UNIVERSITA'
CA' FOSCARI
VENEZIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE
IN SCIENZE AMBIENTALI

TESI DI LAUREA

VERIFICA DEL PROCESSO DI CODIGESTIONE ANAEROBICA DI REFLUI VINICOLI E SPECIE ERBACEE ANNUALI

(MECCANISMO BONUS DECRETO BIOMETANO)

RELATORE

Prof.ssa Cristina Cavinato

LAUREANDA

Antonella Tyrolt

matr. 825332

ANNO ACCADEMICO 2014/2015

INDICE

1. Introduzione 1
2. Normativa 2
2.1 Decreto Ministeriale (6 luglio 2012) e Decreto Biometano: 5
2.3. Allevamenti bovini: gestione effluenti 10
3. Obiettivi 25
4. Materiali e Metodi 25
4.1 Substrati 25
4.2 Analisi chimico-fisiche 30
4.2.1 Analisi di monitoraggio 30
4.2.2 Analisi di caratterizzazione 32
4.3 Test BMP 36
4.3.1 Apparato strumentale 37
4.4 Test su scala laboratorio (Continuous Stirred Tank Reactor) 40
4.5 Valutazione emissioni CO_2 42
4.5.1 Misurazione delle emissioni 45
5. Risultati e discussioni 46
5.1 Test BMP 46
5.2 CSTR 54
5.3 Valutazione delle emissioni di *Lolium Perenne* 61
5.4 Studio di fattibilità (piena scala) 62
6. Conclusioni 65
7.Bibliografia 67
8. Sitografia 71

INDICE DELLE TABELLE

Tab1. Incentivi erogati per il 2013 …….. 6

Tab2. Incentivi erogati negli anni 2013/2014/2015 per “piccoli” impianti. …….. 7

Tab.3 Piante incentivanti previste dal Decreto per la produzione di biogas ……..7

Tab.4. Evoluzione del substrato in relazione alle fasi del processo ……16

Tab.5. Caratteristiche del liquame bovino ……..25

Tab.6. Caratteristiche della feccia vinicola……..26

Tab.7. Caratteristiche del Lolium Perenne……..28

Tab.8. Caratteristiche del digestato ……..29

Tab.9. Caratteristiche del digestato utilizzato come inoculo per la feccia vinicola…….. 29

Tab.10 Condizioni operative test BMP ……...39

Tab.11. Condizioni operative…….. 40

Tab.12. Valori medi dei soliti totali (TS) dei substrati per la durata del test in continu…… 42

Tab.13. Valori medi dei soliti totali (TVS) dei substrati per la durata del test in continuo……42

Tab. 14:Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su Lolium Perenne …… 49

Tab. 15:Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su Lolium micorizzato……49

Tab.16 Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su liquame……..51

Tab. 17 Risultati dei test BMP (2 repliche) condotti su feccia……..52

Tab.18 Esiti delle analisi e delle valutazioni dei test BMP ……..52

Tab.19. Valori medi ammoniaca nelle ultime quattro settimane del test …….. 56

Tab.20. Valori medi parametri caratterizzazione nelle ultime quattro settimane del …… 57

Tab.21. Valori medi di SGP ed SMP ultime tre settimane del test ……59

Tab.22. contenuti di TS nei singoli substrati in ingresso nel reattore …….. 60

Tab.23. contenuti di TVS nei singoli substrati in ingresso nel reattore…….. 61

Tab.24. Riassunto dei bilanci di massa …… 61

Tab. 25 Contributo % substrati ……..63

Tab. 26 Grammi di TVS al giorno ……..63

Tab. 27 contenuti in TVS e Kg di substrato in ingresso nel reattore in piena scala al giorno 64

Tab. 28 Classe di potenza ed incentivi 2015……..64

Tab. 29 Esercizio impianto 50kW ……65

INDICE DELLE FIGURE

Fig.1. Schema di produzione del vino ……. 9
Fig.2. Stalla con pavimento a lettiera ……..11
Fig.3. Stalla con pavimento fessurato …… 11
Fig.4. Stalla con pavimento ……14
Fig 5 <reazioni e prodotti di reazioni…… 17
Fig.6. Velocità di utilizzo del substrato ……20
Fig. 7 Lolium Perenne …… 26
Fig. 8. Centro ricerche produzioni animali – C.R.P.A. spa ……37
Fig.9. Bottiglie per il test e metodo di misura ……38
Fig.10. Schema metodo di misura del gas …… 39
Fig. 11 Reattore CSRT 11 ……41
Fig. 12. Guardia ……41
Fig 13. Dettaglio guardia…… 41
Fig. 14 Gas bag da 5L ……41
Fig.15. I tre tipi di camera, chiusa dinamica, aperta dinamica, chiusa statica ……46
Fig.16. Produzione specifica di Biogas Lolium Perenne a 37°C (SGP)……47
Fig.17. Produzione specifica di Biogas da Lolium Perenne Micorizzato a 37°C (SGP). ……47
Fig.18. Produzione specifica di Metano da Lolium Perenne a 37°C (SMP)…… 48
Fig.19.Produzione specifica di Metano da Lolium Perenne micorizzato a 37°C (SMP)…… 48
Fig.20 Produzione specifica di Biogas da liquame a 37°C (SGP)……50
Fig.21. Produzione specifica di Metano da liquame a 37°C (SMP)…… ….. 50
Fig.22. Produzione specifica di Biogas da feccia a 37°C (SGP)…… 51
Fig.23 Produzione specifica di Metano da feccia a 37°C (SMP)…… 51
Fig. 24 (a. b. c. d.) Grafici raffigurati le costanti di idrolisi dei quattro substrati…… 53
Fig.25. Andamento dell'ORL durante la prova…….. 55
Fig. 26. Percentuali (%) dei singoli substrati nella miscela in entrata nel reattore…… 55
Fig.27. Andamento del pH durante il test (misurato giornalmente) ……56
Fig.28. Andamento dei TS e dei TVS su out del reattore…… 56
Fig. 29. Andamento SGP con substrati: Liquame, feccia vinicola e acqua…… 57
Fig. 30. Andamento SMP con substrati: Liquame, feccia vinicola e acqua ……58
Fig.31. Andamento SGP con substrati: Liquame, feccia vinicola e Lolium Perenne…… 58
Fig. 32. Andamento SMP con substrati: Liquame, feccia vinicola e Lolium Perenne ……59
Fig.33. Andamento delle emissioni di CO2 dal terreno coltivato a Lolium Perenne ……62

Abstract

L'interesse nei confronti del recupero energetico e della produzione di energia da fonti rinnovabili ha portato ad un'evoluzione della normativa (Comunitaria ed Italiana) nei confronti della produzione di biogas con il decreto Biometano (DM 6 luglio 2012). Quest'ultimo prevede un sistema incentivi per la produzione di biometano attraverso l'uso di sottoprodotti/rifiuti/coltivazioni dedicate non alimentari. Il presente lavoro di tesi si pone i seguenti obbiettivi: valutare il potere metanigeno (BMP) di coltivazioni dedicate di piante erbacee annuali (nel dettaglio *Lolium Perenne*) e di scarti provenienti dalla lavorazione del vino; verificare le prestazioni di codigestione anaerobica di reflui vinicoli e liquame; verificare le prestazioni lab scale con implementazione di una nuova biomassa da decreto Biometano (*Lolium Perenne*); verificare l'impatto dell'uso del digestato in termini di impatto di emissioni, sulla coltivazione della specie in esame, confrontandone quindi le emissioni con le emissioni derivanti dalla coltivazione del mais, il quale insilato, viene utilizzato per la produzione di biogas.

L'attività ha previsto sia un test condotto in discontinuo per la valutazione del potere metanigeno dei substrati, sia un test in lab-scale (CSTR Continuous Stirred Tank Reactor) per valutare le rese in termini di biogas e di biometano nel lungo periodo, tempo di ritenzione (HRT) 40 giorni e carico organico (OLR) 3,3 KgCOD/m^3d.

Il test in continuo ha previsto analisi chimiche di caratterizzazione (azoto totale, fosforo e COD) delle matrici in ingresso e in uscita e di monitoraggio dei principali valori di stabilità (pH, alcalinità, acidi grassi volatili, ammoniaca e SCOD, produzione gas e composizione gas). Sono stati effettuati bilanci di

massa e rese nella produzione di biogas. Dai bilanci di massa si evince una buona efficienza di rimozione del carbonio pari al 81%. I risultati attesi verranno espressi come produzione specifica di biogas (SGP: 0,497 m^3/KgTVS) e di metano (SMP: 0,350 m^3/KgTVS) consentendo così una stima di produzione in un possibile impianto a scala reale valutandone quindi l'effettiva fattibilità.

1. Introduzione

A seguito degli importanti incentivi pubblici per la produzione di energia da fonti rinnovabili, negli ultimi anni, sia in Italia che in Europa, si è visto l'avvio di diverse filiere agro-energetiche per la produzione di biogas tramite co-digestione di reflui zootecnici, scarti organici industriali e colture energetiche dedicate (Dinuccio et al., 2009). Assieme alla nascita di questi impianti sono emerse delle perplessità e delle critiche di tipo etico, legate all'uso di prodotti agricoli di valore, normalmente destinati all'alimentazione umana oltreché animale, quali insilato di cereali e di mais, per la produzione di energia. Soluzioni al problema possono essere l'uso di biomasse costituite da scarti di processi produttivi, tra i primi industria vinicola e allevamenti, e colture non alimentari dedicate (Decreto Biometano, 2012).

Il biogas è un gas che può essere ricavato dallo sfruttamento di residui derivanti da allevamenti (quali liquame, letame), produzioni alimentari (scarti di frutta, verdura, carne, industrie casearie, avanzi della produzione della birra ecc.) e da acque reflue di depuratori. Grazie agli impianti di biogas, anche l'agricoltura può offrire un contributo alla produzione di energia da fonti rinnovabili e il trattamento in questo senso può portare ad una riduzione della produzione di rifiuti. I sottoprodotti della produzione del biogas sono i digestati, che, dopo accurate analisi di controllo, possono spesso essere utilizzati come fertilizzanti controllati di buona qualità.

La digestione anaerobica dei materiali all'interno di un reattore consente la trasformazione della sostanza organica in biogas, il quale sarà costituito principalmente da metano e biossido di carbonio. Il gas purificato dal CO_2 può essere immesso come biometano nella rete del gas naturale oppure inviato ad una centrale termoelettrica, dove un generatore converte il metano in energia termica ed energia elettrica. Il CO_2 rimanente ritorna in atmosfera. Il rilascio del biossido di carbonio non causa un aumento della concentrazione in atmosfera perché il CO_2 derivante dal processo corrisponde alla quantità che era stata assorbita dalle piante.

L'energia elettrica prodotta nel cogeneratore viene immessa nella rete di distribuzione pubblica, mentre una piccola parte copre il fabbisogno energetico dell'impianto che lo produce, potrà quindi trovare utilizzazione la restante energia termica.

2. Normativa

La "posizione" del **digestato** a livello giuridico, è stata poco chiara per molti anni, sia a livello regionale che a livello provinciale. La natura giuridica del digestato è stata data nel D. Lgs 152/2006, l'articolo 183 del decreto, modificato dal D. Lgs 205/20120 afferma che: ": **«digestato di qualità»: prodotto ottenuto dalla digestione anaerobica di rifiuti organici raccolti separatamente, che rispetti i requisiti contenuti in norme tecniche da emanarsi con decreto del Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con il Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali; ".**

Le possibili utilizzazioni del digestato possono essere:

- Uso agronomico diretto o dopo la separazione solido/liquido
- Trattamento in impianti di depurazione
- Invio a compostaggio insieme a altri rifiuti

I secondi due casi vedono il conferimento del digestato ad impianti che trattano rifiuti. Secondo la normativa europea al digestato è possibile assegnare uno dei due diversi codici: il codice CER[190604] identifica il digestato derivante dal trattamento anaerobico di rifiuti urbani; il codice CER[190606] identifica il digestato prodotto dal trattamento anaerobico di rifiuti organici di origine animale o di origine vegetale.

