte alla digestione anaerobica e sono risultati naturalmente idonei al processo

di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno. In particolare, il materiale FW (prima dei cambiamenti qualitativi subiti nel corso della sperimentazione) si è rivelato più versatile in quanto ha consentito di ottenere anche metano, tramite correzione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei batteri fermentativi. Nonostante il pH naturale dello stesso non dia infatti luogo alla possibilità di un avvio spontaneo della metanogenesi, a differenza di OF, la matrice è in grado di evolvere attraverso la correzione del parametro verso quei cambiamenti metabolici in grado di portare il materiale (mediamente più ricco di sostanza organica rispetto ad OF) alla completa metanizzazione del substrato. In relazione allo sviluppo della biomassa batterica H_2-produttrice, il materiale appare molto sensibile alle variazioni di carico; in particolare l'eccessivo aumento del contenuto dei solidi totali e di carico organico sono causa della completa inibizione del processo fermentativo. Questa tipologia di matrice potrebbe bene collocarsi all'interno di un processo in doppio stadio in condizioni umide di processo, in cui effettuare la produzione separata in successione di idrogeno e metano.
A seguito di cambiamenti nelle politiche-gestionali dell'impianto da cui veniva prelevata, la matrice FW è stata arricchita maggiormente della frazione legnosa-verde, difficilmente degradabile, che ha comportato una diminuzione delle rese di processo e la necessità di aggiungere agenti tamponanti per la stabilizzazione del pH all'interno dell'ambiente di crescita dei microrganismi. Risulta quindi di notevole importanza sottolineare che l'impiego di un materiale completamente reale all'interno di una sperimentazione finalizzata alla produzione di vettori energetici può comportare, come è accaduto nel presente contesto, l'insorgere di difficoltà operative legate alla variazione delle caratteristiche del rifiuto che possono generare ripercussioni rilevanti sul sistema microbiologico, tali da determinare la diminuzione della resa di produzione fino anche all'arresto del processo. Del resto, è naturale aspettarsi che in un sistema integrato reale che preveda la raccolta della frazione organica e il suo impiego per la produzione di biogas, tali variazioni risulterebbero controllate a monte del sistema.
La matrice M, essendo costituita da un quantitativo molto elevato di solidi volatili, nonché da una frazione organica selezionata e priva di impurità, è risultata fortemente idonea al processo di produzione dell'idrogeno, tanto che, essendo state riscontrate in fase batch produzioni superiori ad FW, è stata verificata e accertata anche la stabilità produttiva più a lungo termine in reattore semi-continuo; in questa fase è stata confermata inoltre l'autosostenibilità del processo anche senza l'aggiunta di inoculo. La matrice ha dimostrato durante il processo di acidogenesi di essere maggiormente soggetta a diminuzioni di pH rispetto al materiale da raccolta differenziata, pertanto sin dai primi test si è verificata la necessità di aggiungere agenti tamponanti durante il processo. Appare infatti questo l'elemento più critico annesso all'utilizzo di tale materiale: se pur ottenute modeste produzioni di metano, tramite frequenti correzioni del pH, non è stato possibile in fase batch completare l'avvio della fase metanigena. Nonostante i possibili accorgimenti, in generale i tempi di avvio della fase metanigena sono relativamente lunghi se confrontati con le altre fasi del processo biologico, in quanto i microrganismi anaerobi presentano come è noto basse velocità di crescita e di reazione e necessitano il mantenimento delle condizioni ambientali ottimali per il loro sviluppo. L'ambiente di reazione dovrebbe quindi risultare un compromesso tra le esigenze dei singoli gruppi microbici per consentire la crescita equilibrata di tutti i ceppi coinvolti. Nel caso del materiale M è risultato molto difficile evitare brusche variazioni del pH, nonché ottenere una stabilizzazione duratura dello stesso, pertanto si ritiene che le condizioni per l'avvio della fase metanigena dovrebbero essere ulteriormente investigate, ad esempio effettuando dei test di co-digestione del materiale con scarti ad effetto tampone in grado di equilibrare le condizioni del parametro. Naturalmente anche il leggero aumento della temperatura potrebbe favorire uno sviluppo più rapido de metanigeni; tuttavia aumenti significativi devono essere considerati all'interno del bilancio dei costi complessivi di un impianto reale di digestione anaerobica.
Alla luce di queste considerazioni, emerge che rifiuti organici di diversa origine danno luogo a rese diverse, sia in termini qualitativi che quantitativi, in condizioni sperimentali specifiche richieste per l'instaurarsi del processo fermentativo sui substrati stessi.
In relazione alle prove preliminari effettuate allo scopo di valutare l'effetto di ferro e nichel sulla produzione fermentativa di idrogeno è emersa in relazione alle significative differenze rispetto a quanto determinato in esperienze su substrati semplici e/o sintetici l'importanza di aver testato, anche se in via preliminare, l'influenza di questi metalli su processi di produzione di H_2 da substrati reali. L'obiettivo è stato quello di comprendere meglio gli aspetti relativi all'applicazione nonché all'ottimizzazione del processo su

scala più ampia e in particolare in relazione al potenziale utilizzo dei rifiuti organici. Ulteriori analisi ed approfondimenti dovrebbero essere tuttavia condotti allo scopo di comprendere qual è la frazione di ferro (l'unico dei due metalli a dimostrare un effetto positivo sulla resa produttiva del gas) effettivamente biodisponibile ai microrganismi idrogeno-produttori allo scopo di comprendere i reali effetti del metallo sulle cinetiche di produzione del gas. Non è da sottovalutare inoltre il fatto che, essendo i quantitativi di ferro determinati come ottimali rilevanti, nell'ottica di un proseguimento futuro di questo filone di ricerca deve esserne certamente considerata la presenza in relazione al possibile uso del digestato solido derivante dal processo della fermentazione, ma anche in relazione al destino delle acque di risulta dal processo di disidratazione dello stesso.

FASE III: REALIZZAZIONE DI PROVE FERMENTATIVE IN REATTORE SEMICONTINUO

Sulla base delle risultanze ottenute in seguito alle prove precedentemente citate, sono state realizzate alcune prove in reattore semicontinuo allo scopo di effettuare una valutazione della stabilità produttiva dell'idrogeno. L'obiettivo, infatti, è stato quello di individuare le condizioni ottimali in termini di frequenza, composizione, dosaggio dell'alimentazione del reattore tali da garantire la stabilità di produzione dell'idrogeno. In questa fase, una volta stabilite le condizioni idonee al mantenimento a lungo termine del processo produttivo, si è deciso di valutare l'influenza del carico all'interno del processo in semicontinuo, verificandone in particolare la fattibilità e le criticità emerse in corso d'opera utilizzando un quantitativo di substrato maggiore. Tali prove sono indispensabili per il passaggio su scala più ampia ma anche per l'analisi delle caratteristiche del digestato, al fine di una successiva valorizzazione economica e di una massimizzazione del recupero di materia. Le prove sperimentali sono state quindi condotte selezionando le condizioni sperimentali e il materiale per i quali nel corso delle fasi precedenti sono state evidenziate le migliori rese di conversione in termini di H_2. Le diverse prove effettuate in reattore batch sul substrato M hanno consentito di analizzare l'intero processo di digestione anaerobica cui il materiale è stato sottoposto. Nonostante la fase più critica sia stata la metanigena, è stato possibile osservare che la prima fase del processo fermentativo connessa alla produzione di H_2 si è avviata, se pure con gli opportuni accorgimenti in corso d'opera, con rilevante produzione del gas. Pertanto, è stato scelto tale materiale per la conduzione delle prove in semicontinuo.

Sintesi dei principali risultati relativi alle prove in semicontinuo per la produzione di idrogeno sul materiale M

Carico organico pari a 100g

Sono state condotte tre prove, con lo scopo di valutare le migliori modalità operative con cui effettuare l'alimento e conseguire infine una stabilità produttiva dell'idrogeno. Tramite tali prove, sono state stabilite le condizioni idonee alla durabilità/stabilità del processo nella terza prova realizzata (M-SC_3). Dalla composizione percentuale del biogas si nota che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 30 giorni una percentuale in volume media pari al 17%, (Figura 11) consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di H_2 pari a 6675,48 Nml (Figura 12) su un totale di biogas pari a 40544,19 Nml.

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi, è possibile notare (Figura 13) dei picchi di produzione dell'etanolo e degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