Il digestato viene sottoposto ad una separazione solido/liquida, si ottengono così due frazioni:

- Chiarificata: che costituisce un fertilizzante con buona disponibilità di N e che contiene un'elevata percentuale di azoto ammoniacale.

- Solida: che possiede delle buone proprietà ammendanti. Presenta elevate concentrazioni di azoto organico rispetto all'azoto totale.

Nel caso invece dell'uso agronomico, la normativa cambia a seconda delle matrici utilizzate per la sua produzione: nel caso derivi da digestione anaerobica di effluenti zootecnici, residui di colture o colture energetiche, può essere assimilato a rifiuto zootecnico. (tab. 3 allegato 1, Decreto Ministeriale 07/04/06).

I principali vantaggi dell'uso agronomico del digestato sono:

- Distribuzione di materiale che è stato stabilizzato ed igienizzato;
- Apporto di sostanza organica al suolo;
- Apporto di azoto, fosforo e potassio al suolo (sostituzione fertilizzanti chimici)

Possibili problematiche invece legate all'uso agronomico del digestato riguardano:

- Possibili perdite di nitrati nelle acque (falda) nel caso venga applicato in periodo non adatto e nel caso di dosi eccessive;
- Possibile incremento delle emissioni in atmosfera qualora non venga distribuito a seconda delle Migliori Tecniche Disponibili (Best Avaiable TecnologiesBAT).

Il digestato non è comunque ancora riconducibile a "prodotto fertilizzante" presente e noto nel D.Lgs 75/2010 e non esiste una Normativa specifica di riferimento che ne regoli l'uso agronomico, nonostante ciò ne è consentito un uso agronomico "controllato".

Il regolamento comunitario CE 479/2008 del Consiglio Europeo e CE 555/2008 della Commissione Europea fornisce le norme in materia di eliminazione degli **scarti della vinificazione** e, di conseguenza, anche della feccia di fermentazione.

Gli scarti derivanti dall'industria vinicola possono essere considerati **sottoprodotti** solo se rispondono a determinate caratteristiche, incluse le modalità di produzione e la destinazione. Nello specifico l'art. 183 del D.Lgs. 152/2006, integrato poi dall'art. 2 del D.Lgs. 4/2008, definisce come sottoprodotti "*le sostanze e i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi*" e che soddisfino le seguenti condizioni:

- "*Siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione;*
- *Il loro impiego sia deciso sin dalla fase di produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso di produzione o utilizzazione preventivamente individuato e definito;*
- *Soddisfino i requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati;*
- *Non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale necessari, sopra detti, ma posseggano tali requisiti sin dalla fase di produzione;*
- *Abbiano valore economico di mercato*".

La distillazione dei sottoprodotti di vinificazione è disciplinata dal D. M. 27/11/2008, n. 5396, in attuazione dei Regolamenti (CE) n. 479/2008 del Consiglio e (CE) n. 555/2008 della Commissione. Prima di questo Decreto Ministeriale i sottoprodotti di distillazione dovevano essere in ogni caso conferiti in distilleria, mentre con l'art. 5 di questa norma "*sono esonerati dall'obbligo di consegna dei sottoprodotti ai distillatori i produttori che li destinano ad usi alternativi alla distillazione*". Il regolamento introduce quindi la possibilità di esenzione all'obbligo di consegna dei sottoprodotti alle distillerie o al ritiro. L'articolo citato è stato infatti integrato dal D. M. del 04/08/2010, n. 7407, che all'art. 1 definisce gli "*usi alternativi*": "*Uso agronomico diretto*", "*Uso agronomico indiretto*", "*Uso energetico*" (per la produzione di biogas o energia), "*Uso farmaceutico*" e "*Uso cosmetico*". Questi usi alternativi devono però essere autorizzati dagli Enti competenti e svolti sotto controllo.

In particolare, sono esenti da ambi gli obblighi, i produttori vinicoli:

- che producono un quantità di mosto o di vino non superiore ai 25 hl;
- di vini spumanti di qualità aromatici e di vini frizzanti e spumanti di qualità (prodotti solo in certe regioni) lavorati con mosti di uve parzialmente fermentati, acquistati e sottoposti a trattamenti di stabilizzazione per eliminare le fecce e poterli miscelare.

Per tutti gli altri produttori, invece, rimane l'obbligo solamente del ritiro sotto controllo dei sottoprodotti della vinificazione.

Attraverso il regolamento, e le relative attuazioni ministeriali in Italia, i produttori hanno la possibilità di adoperare gli scarti per la produzione di digestato da processi di digestione anaerobica e di biogas consegnando gli scarti, principalmente la feccia di fermentazione, ad impianti specializzati nel settore.

In aggiunta a ciò, anche il più recente D. M. 06/07/2012 ribadisce che i sottoprodotti del processo di trasformazione del vino sono utilizzabili negli impianti a biomasse e a biogas.

Le sanzioni per chi non rispetta l'obbligo di ritiro sotto controllo sono regolate dal D. Lgs 290/2000 e alla Legge 82/2006.

2.1 Decreto Ministeriale (6 luglio 2012) e Decreto Biometano:

Il Decreto Biometano (5 dicembre 2013) definisce il biometano come: **"il biogas che, a seguito di opportuni trattamenti chimico-fisici, soddisfa le caratteristiche fissate dall'Autorita' con la delibera di cui all'art. 20, comma 2 del decreto legislativo 3 marzo 2011 n. 28, ed è quindi idoneo alla successiva fase di compressione per l'immissione:**

a) nelle reti di trasporto e di distribuzione del gas naturale;
b) in impianti di distribuzione di metano per autotrazione;
c) in impianti di cogenerazione ad alto rendimento." (Art.1 comma 1)

Il decreto definisce come rete del gas tutte le reti di trasporto di gas naturale e di biometano pubbliche, private, e al trasporto mediante carri bombolai e i distributori di carburante per autotrazione sia stradali che per uso privato.

Gli incentivi previsti dal decreto vengono emessi quando:

- il biometano è immesso nelle reti di trasporto
- il biometano viene usato nei trasporti
- il biometano è utilizzato in impianti di cogenerazione ad alto rendimento.

Il biometano utilizzato in cogenerazione ad alto rendimento è incentivato tramite l'incentivazione prevista per la produzione rinnovabile elettrica di cui al DM 6 luglio 2012.

Il Decreto Ministeriale 6 luglio 2012 definisce invece le nuove modalità di incentivazione per la produzione di energia elettrica per impianti da fonti rinnovabili, esclusa la solare fotovoltaica, con potenza non inferiore ad 1kW.

Gli incentivi vengono dati solo nel caso di immissione in rete dell'energia (netta) prodotta: non valgono quindi per l'energia prodotta per autoconsumo.

Nella direttiva esistono due possibili meccanismi incentivanti, definiti sulla basa della potenza, della fonte rinnovabile e del tipo di impianto:

- Omnicomprensiva (To) per gli impianti fino ad 1MW.
- Incentivo (I) per gli impianti superiori ad 1MW.

Per accedere al sistema di incentivi, per impianti con potenza superiore a 200kW è necessaria l'iscrizione al "registro" informatico in cui vengono indicati la fonte della produzione di energia e la classe di potenza. Potenze inferiori non richiedono l'iscrizione.

Il decreto inoltre stabilisce delle tariffe e una durata dell'incentivo in base alla fonte utilizzata e alla classe di potenza. Nelle tariffe si nota un trend decrescente a partire dal 2013 per incentivazioni della durata di 20 anni.

I piccoli impianti (1<P<300 kW) sono favoriti, cosi anche come la produzione di energia da sottoprodotti biologici piuttosto che da prodotti biologici.

Tab1. Incentivi erogati per il 2013

Classe di potenza (kW)	Durata incentivo (anni)	Tariffa basa (€/MWh)
Prodotti biologici		
$1 < P \leq 300$	20	180
$300 < P \leq 600$	20	160
$600 < P \leq 1000$	20	140
Sottoprodotti biologici		
$1 < P \leq 300$	20	236
$300 < P \leq 600$	20	206
$600 < P \leq 1000$	20	178

Tab2. Incentivi erogati negli anni 2013/2014/2015 per “piccoli” impianti.

Anni	Classe di potenza (kw)	Tariffa basa (€/MWh)
Prodotti biologici		
2013	$1 < P \leq 300$	180
2014	$1 < P \leq 300$	176
2015	$1 < P \leq 300$	173
Sottoprodotti biologici		
2013	$1 < P \leq 300$	236
2014	$1 < P \leq 300$	231
2015	$1 < P \leq 300$	227

Tab.3 Piante incentivanti previste dal Decreto per la produzione di biogas

Tabella 1-B Elenco prodotti di cui all'articolo 8, comma 6, lettera b)

SPECIE ERBACEE ANNUALI	
Canapa da fibra	*Cannabis spp.*
Canapa del Bengala	*Crotalaria juncea L.*
Chenopodio	*Chenopodium spp.*
Erba medica	*Medicago sativa L.*
Facelia	*Phacelia spp.*
Kenaf	*Hibiscus cannabinus L.*
Loiessa	*Lolium spp.*
Rapa invernale	*Brassica rapa L.*
Ricino	*Ricinus communis L.*
Senape abissina	*Brassica carinata L.*
Sorgo	*Sorghum spp.*
Tabacco	*Nicotiana tabacum L.*
Trifoglio	*Trifolium spp.*
SPECIE ERBACEE POLIENNALI	
Cactus	*Cactaceae spp.*
Canna comune	*Arundo donax L.*
Canna d'Egitto	*Saccharum spontaneum L.*
Cannuccia di palude	*Phragmites australis L.*
Cardo	*Cynara cardunculus L.*
Cardo mariano	*Silybum marianum L.*
Disa o saracchio	*Ampelodesmus mauritanicus L.*
Fico d'India	*Opuntia ficus-indica L.*
Ginestra	*Spartium junceum L.*
Igniscum	*Fallopia sachalinensis L.*
Miscanto	*Miscanthus spp.*
Panico	*Panicum virgatum L.*
Penniseto	*Pennisetum spp.*
Saggina spagnola	*Phalaris arundinacea L.*
Sulla	*Hedysarum coronarium L.*
Topinambur	*Helianthus tuberosus L.*
Vetiver	*Chrysopogon zizanioides L.*
SPECIE ARBOREE	
Acacia	*Acacia spp.*
Eucalipto	*Eucalyptus spp.*
Olmo siberiano	*Ulmus pumila L.*
Ontano	*Alnus spp.*
Paulonia	*Paulownia spp.*
Pioppo	*Populus spp.*
Platano	*Platanus spp.*
Robinia	*Robinia pseudoacacia L.*
Salice	*Salix spp.*

2.2 Industria Vinicola: processo produttivo del vino

Il vino è una bevanda alcolica ottenuta dalla fermentazione del mosto, il quale a sua volta deriva dall'uva. (CE num. 1493/1999). Il tipo di vino che può essere prodotto dipende dalla specie di uva utilizzata, dal tipo di terreno e dal clima. Esistono due processi diversi a seconda che venga prodotto vino rosso o vino bianco, la principale variazione sta nel fatto che le bucce dell'uva nel caso del vino rosso vengono lasciate macerare nel mosto.