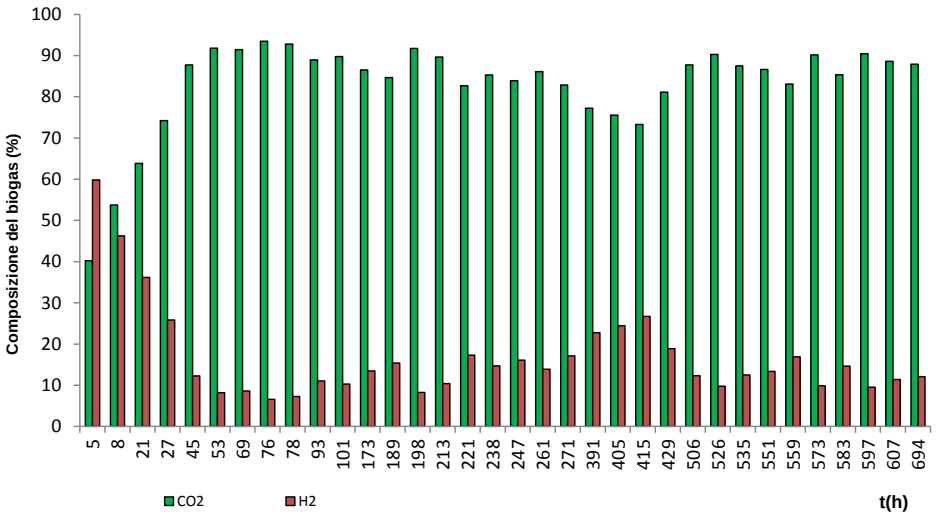


Figura 11 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M-SC_3

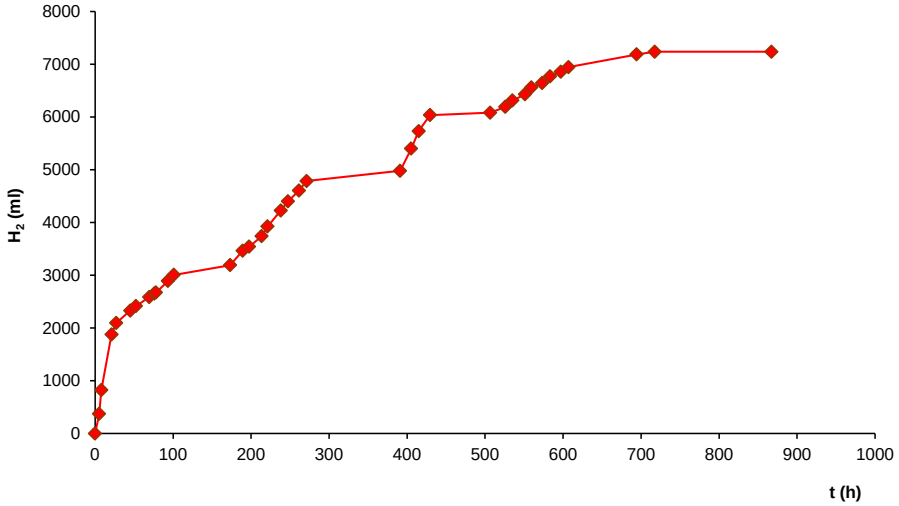


Figura 12 Profilo temporale della produzione di H_2 nella prova M-SC_3

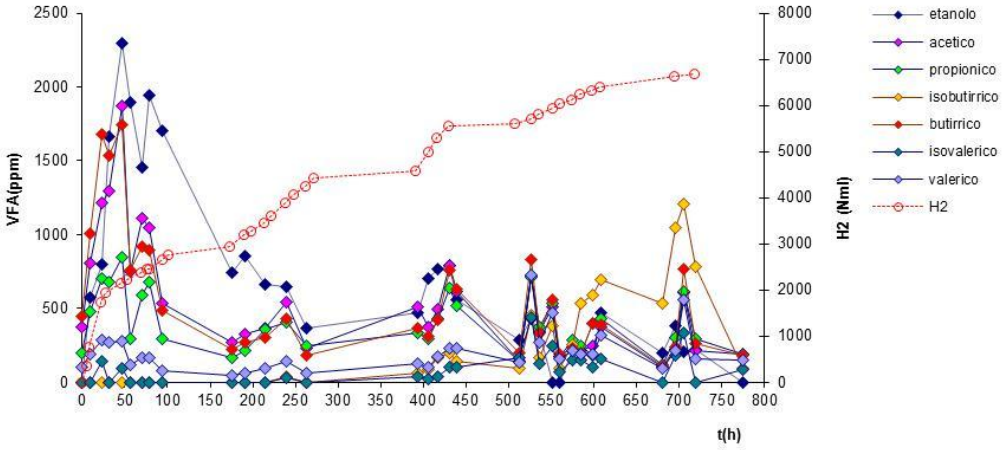


Figura 13 Profilo temporale degli acidi grassi e della produzione di H_2 nella prova M-SC_3

Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono più elevate, oscillando attorno ai 2000 ppm, mentre le concentrazioni successive diminuiscono attorno a valori compresi tra i 500 e i 1000 ppm. Nel

grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (Figura 14) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento del gas, probabilmente legato alla ripresa della fase acidogenica all'interno del reattore.

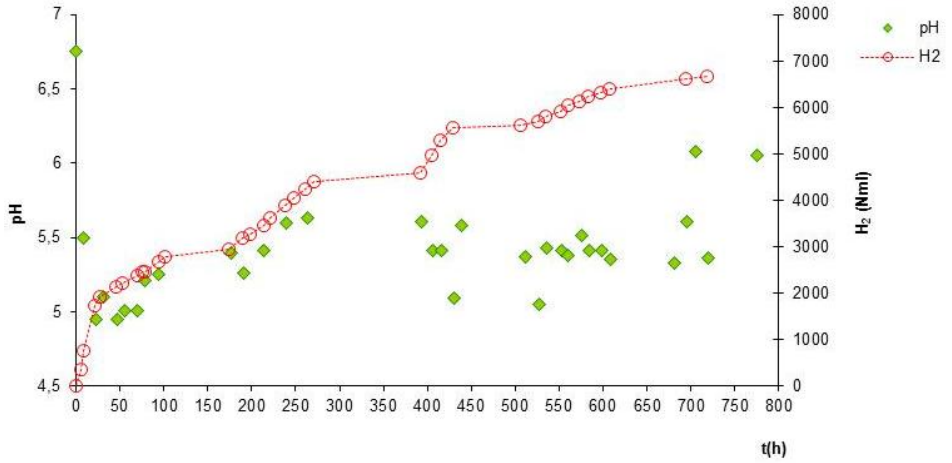


Figura 14 Profilo temporale del pH e della produzione di H_2 nel tempo nella prova M-SC_3

A parte queste diminuzioni locali, in questa prova è evidente che il parametro oscilla più stabilmente rispetto alle prove precedenti intorno al valore 5,5 in ragione della maggiore stabilità del processo produttivo in atto. Soltanto alla fine della prova sono state osservate delle lievi variazioni del parametro. In Figura 15 sono riportate le produzioni finali di biogas ed idrogeno ottenute nelle tre prove in semi-continuo.

Carico organico pari a 200g

Dopo aver realizzato le prove in semicontinuo con carico organico pari a 100 g e in seguito alla determinazione dei fattori principali che influenzano la stabilità produttiva dell'H_2, è stata effettuata una prova con carico organico raddoppiato allo scopo di analizzare l'influenza dello stesso sul processo di fermentazione finalizzato alla produzione di idrogeno, dopo aver determinato nella fase batch con carico omologo le condizioni idonee al processo di produzione dell'H_2. Tuttavia, già in questa fase sono state evidenziate delle criticità legate all'immediata acidificazione del sistema conseguenza dell'aumento del carico organico, pertanto l'obiettivo della prova in semicontinuo è stato quello di valutare la possibilità di sostenere a lungo la produzione dell'idrogeno effettuando delle correzioni di pH sulla base delle precedenti prove in batch realizzate.

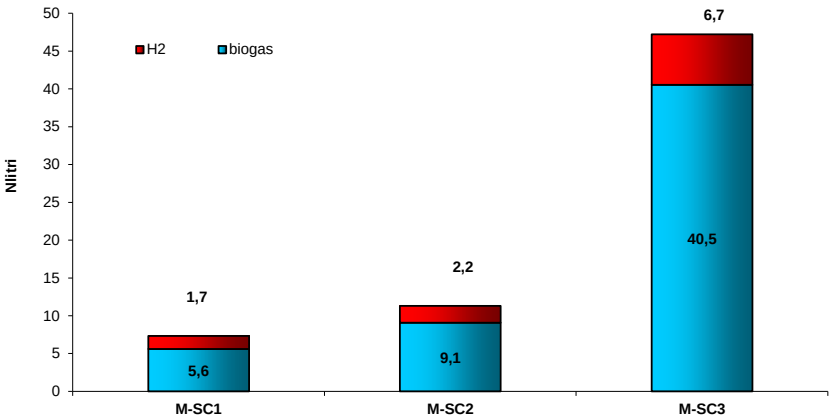


Figura 15 Produzioni finali di biogas e H_2 nelle tre prove in semicontinuo

Nella prova M SC-200g è stato possibile mantenere una stabilità produttiva del gas del tutto paragonabile alla prova M-SC_3, che per maggiore chiarezza nel confronto tra le due prove verrà identificata con

l'acronimo M SC-100g. Nel biogas non è stato rilevato metano nel biogas, mentre si nota (Figura 16) che l'idrogeno mantiene stabilmente per circa 32 giorni una percentuale in volume media pari a al 12%, consentendo di ottenere al termine della prova un volume finale di H_2 pari 7208 Nml (Figura 17) su un totale di biogas pari a 61060,69 Nml.

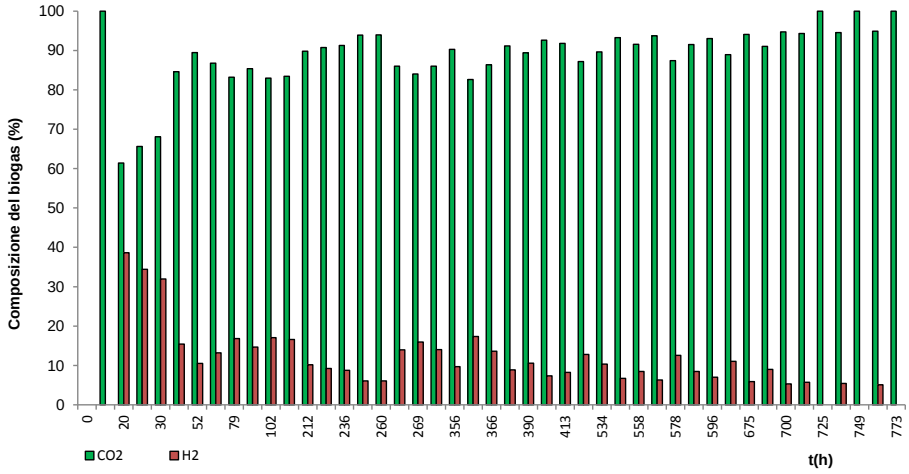


Figura 16 Profilo temporale della composizione percentuale del biogas nella prova M SC-200g