Nella produzione del vino rosso quindi, per tutta la durata della fase di fermentazione, il mosto rimane a contatto con le sostanze secche e solide dell'uva. Queste rilasciano sostanze coloranti e tannini, conferendo al vino rosso un sapore più carico ed intenso rispetto al vino bianco (Navarre, 1991; Madigan and Martinko, 2007).

La vinificazione inizia dalla vigna, una volta maturata l'uva questa viene raccolta e vengono selezionati i grappoli.

Dal punto di vista dei processi la vinificazione inizia dalla **pigiatura** durante la quale processi meccanici rompono gli acini producendo il mosto e **scartano i raspi,** per evitare un accumulo di tannini che darebbero un sapore amaro al vino, attraverso processi si separazione creando così i primi scarti della lavorazione. Il mosto viene inviato a dei tini.

Nei tini inizia il processo di **fermentazione alcolica**. Questa fase è attuata da lieviti selezionati del tipo Saccharomyces, in particolare Saccharomyces Cerevisiae, presente nella buccia dell'uva.

La reazione è:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2CH_3CH_2OH$ + energia

La quale porta alla conversione del glucosio in etanolo e biossido di carbonio, e alla liberazione di energia. In questa fase vengono aggiunte anche anidride solforosa, bentonite per poter rendere la feccia residua più compatta e quindi più facilmente eliminabile, e altri lieviti per aiutare l'azione dei lieviti naturalmente presenti nell'uva.

Attraverso la **svinatura** viene rimosso il vino prodotto e rimangono nel tino le vinacce bagnate. Attraverso la **torchiatura** queste verranno pressate ed utilizzate come materiale

per distillazioni o concimazioni. La fase liquida che esce dalla torchiatura è invece la feccia di fermentazione.

Il vino estratto con la **svinatura** è un vino giovane che viene sottoposto a maturazione (fermentazione lenta) e a successiva **filtrazione**. Ciò che è rimosso con questo processo è feccia di vinificazione. Il vino può essere poi **imbottigliato** rimuovendo con lavaggi i residui nel tino (acque di lavaggio).

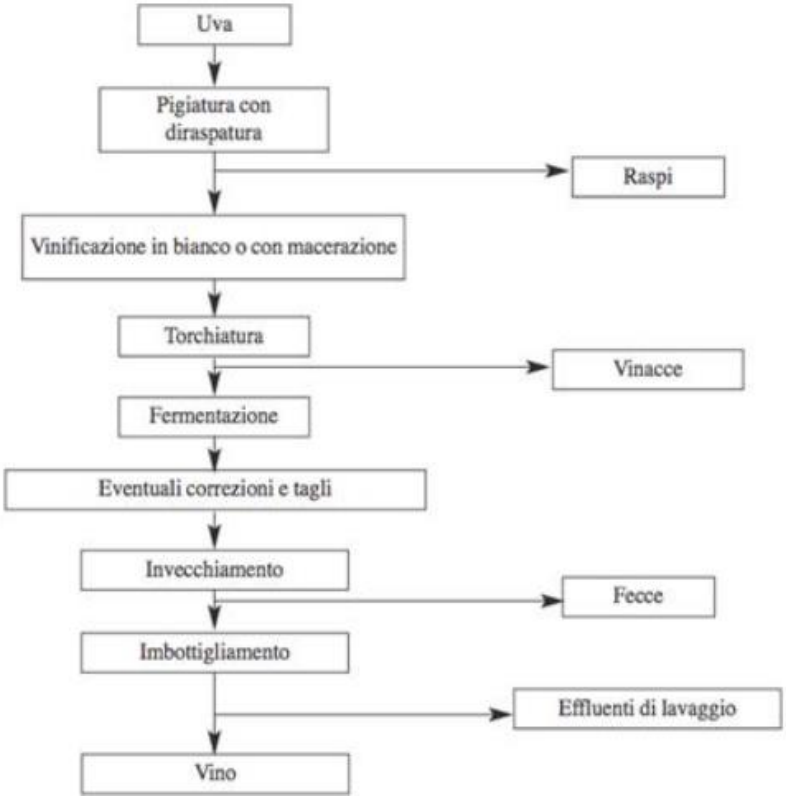


Fig.1. Schema di produzione del vino

2.2.1 Scarti della produzione vinicola:

Riassumendo quindi gli scarti del processo di vinificazione sono:

- Raspi e vinacce (buccia, semi) derivati dal processo di pigiatura
- Feccia di fermentazione (lieviti esausti) e vinacce provenienti dal processo di torchiatura

- Feccia di vinificazione dalla filtrazione
- Acque di lavaggio dal lavaggio dei tini
- Fanghi di depurazione che derivano dal trattamento delle acque reflue.

Il rifiuto semi-solido, come l'insieme delle fecce (fermentazione e vinificazione), hanno solitamente un'elevata biodegradabilità ed un elevato contenuto di COD (domanda chimica di ossigeno) (Bolzonella and Rosso, 2009). La componente solubile del COD è subitamente biodegradabile (rbCOD) grazie alla presenza di etanolo, metanolo, zuccheri ed acidi organici. (Andreottola et Al.,2005).

Le acque reflue di cantina invece hanno una composizione molto variabile che dipende dalle sostanze contenute nell'uva e dalle componenti addizionate durante il processo di produzione del vino.

La feccia utilizzata nel presente lavoro di tesi è feccia proveniente da processi produttivi di vino rosso.

2.3. Allevamenti bovini: gestione effluenti

Gli allevamenti di bovini producono un'elevata quantità giornaliera di effluenti sotto forma di liquame animale. La gestione delle deiezioni zootecniche deve avvenire nel rispetto della legislazione ambientale e di una conduzione che tenga conto sia della necessità di ottimizzazione delle diverse operazioni sia di mantenere ridotti i costi sia di assicurare il contenimento dell'impatto ambientale. L'organizzazione delle stalle in questo senso può essere diversa a seconda che i bovini siano da latte o da carne. In particolare per il sistema di gestione dei reflui si considera soprattutto il sistema di stabulazione (cuccette, lettiere e pavimentazione).

Negli allevamenti di capi da latte la stabulazione si orienta verso tre diversi tipi:

- A lettiera permanente;
- A lettiera inclinata;
- A cuccette.

Nel primo tipo si dà un'area collettiva in cui viene aggiunta delle paglia e di norma la zona di riposo ha una pavimentazione più bassa rispetto a quelle adiacenti, così da evitare fuoriuscite dalla zona di riposo stessa.

Un'evoluzione della precedente è la lettiera inclinata, e ne differisce per una pendenza continua della pavimentazione (6-8%).

La stalla a cuccette prevede una suddivisione dell'area di riposo in posti singoli, in questo modo alcuni dei vantaggi sono legati ad un uso ridotto di paglia e una maggiore facilità di rimozione e pulizia della zona di riposo.

Anche nel caso di bovini da carne le modalità di organizzazione possono essere simili, prevalentemente però la stabulazione viene fatta a lettiera permanete o inclinata. La lettiera può essere permanente con distribuzione di abbondante quantità di paglia su tutta la superficie di stabulazione. Queste stalle senza zone differenziate possono essere con pavimento completamente ricoperto di lettiera, oppure con pavimento fessurato.

Fig.2. Stalla con pavimento a lettiera

Nel primo caso si otterrà del letame paglioso. Il pavimento fessurato esteso a tutta la superficie invece è molto utilizzato negli allevamenti di bovini da carne in Pianura Padana. Il pavimento è prefabbricato in calcestruzzo armato con fosse di raccolta di liquame sottostante. Questa consente: semplificazione operazioni pulizia, facile controllo animali, minore superficie per capo rispetto alla stabulazione con lettiera.

Il liquame utilizzato nel presente lavoro di tesi, proveniente da un allevamento di tori di Terrassa Padovana, viene raccolto in vasche poste al disotto della stalla fino ad un certo livello di riempimento, dalle quali viene rimosso attraverso un sistema di pompaggio.

Fig.3. Stalla con pavimento fessurato

Il liquame, provenendo da processi intestinali e del rumine degli animali, è ricco di elementi nutritivi per microrganismi anaerobici che attuano digestione anaerobica (macromolecole e micronutrienti).

2.4 Digestione Anaerobica

La digestione anaerobica è un processo costituito da un insieme di trasformazioni biochimiche di degradazione biologica, attraverso le quali, in assenza di ossigeno, la sostanza organica viene convertita in diversi prodotti, i più abbondanti dei quali sono metano e biossido di carbonio. Il gas costituito da queste due componenti viene denominato biogas.

La digestione anaerobica è un importante processo di stabilizzazione biologica di fanghi che sfrutta la naturale decomposizione anaerobica per la riduzione della massa di rifiuti oltre che produrre biogas (Chen et al., 2008). In aggiunta, si verifica la mineralizzazione delle componenti organiche più degradabili, viene stabilizzata la materia organica putrescibile, riducendo il contenuto in carbonio (rapporto C/N) grazie alla degradazione di solidi volatili (VS) e di altri materiali organici. Ulteriore vantaggio è l'igienizzazione dei prodotti.

Il processo avviene all'interno di un reattore riscaldato sviluppandosi attraverso una catena trofica anaerobica, (cioè in assenza di ossigeno molecolare o di ossigeno legato ad altri elementi con potenziale di ossido-riduzione, ORP, inferiore a -200mV) di un complesso consorzio di microrganismi (Appels et al., 2008). I range di temperatura all'interno dei quali la digestione può svolgersi sono: 30°-42°C (condizioni mesofile) e tra 50°-55°C (condizioni termofile).

Risultati del processo sono quindi biogas e digestato.

Il biogas è generalmente composto dal 60-75% di metano e dal 40-25% di biossido di carbonio, a seconda dei substrati da cui deriva; la sua densità relativa rispetto all'aria è di 0,86 (Appels et al., 2008; (Tchobanoglous et al., 2003), e il suo potere calorifico tabulato è pari a 21MJ/m^3 (5500Kcal/Nm^3) considerando una composizione al 65% di metano. Il suo potere calorifico è quindi inferiore del 30% rispetto a quello del gas naturale (Appels et al., 2008).

Il biogas può essere utilizzato così come viene prodotto per motori a combustione interna oppure, grazie a sistemi di cogenerazione, per la produzione sia di energia termica che di energia elettrica.

Il digestato può essere utilizzato in maniera come fertilizzante agricolo, dopo opportuni controlli, e secondo la Normativa.

I gruppi batterici che interagiscono tra loro sono:

- Idrolitici;
- Acidificanti;
- Metanigeni.

Nel suo insieme la digestione è un processo delicato, sensibile a diversi tipi di parametri: pH, acidi grassi volatili (VFA), alcalinità, ammoniaca, i quali possono risultare inibitori per alcuni gruppi di batteri. (Considerazioni sulle inibizioni verranno fatte durante la descrizione del processo e al suo termine).

2.4.1 Fasi del processo

La conversione da sostanza organica a biogas avviene attraverso una catena trofica batterica in condizioni anaerobiche. Dal punto di vista metabolico, attraverso la degradazione della sostanza organica i microrganismi ricavano energia sotto forma di energia di ossidazione per il loro catabolismo ed energia per la sintesi di nuove cellule (anabolismo). L'accettore terminale di elettroni utilizzato è sempre sostanza organica e le ossidazioni avvengono per perdita di una coppia di atomi di idrogeno (deidrogenazione), l'idrogeno viene trasferito alla specie ossidante.