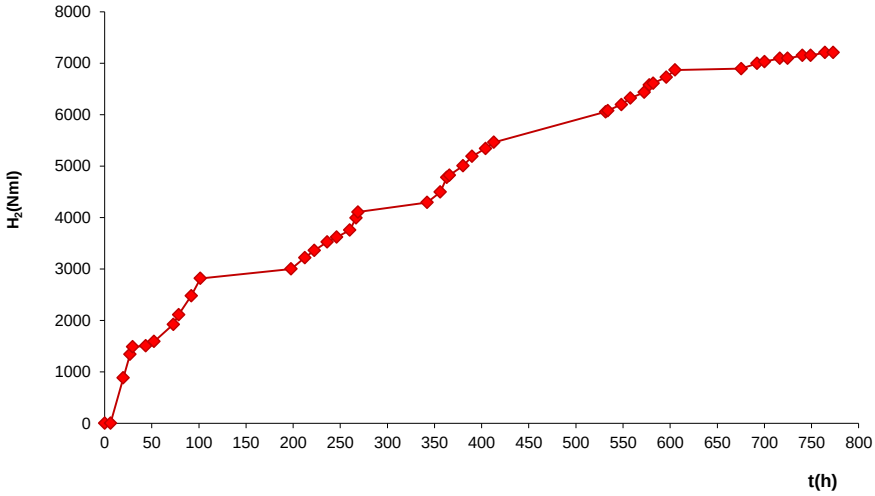


Figura 17 Profilo temporale della produzione di H_2 nella prova M SC 200g

Per quanto riguarda la produzione degli acidi grassi è stato possibile notare dei picchi di produzione degli acidi butirrico e acetico in corrispondenza delle fasi esponenziali di produzione dell'idrogeno; inoltre i valori di concentrazione massimi di questi acidi corrispondentemente ai differenti aumenti del gas nel corso della prova variano sensibilmente.

Le concentrazioni relative alla prima fase di produzione sono prevalentemente associate all'acido acetico e butirrico, quest'ultimo in particolare raggiunge valori prossimi ai 2100 ppm.

La principale differenza in relazione alla prova con carico pari a 100 g riguarda il fatto che in quest'ultima la concentrazione dei metaboliti complessivamente prodotti si riduce molto durante le successive fasi di acidogenesi, in questo caso invece sembra che la produzione dei principali acidi grassi che si rilevano nel corso della prova subiscano variazioni di diversa entità.

Nel grafico di relazione tra pH e profilo temporale dell'idrogeno (Figura 18) si notano delle diminuzioni del parametro in corrispondenza dell'aumento del gas, probabilmente legato alla ripresa delle fasi acidogeniche all'interno del reattore, proprio come avveniva nella prova M SC-100g.

Tuttavia, in questo caso il pH risulta sensibilmente più soggetto a diminuzioni, conseguenza della maggiore acidificazione, infatti il valore medio registrato durante tutto il corso della prova è risultato pari a 4,9 e

inferiore rispetto alla prova precedente realizzata in ragione della maggiore acidificazione indotta dal processo produttivo in atto.

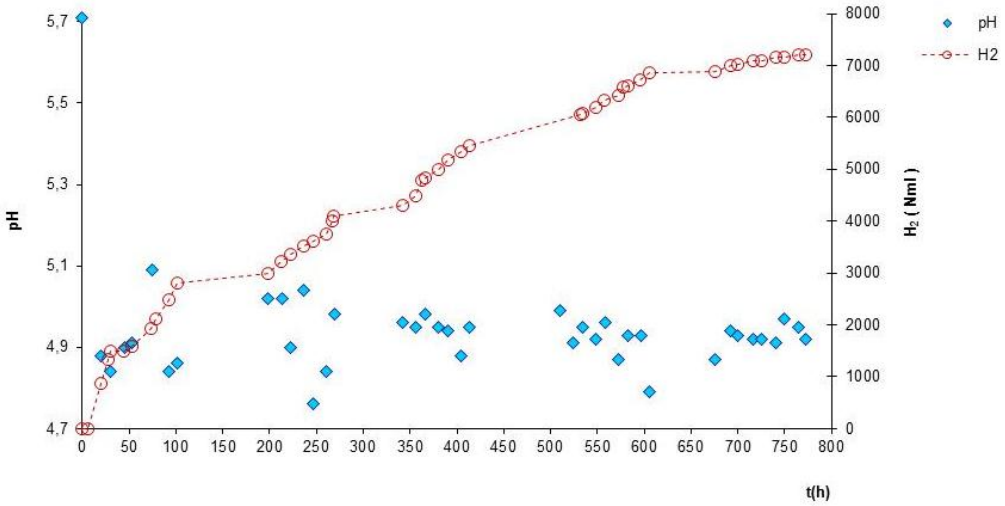


Figura 18 Profilo temporale del pH e della produzione di H_2 nel tempo nella prova M SC-200g

Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove in semicontinuo sul materiale M

Alla luce dei risultati ottenuti dalle prove precedentemente descritte, operando in reattore semicontinuo in condizioni umide di processo con carico pari a 100 g sono stati individuati i fattori che maggiormente contribuiscono sulla stabilità produttiva dell'idrogeno tramite le modalità di alimentazione del reattore e sono di seguito elencati:

- *istante di inserimento dell'alimento*: è necessario effettuare le sostituzione del materiale in corrispondenza del raggiungimento dei picchi produttivi del gas affinché la produzione posso sostenersi per un periodo più lungo; l'operazione va effettuata sin dal raggiungimento della prima fase esponenziale;
- *frequenza dell'alimento*: l'inserimento dell'alimento e la relativa sostituzione del materiale parzialmente digerito deve essere effettuata due volte al giorno, allo scopo di evitare il decadimento produttivo. L'intervallo di tempo tra due alimenti successivi è variabile tra le 8 e le 13 ore in funzione della comparsa del picco produttivo del gas;
- *composizione dell'alimento*: la presenza dell'inoculo scottato nella miscela dell'alimento appare fondamentale sin dalle prime fasi di avviamento del reattore per selezionare nel sistema biomassa idrogeno-produttrice; solo una volta stabilizzata la produzione è possibile eliminare l'inoculo dagli alimenti. Anche il carbonato risulta fondamentale poiché utilizzato come agente tamponante consente di evitare che il sistema acidifichi eccessivamente a seguito dell' innesco delle successive fasi di acidogenesi;
- *dosaggio dell'alimento*: l'aumento della sostituzione del materiale all'interno del reattore dal 50 al 62% ha contribuito significativamente a sostenere il processo di produzione del'idrogeno in modo continuativo.

Nonostante la maggiore difficoltà nel controllo delle condizioni di processo legate alla maggiore acidificazione intervenuta durante il corso della prova a causa dell'aumento del carico organico, la prova M SC-200g ha raggiunto un'ottima stabilità e durabilità nel processo di produzione dell'idrogeno.

In Tabella 5 è mostrato il confronto tra le due prove in termini di caratteristiche produttive del biogas e in particolare dell'H_2.

Prova	Durata (d)	H_2(l)	Biogas (l)	%H_2 sul biogas totale	% media di H_2 nel biogas
M SC-100g	30	6,6	40,5	16	17
M SC-200g	32	7,2	61,1	12	12

Tabella 5 Confronto tra i risultati relativi alle caratteristiche produttive del biogas nelle prove in semicontinuo

L'aumento seppur contenuto nella produzione dell'idrogeno rispetto alla prova con carico organico pari a 100 g è in realtà la conseguenza della maggiore difficoltà nel controllo del pH che oscilla nella prova con carico superiore entro valori che risultano comunque inferiori alla prova precedentemente realizzata. Nella Figura 19 è possibile osservare la differenza nel trend del pH nelle prove M SC-100g e M SC-200g, rispettivamente. Il valore medio del pH nella prova M SC-100g (escludendo il pH al t_0 in quanto le due prove sono soggette a correzioni iniziali di carbonato differenti) è pari a 5,36 mentre per la prova con carico raddoppiato è pari a 4,92. Pertanto, nonostante tale valore medio sia inferiore rispetto al range rilevato in letteratura come ottimale, la produzione di idrogeno rimane attiva a lungo termine.

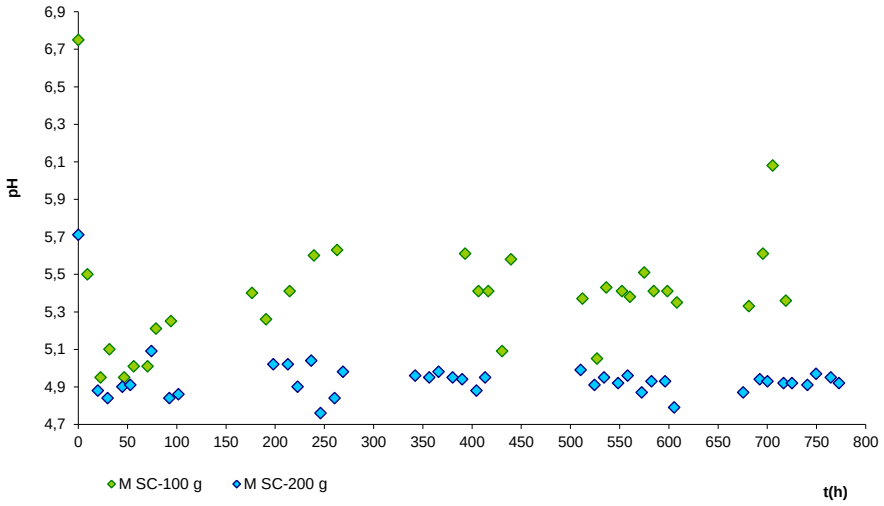


Figura 19 Confronto tra gli andamenti temporali del pH nelle prove M SC-100g e M SC-200g

Aumenti ulteriori di carico potrebbero essere tuttavia la causa di fenomeni inibitori del processo fermentativo a causa dell'eccessiva acidificazione dell'ambiente di crescita dei microrganismi idrogeno-produttori e della difficoltà di riportare il pH entro valori ottimali per lo sviluppo degli stessi.

FASE IV: REALIZZAZIONE DI UNA PROVA DI TRATTAMENTO AEROBICO DEL DIGESTATO

La prova con carattere di valutazione preliminare, ha avuto lo scopo di testare le caratteristiche del materiale derivante dal processo fermentativo a seguito di un processo di trattamento aerobico. Al fine di effettuare una valutazione preliminare relativa alle caratteristiche di fitotossicità del digestato, è stato applicato il metodo UNICHIM 2003 sul prodotto ottenuto tramite processo di compostaggio, con l'obiettivo di valutare il possibile utilizzo agronomico dello stesso in qualità di *ammendante compostato misto* ai sensi della normativa vigente (D.Lgs. 75/2010). Nella Figura 20 e nella Figura 21 sono rappresentati l'impianto e lo schema di trattamento di aerobico del digestato.

Figura 20 Apparato sperimentale per il processo di trattamento aerobico del digestato

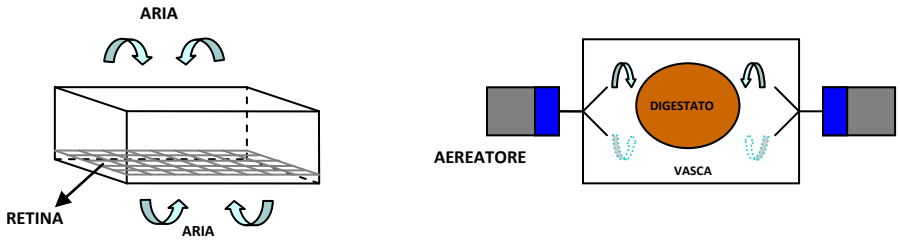


Figura 21 Schema dell'apparato sperimentale per la realizzazione della prova di trattamento aerobico

Sintesi dei principali risultati relativi alla prova di trattamento aerobico e del saggio di fitotossicità condotti sul digestato

Il materiale impiegato nella prova rappresenta il prodotto solido ottenuto dopo centrifugazione dei substrati in uscita dalla prova in semicontinuo M-SC_3 prelevati per sostituzione con i differenti alimenti.

La caratterizzazione finale eseguita sul materiale dopo 40 giorni di trattamento aerobico sul materiale ha mostrato il rispetto di tutti i limiti previsti dal D.Lgs 75/2010 relativamente all' Ammendante Compostato misto. Nella Figura 22 sono rappresentati i parametri analizzati confrontati con i valori limite previsti. I parametri non sono risultati molto dissimili da quelli analizzati tramite il monitoraggio intermedio eseguito dopo 23 giorni di avviamento della prova.

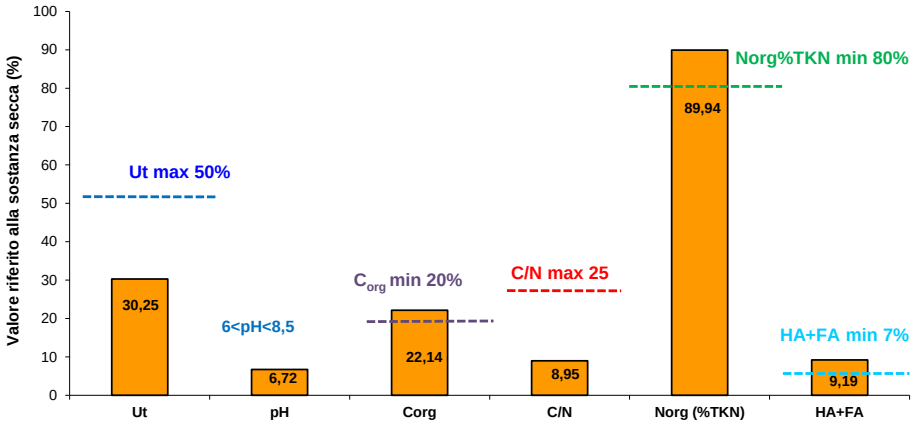


Figura 22 Confronti tra i parametri finali del digestato e i valori di riferimento

Per quanto riguarda i metalli nella Tabella 6 sono riportati i risultati relativamente alle concentrazioni rilevate nel materiale.

PARAMETRI	Valore (t_f) (mg/kg_{ss})	Valori di riferimento (mg/kg_{ss})(D.Lgs. 75/2010)
Nickel totale	<d.l	100
Rame totale	9,19	230
Piombo totale	7,47	140
Cadmio totale	<<d.l.	1,5
Zinco totale	43,21	500

Tabella 6 Confronto tra i valori rilevati alla caratterizzazione finale(t_f) del digestato e i parametri di riferimento normativi