Il processo biodegradativo comporta quattro fasi:

- Idrolisi;
- Acidogenesi;
- Acetogenesi;
- Metanogenesi.

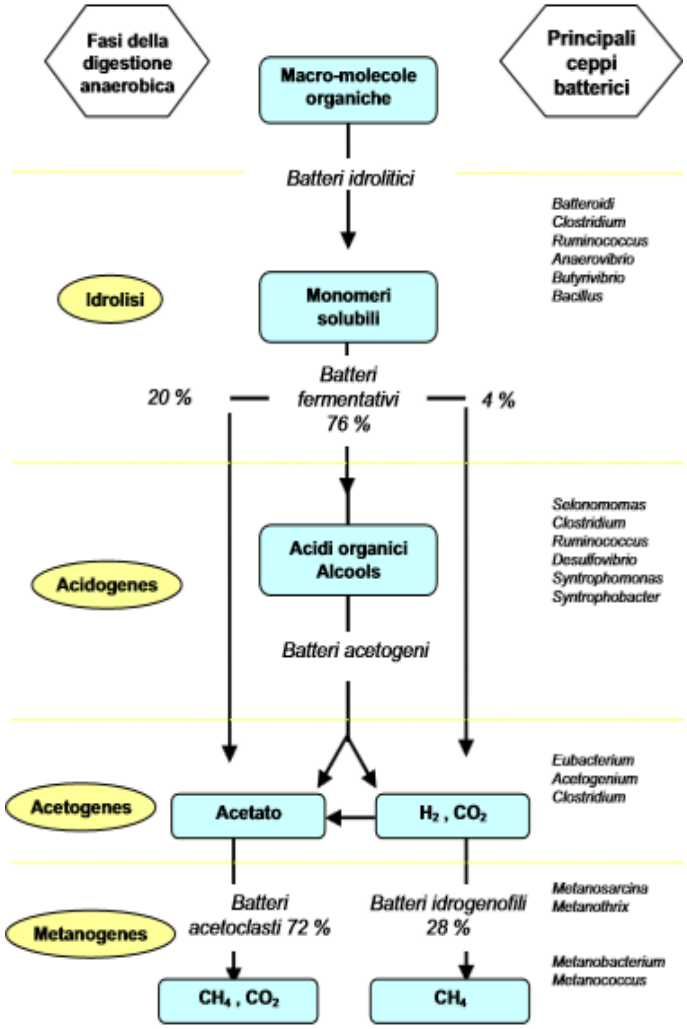


Fig.4. Stalla con pavimento fessurato (APAT-Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi).

- Idrolisi: L'idrolisi è la prima fase in cui i substrati complessi presenti (polisaccaridi e proteine ad esempio) vengono convertiti in composti più semplici (monosaccaridi, acidi grassi ed amminoacidi). La reazione di idrolisi segue una cinetica di primo ordine che consiste nell'addizione di ioni H^+ e OH^- derivanti dall'acqua ed avviene ad opera di batteri quali ad esempio : Chlostridium, Bacillum.

  I microrganismi possono colonizzare il materiale particolato e degradarlo (Vavilin et al. 1996) oppure produrre enzimi extracellulari che scindono le molecole complesse (Sanders et al. 1999).

Il processo idrolitico può essere inibito dall'accumulo di aminoacidi e di zuccheri, i quali interferiscono con la produzione e l'attività degli enzimi idrolitici (Sanders et al. 1999).

- Acidogenesi: I composti più semplici così prodotti potranno essere più agevolmente trasportati all'interno dei batteri acidogenici fermentativi (Chlostridium, Desulfovibrio) dove subiranno reazioni di ossidazione e saranno convertiti a piruvato. Esso verrà poi trasformato in acidi grassi volatili (VFA), quali: acetico, butirrico, isobutirrico, propionico, isopropionico, pentanoico, isopentanoico, capronico, isocapronico ed eptanoico; alcoli e chetoni. Gli acidi grassi volatili sono fortemente legati al pH, valori bassi di pH (inferiori a 7) possono indicare un accumulo di VFA; una delle cause più plausibili di ciò è un carico eccessivo per il reattore.

- Acetogenesi: I prodotti della fase acidogenica vengono utilizzati come substrati dai batteri acetogenici (Chlostridium, Acetogenium), i quali producono prevalentemente acido acetico, H_2 e CO_2. Esistono due diversi possibili meccanismi di degradazione a seconda che si tratti di acidi a catena lunga (più di 5 atomi di carbonio) o a catena corta. (Angelidaki et al. 1998)
  In questa fase l'inibizione può essere data da un eccesso di H_2.

- Metanogenesi: A partire dall'acido acetico e dall'idrogeno prodotti dalla fase precedente vengono prodotti CO_2 e CH_4. Più precisamente, dal punto di vista biochimico, si verificano due processi distinti a carico di due diversi gruppi batterici: idrogenotrofi e acetoclastici. I batteri idrogenotrofi ossidano (anaerobicamente) l'idrogeno, $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$, mentre i batteri acetoclastici attuano una dismutazione (ossidazione interna che da un unico composto genera un prodotto di ossidazione ed uno di riduzione) $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ con produzione di metano e biossido di carbonio; quest'ultimo è il processo prevalente.

Grazie a tali processi vengono mantenuti bassi sia i livelli di H_2, favorendo così la conversione degli alcoli e degli acidi grassi a catena lunga ad acetato ed H_2 (Malina and Pohland, 1992), sia i livelli di acidi (acetico e formico), prevenendo così l'inibizione delle fasi acetogenica e acidogenica. I batteri coinvolti appartengono ai generi Methanosarcina e Methanococcus. Affinchè l'acido acetico sia utilizzabile da questi microrganismi deve trovarsi in forma in dissociata potendo così più facilmente entrare nelle cellule. Tale forma si trova a pH compresi tra 6 e 8. Il metano non viene utilizzato da nessun gruppo batterico ed è quindi il prodotto finale principale della digestione anaerobica.

Tab.4. Evoluzione del substrato in relazione alle fasi del processo (tesi Fiorotto)

Fasi del processo	Microorganismi	Evoluzione del substrato
Idrolisi	IDROLITICI Proteolitici Lipolitici Cellulolitici Amilolitici	Substrati organici particolati ⇩
Acidogenesi	ACIDIFICANTI Acetogeni Omoacetogeni	Composti organici solubili ⇩
Metanogenesi	METANOGENI	CH_4 CO_2

Come detto, il biogas è costituito da metano, biossido di carbonio e, anche se in minor misura, da idrogeno. Il metano è insolubile, si separa subito dalla fase liquida per passare in fase gassosa. Il biossido di carbonio si pone in equilibrio tra la fase liquida e la fase gassosa, in questo modo concorre alla formazione di acido carbonico nella fase liquida, che assieme all'ammonio determina la capacità tampone del sistema. L'idrogeno viene invece utilizzato prevalentemente dai metanigeni.

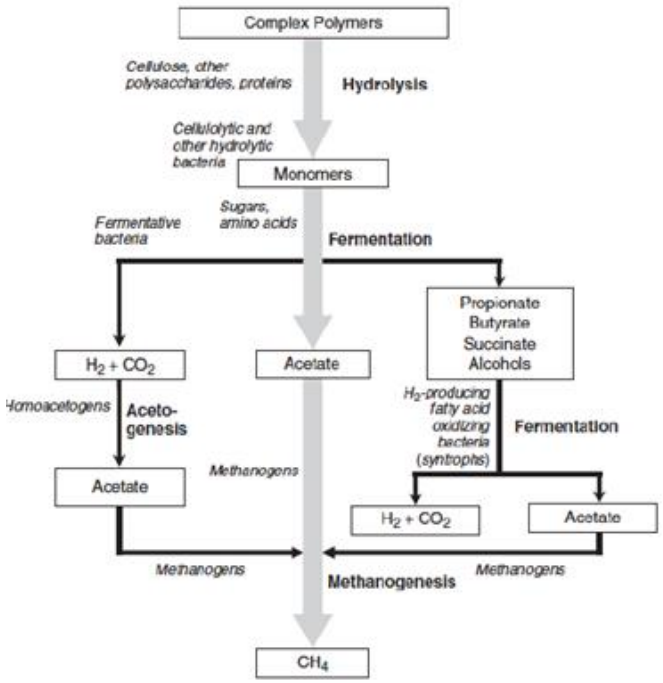


Fig.5. Reazioni e prodotti di reazione

Come già accennato nelle singole fasi, l'intero processo di digestione può essere inibito da alcuni fattori a diversi livelli di tossicità e a seconda dell'origine delle matrici trattate, il flusso in entrata al reattore potrà contenere sostanze inibitorie o tossiche. Come conseguenza logica un loro eventuale accumulo può causare instabilità nel sistema (Chen et al., 2008).

Riassumendo quindi, la tossicità e quindi l'inibizione possono verificarsi a livello di:

- Ambiente di crescita: in questo caso i metanigeni sono considerati i più sensibili in quanto hanno una bassa velocità di crescita.
- Substrato: Alte concentrazioni di acidi grassi volatili (VFA) possono avere effetti tossici, soprattutto perché inducono una diminuzione del pH. La concentrazione degli acidi grassi volatili è il primo indicatore di condizioni di tendenza alla non stabilità del sistema.
- Elementi inibenti: Azoto ammoniacale.
- Acido Solfidrico: I solfati presenti nel digestore possono essere utilizzati dai batteri solfo riduttori che attraverso la reazione: $HSO_4 + CO2 \rightarrow H_2S$ portano alla formazione di acido solfidrico. Da letteratura risulta che i solfo riduttori competono con i metanigeni per il substrato e che quindi si possa verificare uno sbilanciamento del sistema (Hilton & Oleszkiewicz, 1988).

- Ioni di metalli leggeri: Na, K, Mg, Ca e Al i quali sono naturalmente presenti nel fluido in ingresso nel reattore, e vengono rilasciati anche dalla degradazione della sostanza organica; sono essenziali per la crescita dei microrganismi, ma in concentrazioni troppo elevate possono essere inibenti.

  Metalli pesanti: Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Cd e Ni possono essere presenti in concentrazioni abbastanza alte nella acque reflue civili e nei fanghi e non essendo biodegradabili tendono ad accumularsi fino a raggiungere concentrazioni che risultano tossiche sia a causa dell'interazione con le attività enzimatiche attraverso la distruzione degli enzimi, sia perché tendono a legarsi alle molecole proteiche.

Nella progettazione di un impianto le operazioni possono essere disegnate sulla base sia delle velocità delle reazioni ti trasformazione (cinetica) sia sulla base degli equilibri termodinamici tipici delle reazioni. Poichè i tempi per portare a compimento le reazioni sono troppo lunghi, solitamente ci si basa sull'approccio cinetico.

Un sistema microbiologico piò essere caratterizzato da due processi dal punto di vista cinetico:

- La velocità di crescita netta della biomassa su un certo substrato;
- La velocità di utilizzo del substrato.

La velocità di crescita dei microrganismi è descritta dall'equazione:

$$\frac{dX}{dt} = Y\frac{dS}{dT} - k_dX$$

dove: $\frac{dX}{dt}$ = è la velocità di crescita dei microrganismi (massavolume^{-1} tempo^{-1})

Y = coefficiente di rendimento di crescita (massa $_{\text{microrganismi}}$ massa $_{\text{substrato utilizzato}}$ $^{-1}$)

$\frac{dS}{dT}$ = è la velocità di utilizzo del substrato da parte dei microrganismi (massavolume^{-1} tempo^{-1})

k_d = è il coefficiente di decadimento dei microrganismi (tempo^{-1})

X = è la concentrazione dei microrganismi (massa volume^{-1}).

La velocità di utilizzo del substrato invece, può essere valutata facendo riferimento a diversi modelli i quali dipendono dal percorso metabolico. Il più utilizzato è il modello cinetico di Michaelis-Menten o di Monod che riferiscono l'utilizzo del substrato ad un modello di saturazione:

$$\frac{dS}{dT} = K_M X \frac{S}{Ks+S}$$

dove: $\frac{dS}{dT}$ = è la velocità di utilizzo del substrato da parte dei microrganismi (massavolume^{-1} tempo^{-1})

K_M = è la massima velocità di utilizzo del substrato per unità di massa dei microrganismi (tempo^{-1})

X = è la concentrazione dei microrganismi (massa volume^{-1})

S = concentrazione del volume del substrato che si trova a contatto con i microrganismi (massavolume^{-1})

Ks = è il coefficiente di semisaturazione, corrisponde alla concentrazione di substrato a cui la velocità di utilizzo del substrato, per unità di massa di organismi, risulta essere pari alla velocità massima (massavolume^{-1}).

Vista l'equazione si può notare che valori elevati di concentrazione di substrato (S) o valori piccoli del coefficiente di semisaturazione (Ks), tendono a far aumentare la velocità di utilizzazione del substrato. Dal punto di vista grafico la tendenza può essere espressa attraverso una curva asintotica, in cui velocità di utilizzo e concentrazione del substrato vengono messi in relazione: aumentando la concentrazione del substrato ci si può avvicinare alla massima velocità possibile.

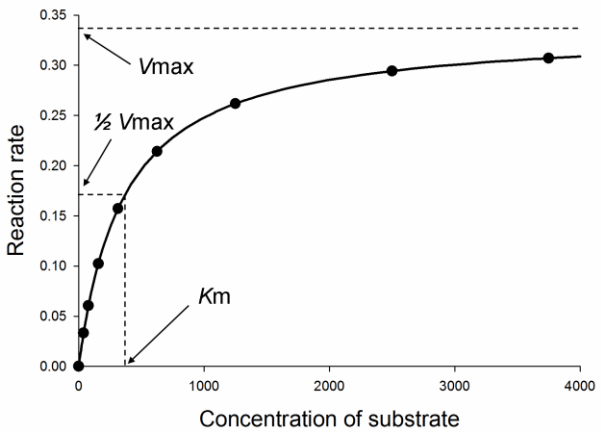


Fig- 6 Velocità di utilizzo del substrato

Nelle quattro diverse fasi della digestione anaerobica compaiono quattro diversi coefficienti cinetici. Il processo maggiormente limitante per l'intero processo di digestione è considerato l'idrolisi. L'idrolisi viene descritta da una cinetica di primo ordine. (Eastman e Ferguson 1981), ed è indipendente dalla concentrazione di batteri che vengono utilizzati:

Rxs = - KS

dove: Rxs = velocità specifica del processo di irdolisi (massavolume^{-1} tempo^{-1})

K = è la massima velocità specifica di idrolisi (tempo^{-1})

S = è la concentrazione di substrato (massavolume^{-1})

2.4.2 Codigestione

La letteratura riporta che il processo di co-digestione, e quindi l'unione di diversi co-substrati organici in un processo di digestione anaerobica, offre alcuni vantaggi.

I substrati che possono essere utilizzati in un processo di codigestione sono:

- liquami e letami derivanti dagli allevamenti (*livestock effluents*),
- colture vegetali dedicate (*energy crops*),
- rifiuti organici (*biowaste*),
- rifiuti organici derivanti dall'agricoltura (*agrowaste*).

I vantaggi che ne possono derivare riguardano la diluizione di eventuali composti tossici presenti, possibili effetti sinergici tra gli organismi, una migliore resa per unità volumetrica e la riduzione dei costi, sia di investimento che di esercizio. (Report RSE/2009/182, ENEA).

In particolare l'aggiunta di letami o di fanghi aumenta la capacità tamponante del sistema, con una migliore stabilizzazione del pH. La miscelazione di due o più substrati permette inoltre di bilanciare meglio il rapporto C:N (Riaño et al., 2011). Per avere tali vantaggi la difficoltà da affrontare riguarda il giusto bilanciamento della miscela in modo da creare delle buone condizioni per lo sviluppo del processo. (Hartmann et al. 2003).

In un lavoro di ricerca, anche se non molto recente, (Lo and Liao, 1986) hanno posto in co-digestione anaerobica letame bovino e feccia vinicola post-distillazione. La prova è stata condotta in condizioni mesofile a 35 °C in un reattore a film fisso da 3.6 l, alimentato con una miscela in rapporto 1:1 dei due substrati sulla base dei solidi volatili presenti. Il tempo di ritenzione idraulica (HRT) è stato tenuto a 4 giorni. La produzione specifica di metano (SMP) è stata 1.048 m^3CH_4/kgTVS. Il contenuto di metano ritrovato nel gas era pari al 64%.

2.4.3 Parametri operativi:

Per poter procedere con una sperimentazione riguardante una digestione anaerobica, è necessario definire alcuni parametri che consentono il dimensionamento, la valutazione e la gestione del processo. Tra questi ci sono i parametri di gestione, per procedere operativamente con la digestione, e i parametri di stabilità per controllare l'andamento globale.

2.4.3.1 Parametri di gestione

Il substrato viene definito in termini di: solidi totali (TS), solidi volatili totali (TVS) e domanda chimica di ossigeno (COD).

- TS: solidi totali. Sono la sostanza secca contenuta in un campione.
- TVS: solidi volatili totali. Rappresentano la frazione organica della sostanza secca.

- COD: domanda chimica di ossigeno. La quantità di ossigeno che viene consumata per l'ossidazione della sostanza organica.

I parametri di gestione utilizzati sia per il test in discontinuo sia per il test in continuo sono:

- ✓ Tempo medio di residenza idraulico (HRT): viene espresso come il rapporto tra il volume del reattore considerato e la portata (di alimentazione).

$$\text{HRT} = \frac{V}{Q} = \text{giorni}$$

dove: V = volume del reattore (m^3)

Q = portata dell'influente (m^3/giorno)

In un reattore "ideale" sarebbe considerato come il tempo necessario per cambiare completamente il volume del reattore.

- ✓ Carico organico volumetrico (OLR): è definito come la quantità di substrato che entra nel reattore, riferita all'unità di volume ed al tempo. Viene espresso come il rapporto tra la portata in ingresso e il volume del reattore, per giorno.

$$\text{OLR} = \frac{Q \cdot S}{V} = \frac{Kg\ substrato\ alimentato}{m^3_{reattore} \cdot giorno}$$

dove: Q = portata dell'influente (m^3/giorno)

V = volume del reattore (m^3)

S = concentrazione del substrato nel carico influente. (kg $_{\text{substrato alimentato}}$/$m^3$)

Può essere definito in termini di TS, TVS o di Kg di COD.

- ✓ Produzione specifica di gas (SGP): Rappresenta la quantità di biogas prodotta per quantità di sostanza alimentata nel reattore, viene intesa quindi come flusso di massa.

$$SGP = \frac{Q_{biogas}}{Q \cdot S} = \frac{m^3{}_{biogas}}{kg_{substrato\ alimentato}}$$

dove: Q_{biogas} = portata relativa al biogas prodotto (m^3/giorno)

Q = portata dell'influente (m^3/giorno)

S = concentrazione del substrato nel carico influente. (kg $_{substrato\ alimentato}$/m^3)

Questo parametro, come si evince dalla sua espressione, è strettamente correlato alla biodegradabilità del substrato, piuttosto che al processo adottato, che in realtà ha poca influenza nella resa (continuo o discontinuo), ed è molto utilizzato per definire le rese dei processi di digestione.

- ✓ Produzione specifica di metano (SMP): viene espressa come il rapporto tra la portata del metano e la portata riferito al substrato alimentato, intesa come flusso di massa.

$$SMP = \frac{Q_{metano}}{Q \cdot S} = \frac{m^3{}_{CH_4}}{kg_{substrato\ alimentato}}$$

dove: Q_{metano} = portata relativa al metano prodotto (m^3/giorno)

Q = portata dell'influente (m^3/giorno)

S = concentrazione del substrato nel carico influente. (kg $_{substrato\ alimentato}$/m^3)

2.4.3.2 Parametri di stabilità

I parametri di stabilità sono utilizzati per controllare il processo e per poter mantenere le condizioni operative stabili e, per quanto possibile, ottimali.

Il pH misura l'attività degli ioni H^+ in soluzione. Una sua variazione è associata sia a variazioni sia nella capacità tampone che alla variazione di equilibrio tra le specie di microrganismi coinvolti nel processo. Valori compresi tra 7 e 8 sono generalmente indice di stabilita del processo di digestione anaerobica.

L'alcalinità viene distinta tra alcalinità totale (TA) ed alcalinità parziale (PA), misurate nel tempo, un allontanamento tra le due indica un aumento dell'instabilità.

L'ammoniaca, in particolare l'azoto ammoniacale, presente ad alte concentrazioni, può essere "tossica" per i batteri, poiché attraversa la membrana cellulare e provoca uno squilibrio degli ioni H^+ (Appels L. et al, 2008). Secondo Van Velsen (1979) ammoniaca presente in concentrazioni comprese tra 200 e 1500 mg/L non ha effetti negativi sulla produzione di metano. Concentrazioni maggiori di 1500 mg/L ed entro i 3000 mg/L risultano inibenti a pH inferiore a 7.4. Se la concentrazione è superiore invece ai 3000 mg/L risulterà "tossica" a qualsiasi valore di pH.

La concentrazione di acidi grassi volatili (VFA) risulta essere importante, poichè un suo aumento causa principalmente una diminuzione del pH, e il loro accumulo provoca il sopravvento della fase acido genica sulla fase metanogenica.

Il volume di biogas prodotto e la percentuale di metano contenuto sono importanti parametri da valutare, una diminuzione può essere indice ad esempio di accumulo di VFA.

La temperatura deve sempre essere mantenuta sotto controllo, variazioni di pochi gradi possono influenzare l'intero processo. Sia per quanto riguarda la mesofilia (30-42°C)che la termofilia (50-55°C), all'interno del loro range, le prestazioni potrebbero migliorare quando la temperatura si avvicina ai valori massimi dell'intervallo (Stafford et al, 1980).

Il contenuto di carbonio solubile, sCOD viene monitorato in quanto contiene sia il carbonio biodegradabile che quello non biodegradabile. La diminuzione dell'sCOD accompagna la produzione di biogas.

Il controllo dei parametri di stabilità viene fatto giornalmente per quanto riguarda pH, alcalinità, volume e composizione del biogas.

Il controllo invece degli altri parametri di monitoraggio (ammoniaca, sCOD e VFA) viene svolto a giorni alterni.

3. Obiettivi

Gli obiettivi della tesi sono i seguenti:

- Quantificazione del potenziale metanigeno di piante erbacee annuali (nel dettaglio Loiessa: Lolium perenne) (BMP, test in discontinuo);

- Verifica delle prestazioni di codigestione anaerobica di reflui vinicoli (feccia) e liquame;

- Verifica delle prestazioni lab scale con implementazione di una nuova biomassa da direttiva (Lolium Perenne) e l'impatto a livello di emissioni dato dalla coltivazione della specie in esame in confronto con specie già utilizzate per la produzione di biogas in impianti di co-digestione.

4. Materiali e Metodi

4.1 Substrati

Riassumendo quindi, i substrati utilizzati per la codigestione anaerobica sono:

- Liquame Bovino;
- Feccia vinicola;
- *Lolium Perenne.*

Inoculo: Digestato.