Nell'Allegato 2 del Decreto di riferimento è prevista anche l'analisi del Cromo esavalente. Il metallo deve risultare inferiore a 0,5 mg/kg_{ss}. L'analisi effettuata sul digestato al termine del processo di compostaggio ha mostrato un valore del metallo totale pari a 2,30 mg/kg_{ss}. Tale valore certamente deriva dall'inoculo impiegato, dal momento che dalla caratterizzazione chimico-fisica non è stata rilevata la presenza dello stesso sul substrato M. Tuttavia, appare lecito ritenere che il cromo rilevato sia di tipo trivalente dato che

l'inoculo deriva da un impianto di acque reflue (il cromo esavalente è principalmente legato ad acque reflue di origine industriale).
Il saggio di fitotossicità finale condotto sul digestato secondo la metodica UNICHIM 10780, ha mostrato che l'elutriato estratto presenta caratteristiche fitotossiche relativamente al rapporto percentuale del 75% dove l'indice di germinazione è risultato inferiore all'1%.

a) b)

Figura 23 Semi di crescione germogliati al termine del saggio di fitotossicità (a) particolare di un seme (b)

Aumentando la diluizione invece, l'effetto fitotossico diminuisce notevolmente: con un rapporto percentuale pari al 50% l'indice IG ha raggiunto il valore del 22%. La normativa impone di effettuare il saggio di fitotossicità considerando un rapporto percentuale del 30% e richiede che l'indice IG in tali condizioni risulti superiore od uguale al 60%, affinché la matrice analizzata sia idonea all'utilizzo per Ammendante Compostato misto.
I risultati della prova relativa al Saggio hanno mostrato che l'Indice di Germinazione e l'Indice di Inibizione dell'allungamento radicale sono risultati pari rispettivamente al 47% e al 50%. Studi di letteratura riportano che valori dell'IG% compresi tra il 40-80 risultano rappresentativi di suoli caratterizzato da bassa a moderata tossicità del suolo. Inoltre non è da escludere il fatto che tale effetto fitotossico non possa ridursi nel tempo dato che la valutazione del test è relativa ad effetti fitotossici di tipo acuto (la durata del test è infatti di 24 ore) e non sulla lunga durata.

Considerazioni conclusive in merito alla realizzazione delle prove preliminari di trattamento aerobico del digestato

Importanti spunti riflessione sono emersi in relazione alla questione fondamentale relativamente alle attuali difficoltà di collocazione/utilizzo del prodotto derivante dal processo di digestione anche a causa del complesso quadro normativo di riferimento e alle difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico. Le analisi di caratterizzazione eseguite sul materiale hanno dimostrato che il materiale prodotto in seguito al processo di digestione sottoposto ad un processo di trattamento aerobico ha rispettato i limiti previsti dal D.Lgs. 75/2010 per l'utilizzo del materiale come Ammendante Compostato Misto. Del resto anche il Saggio di Fitotossicità sul materiale ha mostrato dei risultati positivi; infatti, sebbene il valore limite del 60% non sia raggiunto al termine della prova, la fitotossicità acuta espletata dal materiale può essere considerata da bassa a moderata. A completamento di tali prove le analisi microbiologiche dovrebbero essere condotte allo scopo di verificare la presenza di microrganismi patogeni all'interno del materiale.
Nonostante le difficoltà connesse alla mancanza di criteri tecnici per l'utilizzo del digestato in campo agronomico, i risultati ottenuti mediante le prove eseguite sul prodotto solido della digestione offrono importantissimi spunti di riflessione positiva relativamente per un concreto possibile riutilizzo del digestato.

CONCLUSIONI GENERALI

Sulla base delle importanti informazioni derivanti da ricerche su substrati semplici e/o sintetici tramite la presente Ricerca Sperimentale è stata testata e comprovata l'applicabilità del processo a substrati organici REALI, COMPLESSI e di ORIGINE DIVERSA. Seguono sinteticamente le principali considerazioni conclusive emerse:

- necessità di condurre prove specifiche volte all'individuazione delle condizioni operative ottimali per l'evoluzione del processo fermentativo; in particolare substrati differenti hanno mostrato:
  - differenti rese qualitative quantitative;
  - differenti condizioni operative di processo substrato-specifiche;
  - differenti difficoltà nella regolazione dei parametri;
- maggiore difficoltà nel controllo di fattori molteplici rispetto all'utilizzo di substrati semplici o sintetici che possono essere causa di variazioni delle condizioni nel processo fermentativo in atto;
- migliori rese produttive per rifiuti selezionati alla fonte: cambiamenti nelle caratteristiche qualitative del rifiuto hanno provocato:
  - ripercussioni sul sistema microbiologico;
  - diminuzione delle rese
  - arresto del processo;
- fattibilità del processo di produzione di H_2 in reattore semicontinuo;
- criticità emerse in relazione alla sostenibilità a lungo termine del processo di fermentazione in reattore semicontinuo a causa dei processi di acidificazione legati a materiali ricchi di sostanza organica rapidamente biodegradabile;
- possibilità di prendere in considerazione processi di codigestione per lo sviluppo completo della fase metanigena (fase batch e semicontinuo);
- risultanze positive in relazione alla valutazione preliminare delle caratteristiche del digestato solido per l'utilizzo agronomico come Ammendante Compostato Misto.