Liquame bovino:

Il liquame proviene da un allevamento di tori da carne di Terrassa Padovana, dove già è in uso un impianto di produzione di biogas. Il liquame viene raccolto tal quale in vasche posto al di sotto delle stalle.

Tab.5. Caratteristiche del liquame bovino

BIOMASSE	TS	TVS	COD	TKN	Ptot
	gTS/kgTQ	gTVS/kgTQ	mgO2/gTS	mgTKN/gTS	mgPtot/gTS
Liquame Bovino	89,0	69,5	742,2	33,8	10,2

Feccia Vinicola:

La feccia vinicola proviene da cantine presenti nella zona del Trevigiano. E' stata prelevata dall'aziende con una cadenza mensile.

Tab.6. Caratteristiche della feccia vinicola

BIOMASSE	TS gTS/kgTQ	TVS gTVS/kgTQ	COD mgO2/gTS	TKN mgTKN/gTS	Ptot mgPtot/gTS
Feccia	77,7	40,4	830	0,6	4,1

Lolium Perenne:

Tra le specie erbacee non alimentari previste dalla normativa, è presente il Lolium Perenne (Loietto).

Il Loietto è una specie erbacea di breve longevità, perenne ed originaria delle fasce temperate del continente eurasiatico. La sua propagazione avviene per seme, la germinazione è rapida e la velocità di insediamento è molto elevata grazie ad un rapido

accrescimento in senso verticale.

Fig. 7 Lolium Perenne

E’ una specie che predilige temperature comprese tra i 20-25°C, ma che si adatta molto bene anche ai climi freddi ed umidi e ai diversi tipi di terreno.

La sua diffusione anche in paesi non appartenenti alla zona di origine è legata alla capacità di adattamento ed al suo utilizzo come foraggio, per la creazione di superfici prative funzionali (banchine, strade..) e per la rapida capacità di inerbimento.

Necessita di pochi giorni per la germinazione, è molto resistente al logorio e con il suo rapido tasso di inerbimento può essere utilizzato per la protezione veloce di terreni altrimenti lasciati “nudi”. Proprio per questo suo uso però, può costituire un problema per lo smaltimento dei residui da taglio.

Riassumendo è stata utilizzata nel processo di co-digestione per:

- Produrre una gestione alternativa nello smaltimento dello sfalcio specie per quei paesi del(soprattutto Nord Europa) dove viene utilizzata per il mantenimento attivo di terreni;.
- Essere citata del Decreto Biometano (accesso ai finanziamenti).
- Produrre un’alternativa nello smaltimento dello sfalcio per quei paesi (soprattutto Nord Europa) dove viene utilizzata per il mantenimento attivo di terreni.

Il *Lolium perenne* utilizzato proviene dall’università di Padova, in particolare dall’azienda sperimentale Toniolo di Legnaro della facoltà di Agraria, dove erano in corso studi in merito alla crescita della pianta a seguito delle indicazione date dalla Direttiva Biometano. La coltivazione è stata condotta in un campo sperimentale dove sono state piantate diverse specie di piante.

Per tutte le specie è stato fatto un lavoro in doppio, una parte trattata con micorizze e una no. Per il prato è stato analizzato il potere metanigeno, e quindi anche le caratteristiche delle biomasse, sia per la porzione non micorizzata che micorizzata. La tecnica della micorizzazione (Mykos: fungo, e rhiza: radice) delle piante consiste nella creazione di una associazione simbiontica tra radice delle piante e funghi. Questa simbiosi è di tipo mutualistico, per cui entrambi gli organismi, vivendo a stretto contatto, traggono reciprocamente benefici. La pianta forniscono al fungo il carbonio organico fissato con la

fotosintesi e necessario per il loro metabolismo, mentre il fungo trasferisce alla pianta sostanze nutritive come ad esempio P, N, Zn Cu, sia in forma inorganica che organica. I benefici che la pianta può trarre da questa relazione sono facilmente visibili in suoli poveri, laddove l'associazione aiuta di molto il ciclo vitale della pianta.

Nel caso considerato in questo lavoro di tesi, si vede come le caratteristiche della biomassa Loietto non varino di molto con o senza micorizzazione. Nel test in discontinuo sono stati valutati i poteri metanigeni di entrambi, supponendo comunque di poter riscontrare delle risposte simili, ed ipotizzando già quindi l'idea di utilizzare il Lolium perenne nella forma di coltivazione più semplice nel caso del test in continuo, la pianta non micorizzata. La biomassa utilizzata in entrambi i tipi di test deriva da un taglio effettuato ai verso la metà di giugno.

Tab.7. Caratteristiche del Lolium Perenne

BIOMASSE	**TS** gTS/kgTQ	**TVS** gTVS/kgTQ	**COD** mgO2/gTS	**TKN** mgTKN/gTS	**Ptot** mgPtot/gTS
Lolium Perenne	190,68	165,25	615,33	30,5	2,31
***Lolium Perenne* (Micorizzato)**	185,61	164,73	645,38	30,4	2,06

Inoculo:

Associato all'allevamento di Terrassa Padovana è presente un impianto di produzione di biogas, in cui il processo di digestione anaerobica porta alla formazione di digestato a partire da silo mais, farina, liquame bovino e letame.

Il processo di digestione anaerobica dei vari substrati determina una riduzione della sostanza organica meno stabile mentre non riduce i quantitativi di azoto e fosforo e trasforma parte dell'azoto organico in azoto ammoniacale.

Questo digestato (tab.) è stato utilizzato come inoculo per i test sia in continuo che in discontinuo, ad esclusione della feccia per la quale è stato adoperato un digestato già stabilizzato che fosse affine al substrato feccia vinicola.

Tab.8. Caratteristiche del digestato

Caratteristiche Allevamento	**Inoculo**	**Digestato**
TS	gTS/kg	15,62
TVS	gTVS/kg	12,78
COD	mgO2/gTS	964,03
TKN	mgN-NH4/gTS	36,80
Ptot	mgP-PO4/g	7,95
VFA	mgCOD/L	234,1
N-NH3	mgN-NH4/L	1628,9
pH	-	7,95
Alk pH 6	mg CaCO3/L	6058,93
Alk pH 5,7	mg CaCO3/L	7234,30
Alk pH 4,4	mg CaCO3/L	9564,54
Alk tot	mg CaCO3/L	9870,98

Tab.9. Caratteristiche del digestato utilizzato come inoculo per la feccia vinicola

	TS	**VS**	**VS/TS**	**VS**	**H2O**	**VOLUME INOCULO**
	g/kg	g/kg	%	g/kg	ml	ml
INOCULO 37°C	16,7	12,2	75	6,3	0	500

4.2 Analisi chimico-fisiche

Le analisi chimico-fisiche condotte sono state svolte sia per la determinazione dei parametri di monitoraggio, che per le analisi di caratterizzazione.

4.2.1 Analisi di monitoraggio

Durante il monitoraggio dell'impianto lab scale sono state effettuate le analisi di pH, alcalinità, ammoniaca, sCOD, temperatura, acidi grassi volatili, volume biogas, composizione biogas.

- ✓ pH: viene determinato tramite l'utilizzo di un pH-metro.
- ✓ Alcalinità: il suo valore dipende principalmente dalla presenza di ioni carbonato e viene espressa in mg$CaCO_3$/L. La misurazione viene fatta attraverso una titolazione don acido cloridrico, segnando il volume di acido utilizzato per portare il pH dal valore di partenza a 6, alcalinità parziale, a 4,4 e 4,3, alcalinità totale. Il pH viene determinato attraverso un pH-metro immerso nella soluzione titolata.

$$\text{mgCaCO}_3\text{/L} = \frac{mL\ HCl \cdot 0{,}1 \cdot 50 \cdot 1000}{20}$$

dove: mLHCl = ml per portare al pH di interesse

0,1 = normalità dell'acido

50 = peso equivalente del $CaCO_3$

1000 = per la conversione da ml a L.

20 = volume di campione prelevato utilizzato (ml)

- ✓ Ammoniaca: Azoto ammoniacale (mgN-NH_4/L): l'ammoniaca è disciolta in acqua come ammoniaca libera o ammonio. La determinazione viene fatta sul campione fresco. Il campione di volume noto (20ml) viene centrifugato per rimuovere la

componente solida. Successivamente viene fatta una diluizione 1:10 e una volta portata a volume viene distillata (in ambiente fortemente basico) con 50 ml di acido borico e 25 ml di soda. Dopo la distillazione il campione viene ulteriormente diluito per arrivare ad una diluizione finale 1:1000.

L'aggiunta del reattivo di Nessler permette la lettura spettrofotometrica ad una lunghezza d'onda λ di 410 nm.

Il range di accettabilità per l'assorbanza è compreso tra 0,040-0,928 abs.

La concentrazione in mg/L viene determinata attraverso la curva di taratura:

$$y = 4{,}2519x + 0{,}0872$$

dove: y = $\frac{mgN}{L}$

x = abs (assorbanza)

$$conc\ \frac{mg}{l} = \frac{mgN}{L} \cdot DF$$

dove: DF = fattore di diluizione (1000)

- ✓ sCOD (COD solubile): il COD solubile viene determinato per campioni che hanno un basso contenuto di solidi sospesi. Un volume noto viene posto in una (?) con l'aggiunta di una soluzione ossidante e di una catalizzatrice. Dopo una digestione di due ore a 150°C viene fatta la lettura allo spettrofotometro a 600nm.

- ✓ Temperatura: la temperatura veniva mantenuta costante grazie ad un termostato ed è stata misurata tramite l'uso di un termometro direttamente nel reattore.

- ✓ Acidi grassi volatili: gli acidi grassi volatili sono i principali intermedi della digestione anaerobica e vengono determinati tramite gascromatografia. Il loro valore finale è espresso come mgCOD/L ed è dato dalla somma dei singoli acidi: acido acetico, propionico, pentanoico, isopentanoico, isopropionico, butirrico, isobutirrico, capronico, isocapronico ed eptanoico. Il campione viene prima filtrato con filtro da

0,45μm, diluito 1:2, ed iniettato nel gascromatografo, utilizzando l'idrogeno come carrier.

Il gascromatografo restituisce informazioni sia grafiche dei picchi dei diversi acidi attravero un cromatogramma, che numeriche, definite sulla base di una retta di calibrazione, e che esprimono la concentrazione di VFA nel campione.

- ✓ Volume del Biogas: il volume è stato misurato grazie all'uso di gas bags. Il gas esce da un'apertura presente sulla sommità del reattore (nel caso del test in continuo), e attraverso un tubo sottile porta il gas alla gas bag. Tra il reattore e la gas bag è stata posta una "guardia", che consiste in una resistenza da vincere, grazie alla quale il reattore risulta essere leggermente in pressione e il gas esce più velocemente. Una volta gonfia la gas bag questa viene svuotata e il volume viene valutato attraverso metodo volumetrico. La bag viene collegata ad un contenitore pieno d'acqua, la quantità di acqua spostata corrisponde al volume di biogas prodotto (ml).

- ✓ Composizione del biogas: il biogas è prevalentemente composto da CH_4 e CO_2, la composizione è stata misurata prima attraverso l'uso di gascromatografo, in cui i carrier erano l'elio oppure l'argon. Una volta che i valori si erano abbastanza stabilizzati, è stato utilizzato un misuratore portatile.

4.2.2 Analisi di caratterizzazione

Durante il monitoraggio del reattore lab-scale sono state svolte le seguenti analisi di caratterizzazione:

- ✓ Solidi totali (TS): i TS vengono determinati attraverso essiccamento in stufa a 105°C per 48 ore. Sono costituiti dalla frazione organica più la frazione inerte.

- ✓ Solidi totali volatili (TVS): i TVS sono la frazione di sostanza secca che volatilizza in muffola a 550°C nell'arco di 24 ore. Rappresentano la componente organica della sostanza secca che viene calcolata come la differenza tra i TS e i TFS (ciò che rimane nel crogiolo dopo il passaggio in muffola).

$$TS - TFS = TVS$$

- ✓ Domanda chimica di ossigeno (COD): è la richiesta chimica di ossigeno per ossidare la sostanza organica presente nel campione. Il metodo prevede l'uso di una soluzione di bicromato di potassio (K2Cr2O7) come ossidante, di due sali per eliminare l'eventuale presenza di cloruri e ferro ridotto che interferirebbero con la reazione (AgSO4 e HgSO4) e di H2SO4 al 96% che crea la condizione acida necessaria.

  Vengono preparati il bianco, i campioni ed il titolo, nel quale però non vanno i sali. La quantità di campione essiccato in stufa a 105°C pesata è di circa 0,02gr.

  La reazione viene fatta avvenire in forno a microonde per 56 minuti, una volta raffreddati i campioni si aggiungono alcune gocce di ferroina e si procede con la titolazione del bianco, del titolo e dei campioni con il FAS che deve avere la stessa concentrazione del bicromato di potassio utilizzato.
  Il viraggio parte dal verde e passando attraverso al marrone e al rosso arriva all'arancio.

$$COD\ \left(\frac{mgO2}{gTS}\right) = \frac{(B - C) * \left(\frac{V * N}{T}\right) * 8}{P}$$

dove: N = normalità

V = volume del bicromato (ml)

T = volume di FAS utilizzato per il titolo

B = volume di FAS utilizzato per il viraggio del bianco

C = volume di FAS utilizzato per il viraggio del campione.

P = pesata del campione (g)

8 = fattore che considera il peso milliequivalente dell'ossigeno

- ✓ Azoto totale Kijendhal (TKN): il metodo prevede una trasformazione preliminare dei composti dell'azoto organico in azoto ammoniacale; una volta avvenuta, l'azoto misurato sarà dato dalla somma di entrambe le forme, si determinano così l'azoto totale presente nel campione.

  Vengono pesati circa 0,15g di campione essiccato in stufa a 105°C e posti in un provettone insieme ad acqua, HgO (che agisce come catalizzatore), K_2SO_4 (per innalzare il punto di ebollizione a 370°C) e H_2SO_4.

  Il provettone viene posto in fornetto VELP in cui la temperatura viene fatta aumentare gradualmente con quattro passaggi:

- 30 minuti a 120°C
- 30 minuti a 180°C
- 15 minuti a 270°C
- 2 ore a 370°C.

Una volta terminata la digestione, tutto l'azoto organico è stato convertito in azoto ammoniacale ed attraverso una distillazione, con opportune diluizioni e dopo la preparazione di un bianco, è possibile procedere con la lettura allo spettrofotometro (lunghezza d'onda di 410nm) grazie all'aggiunta del reattivo di Nessler.

Il range di accettabilità per l'assorbanza è compreso tra 0,122-0,493 abs.
La concentrazione in mg/L viene determinata attraverso la curva di taratura:

$$y = 4{,}2519x + 0{,}0872$$

dove: y = $\frac{mgN}{g}$

x = abs (assorbanza)

La concentrazione di azoto ammoniacale è:

$$mgN - NH_4^+ = \frac{diluizione * conc}{4 * P}$$

dove: P = pesata della sostanza secca.

- ✓ Fosforo totale (P_{tot}): il metodo prevede una trasformazione preliminare di tutto il fosforo presente in orto fosfato tramite l'attacco ossidante dei composti organici e attraverso idrolisi acida per i polifosfati.

Vengono pesati circa 0,5gr di campione essiccato in stufa a 105°C, posti in provettone VELP e aggiunta una miscela di acido nitrico/perclorico a cui segue una prima digestione (270°C), al termine della quale viene addizionato acido solforico con una seconda digestione (350°C).

Una volta raffreddato il campione viene filtrato con un filtro fascia nera per rimuovere eventuali solidi in sospensione e portato a volume. Dopo opportune diluizioni vengono aggiunte alcune gocce di fenolftaleina e soda fino al viraggio rosa-fucsia.
Viene poi preparato il reagente misto, una soluzione di diversi acidi, che viene aggiunto ai campioni ed al bianco. L'addizione di reagente misto provoca un viraggio, passando attraverso una fase incolore, ad un blu-azzurro più o meno carico.
Dopo dieci minuti è possibile procedere alla lettura con lo spettrofotometro impostato ad una lunghezza d'onda di 710nm.

Il range di accettabilità per l'assorbanza è compreso tra 0,051-0,303 abs.
La concentrazione in mgP/L viene determinata attraverso la curva di taratura:

$$y = (2.0043x) - 0.0061$$

dove: y = $\frac{mgP}{g}$

x = abs (assorbanza)

La concentrazione di fosforo totale è:

$$mgP - PO_4^{3-}/g = \frac{diluizione * conc * 0.1}{P}$$

dove: P = pesata della sostanza secca e 0,1 = fattore che considera il trasferimento di massa dal provettone al matraccio da 100 ml =0.1l.

4.3 Test BMP

Solo una parte delle biomasse che vengono utilizzate come substrati in processi di digestione anaerobica viene convertita in biogas, i solidi volatili degradabili. I microrganismi degradano la sostanza organica con produzione di biogas. Per poter definire il potenziale metanigeno esistono diversi test, tra cui il test in discontinuo (statico o in batch).

Il potenziale metanigeno rappresenta la quantità di biogas/metano massima potenzialmente ottenibile dalla degradazione di una biomassa e viene espresso in metri cubi di biogas per kg di solidi volatili. Nell'analisi devono essere valutati quindi sia il volume di biogas prodotto, che la percentuale media del metano al suo interno.

La prova in discontinuo è di fondamentale importanza per poter valutare, in maniera preliminare, la biodegradabilità di substrati organici complessi, e verificando anche la potenzialità effettiva di ottenimento di biogas. Inoltre è considerato un parametro chiave per effettuare il passaggio verso i processi in piena scala (Angelidaki et al., 2009, Raposo et al., 2011).

In realtà è possibile fare una stima del gas che potrà essere prodotto, conoscendo il contenuto in COD del substrato considerato. Una valutazione così preliminare però è soggetta ad errore di sovrastima in quanto:

- Circa il 10% del substrato viene utilizzato dai microrganismi per la loro biosintesi;
- La frazione particolata non viene attaccata dai microrganismi;
- Ci può essere una limitazione dai nutrienti;
- In condizioni anaerobiche la lignina non viene degradata.

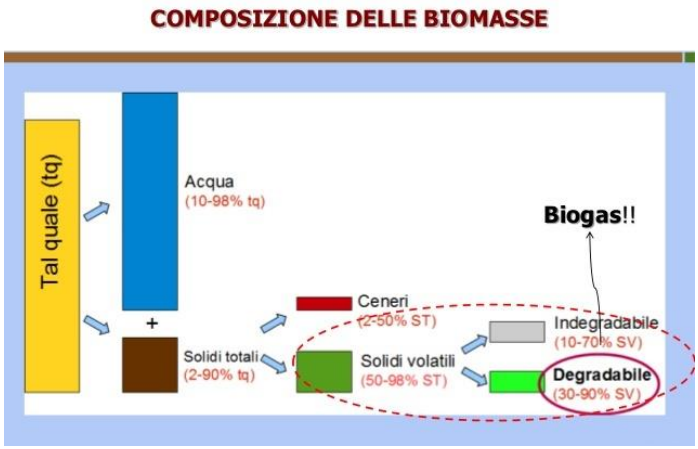


Fig. 8. Centro ricerche produzioni animali – C.R.P.A. spa

Questo tipo di analisi cerca di simulare in laboratorio le condizioni presenti in un digestore anaerobico, con lo scopo di ricavare la produzione massima di biogas di un certo substrato.

La biomassa da testare viene prima analizzata in contenuto di TS, TVS, COD, azoto totale e fosforo totale, e miscelata poi con un inoculo costituito da substrato organico predigerito e ricco di microrganismi. Il processo si innesca generalmente in maniera rapida proprio grazie ai gruppi batterici presenti nell'inoculo e la produzione di biogas si riscontra già nei primi giorni.

La curva di produzione cumulativa del biogas normalmente presenta una prima parte di crescita intensa (fino al 20°/25° giorno) con una successiva riduzione della velocità sino a tendere ad un asintoto orizzontale, condizione stazionaria che indica la massima produzione possibile.

4.3.1 Apparato strumentale

Nel presente lavoro di tesi il test è stato condotto in bottiglie di vetro del volume di 1L, strippate in precedenza con azoto per assicurare condizioni anaerobiche eliminando il più possibile l'ossigeno presente. Sono state preparate tre repliche per ogni substrato. Ogni bottiglia conteneva 500ml di inoculo ed una certa quantità di biomassa, ad esclusione del bianco, contenente solo inoculo. L'inoculo utilizzato era del digestato, proveniente da un

impianto a piena scala del padovano, alimentato con silo mais, farina, liquame bovino e letame.

Le quantità di biomassa per bottiglia sono state scelte con lo scopo di evitare l'inibizione dei microrganismi presenti nell'inoculo nella parte iniziale del test,

Fig.9. Bottiglie per il test e metodo di misura

i solidi volatili (gr) introdotti con i substrati sono stati introdotti quindi in quantità minore rispetto a quelli presenti nell'inoculo. Il rapporto tra i due considerato è stato: F/M: 0,3. Questo rapporto rappresenta quindi la quantità di sostanza organica dosata all'inizio della prova rispetto alla quantità invece presente nell'inoculo.

Una volta riempite, le bottiglie sono state chiuse e poste in stufa a 35°C (condizioni mesofile) per tutta la durata del test.

Giornalmente sono state misurati i volumi di gas prodotti attraverso metodo volumetrico, il tappo delle bottiglie presenta una membrana la quale può essere forata con un ago, collegata tramite un tubicino ad un cilindro graduato pieno d'acqua, il volume di acqua spostato corrisponde al volume di gas prodotto.

Circa una volta a settimana nel primo mese di test è stata valutata anche la qualità del gas in termini di composizione, grazie all'utilizzo del gascromatografo sono state determinate le

percentuali di metano e di biossido di carbonio presenti. Il test è stato svolto a partire dal 21/07/2014 al 05/09/2014 per una durata complessiva di 41 giorni.

La prova è stata arrestata quando la differenza tra la produzione giornaliera e quella cumulativa risultava inferiore al 5%.

I test sono stati condotti su diversi substrati, l'attenzione si è poi concentrata su quelle biomasse che sarebbero poi state utilizzate nel test in continuo: liquame, Loietto e feccia vinicola.

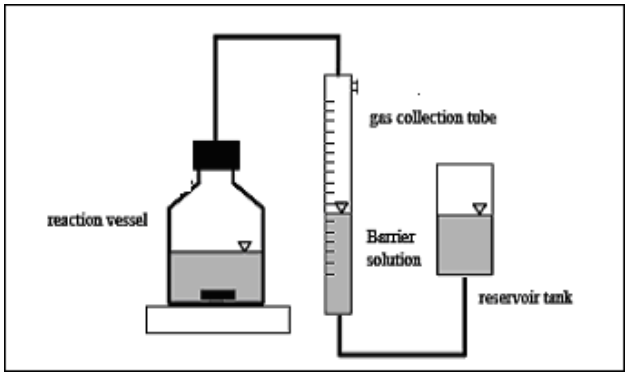


Fig.10. Schema metodo di misura del gas

Tab.10 Condizioni operative test BMP

Biomassa	HRT	N° repliche	T	V Inoculo	F/M	VS_{in} inoculo	VSi_n substrato	TQ_{in} substrati medi
	g	-	*°C*	*mL*	-	*gr*	*gr*	*gr*
PRATO	33	3	35	500	0,3	6,45	2,71	16,45
PRATO M	33	3	35	500	0,3	6,45	2,73	16,66
LIQUAME BOVINO	33	3	35	500	0,3	6,45	2,55	36,60
FECCIA	31	2	35	500	0,3	6,3	1,88	10,21

4.4 Test su scala laboratorio (Continuous Stirred Tank Reactor)

Il test in continuo (CSTR) permette di valutare le rese che si potrebbero avere in impianti a piena scala. Il test è stato condotto in un digestore Lab Scale da 4,5L di volume, alimentato in continuo, miscelato e mantenuto a temperatura costante (37°C), attuando una misurazione del volume di biogas prodotto giornalmente. La possibilità di caricare giornalmente il reattore consente di poter fare modifiche contenute nelle miscele e verificarne l'effetto.

La metodologia prevede un carico ed uno scarico giornaliero, venivano rimossi 113mL di out attraverso un rubinetto posto nella parte inferiore del reattore e veniva reimmessa la stessa quantità di una miscela costituita dai diversi substrati dalla zona apicale. Sono stati rispettati tempi di adattamento dei microrganismi ai substrati che venivano introdotti con periodi di start-up e di attesa di una buona stabilizzazione. La miscela dei substrati è stata preparata cercando di ridurli a frazioni più piccole possibili per evitare la formazione di blocchi nel reattore e le quantità relative di ogni matrice sono state calcolate sulla base del carico organico (OLR).

Tab.11. Condizioni operative

Substrati introdotti	HRT (stimato)	Tempi effettivi	Quantità (mL)	OLR ($KgCOD/m^3$)
Liquame e Acqua	-	-	45 Liquame + 68 Acqua	-
Liquame, Acqua e Feccia	39,8	50	45 Liquame + 40 Feccia + 28 Acqua	2,28
Liquame, Feccia e *Lolium Perenne*	39,8	45	45 Liquame + 39 Feccia + 28 Loietto	3,30

La miscelazione continua è garantita da delle pale all'interno del reattore che producono movimenti di rotazione lungo l'asse verticale, tecnica che si è rivelata adatta fino all'introduzione del prato, che per quanto fosse sminuzzato, creava strutture filamentose che rimanevano attorcigliate alle pale. La temperatura è mantenuta costante da un bagnetto termostatico collegato al reattore, l'acqua viene riscaldata alla temperatura desiderata e fatta fluire lungo la superficie cilindrica esterna del reattore.

La misurazione del gas è stata fatta con l'ausilio di gas bag attraverso metodo volumetrico. Tra il reattore stesso e la gas bag è stata posta una guardia idraulica. Il gas in uscita deve "vincere" il battente della guardia e deve quindi uscire con una certa forza, si crea così una situazione di leggera pressione all'interno del reattore, che agevola l'uscita del gas ed il riempimento della gas bag.

Fig. 11 Reattore CSRT

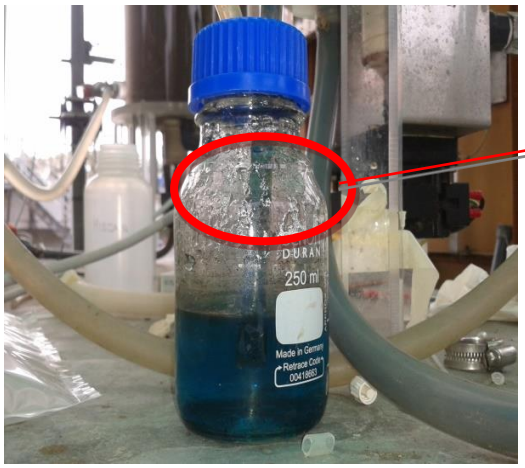


Fig.12. Guardia

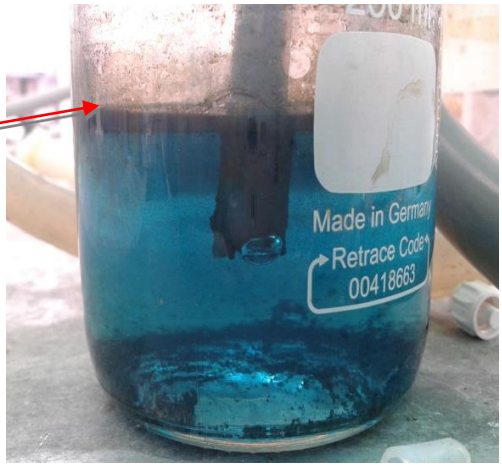


Fig.13. Dettaglio Guardia (Bolla Biogas)

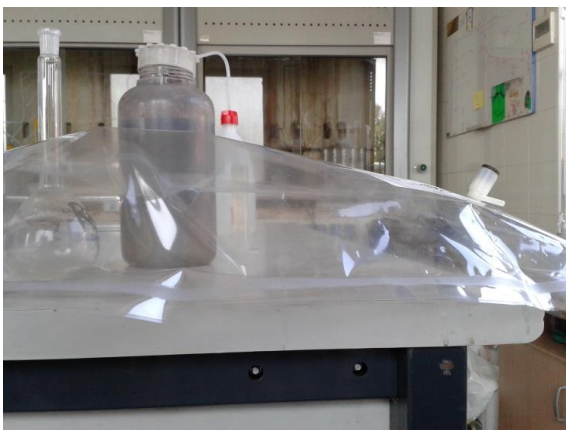


Fig. 14. Gas bag da 5L

Tab.12. Valori medi dei soliti totali (TS) dei substrati per la durata del test in continuo

Substrati	TS (gTS/KgTQ)	Min	Max
Liquame	84,4	80,4	89,0
Feccia	22,1	16,7	36,2
Loietto	183,5	176,1	190,6

Tab.13. Valori medi dei soliti totali (TVS) dei substrati per la durata del test in continuo

Substrati	TVS(gTVS/KgTQ)	Min	Max
Liquame	65,2	61,4	66,5
Feccia	15,9	13,9	22,9
Loietto	156,1	149,7	165,3

Come detto, per poter procedere con una sperimentazione riguardante una digestione anaerobica, è necessario definire alcuni parametri che consentono il dimensionamento, la valutazione e la gestione del processo. Tra questi ci sono i parametri di gestione per procedere operativamente con la digestione e i parametri di stabilità per controllare l'andamento globale.

4.5 Valutazione emissioni CO_2

Le attività normalmente presenti in un suolo naturale, quali attività respiratoria dei microrganismi e processi di decomposizione della sostanza organica, portano al rilascio di CO2 nell'ambiente. I fattori che possono influenzare la produzione e l'emissione quindi di biossido di carbonio dal suolo sono sia di origine ambientale che antropica.
Le principali **variabili ambientali** sono la temperatura e l'umidità.

Un aumento della **temperatura** comporta sempre un aumento delle emissioni di CO_2 (Schlesinger, 2000). Le maggiori emissioni di CO_2 dal suolo vengono misurate solitamente in Luglio, a causa della maggiore attività radicale delle piante e anche della più rapida e intesa decomposizione della sostanza organica a temperature più elevate.

Per quanto riguarda invece l'**umidità**, un maggiore contenuto di acqua nel suolo favorisce un aumento della respirazione dei microrganismi nel suolo fino a delle condizioni ottimali di umidità.
Umidità e temperatura sono strettamente collegate, periodi più caldi per suoli tendenzialmente asciutti comporteranno una perdita di umidità da parte del suolo, mentre viceversa suoli molto umidi risentiranno relativamente delle variazioni di temperatura, in quanto l'acqua tende a mantenere la temperatura nel suolo.

Ampliando queste considerazioni a livello globale, gli effetti combinati di temperatura ed umidità, potrebbero avere degli effetti anche sul riscaldamento globale che si accompagna ad una variazione nella distribuzione delle precipitazioni. Questo spostamento delle fasce climatiche potrebbe riportare a condizioni di elevata umidità un suolo ormai secco da decenni comportando un aumento delle emissioni di CO_2, solo però ad elevate temperature Casals *et al*., (2000).

Anche **pH**, **tessitura**, **pressione** e **ventilazione** possono far variare le emissioni di CO_2, anche se in maniera secondaria rispetto ai parametri precedentemente descritti.

Il **pH** è può influenzare la respirazione nel suolo interagendo con la crescita e la proliferazione dei microorganismi (Rastogi *et al.*, 2002).

La **tessitura** del suolo è definita come la presenza e il numero di micro pori e di conseguenza influenza l'infiltrazione dell'acqua e diffusione dei gas. La disponibilità di acqua e di gas a loro volta influenzano l'attività dei microrganismi e dei processi decompositori.
La tessitura quindi facilita indirettamente la formazione di CO_2 e direttamente la sua diffusione verso l'atmosfera (Rastogi *et al.*, 2002).

Per quanto riguarda la **pressione** atmosferica invece, è considerata inversamente proporzionale all'emissione di CO_2 (Moore e Dalva (1993)), condizioni di bassa pressione favoriscono le emissioni dal suolo.

Le principali **variabili antropiche** che influenzano le emissioni, sono tutte quelle capaci di indurre variazioni alle variabili ambientali, quali prima tra tutte l'agricoltura (compreso l'uso di fertilizzanti).

La presenza di colture in grandi concentrazioni in un campo agricolo determinano già di per sé un incremento delle emissioni, sia dalla respirazione della pianta, sia dal suolo, in quanto un suolo coltivato produce maggiori emissioni di CO_2 (fino a 3 volte superiori) (Russel, 1973) rispetto ad un suolo lasciato indisturbato, in quanto il processo di aratura crea microambienti favorevoli all'aumento della attività di decomposizione microbica (Doran et al., 1980; Kessavalou e Mosier 1998; Rochette 1999).

Le colture inoltre aumentano la capacità di rimescolamento del suolo e delle particelle organiche, migliorando l'infiltrazione dell'acqua e anche la capacità di trattenerla nel terreno, inoltre rompono gli aggregati di terreno, favorendo quindi le emissioni e il rilascio di CO_2 in atmosfera. Nel caso in cui però non ci sia attività di aratura, le emissioni saranno più basse.

Per quanto riguarda l'uso di fertilizzanti deve essere fatta una distinzione tra fertilizzanti chimici e reflui zootecnici, in quanto hanno effetti differenti.
I fertilizzanti chimici comportano un aumento di azoto di disponibile per le piante, ma allo stesso tempo modificano indirettamente il pH (con conseguenze sull'attività microbica) (Katznelson e Stevenson 1956).

L'utilizzo invece di fertilizzanti organici possono portare ad un incremento delle emissioni di CO_2 (Rao e Pathak 1998; Moore e Dalva 1993; Egginton e Smith 1986). L'utilizzo di liquame (Alvarez (1999)) si è osservato che porta ad un aumento di emissioni di CO_2 del 21%, costituito da carbonio derivante dall'utilizzo di liquami., mentre l'utilizzo di lettiere come fertilizzante ha effetti minori, specie se applicato superficialmente.

4.5.1 Misurazione delle emissioni

Ci sono diverse tecniche che possono essere impiegate per la misura dei flussi di CO_2 in uscita dal suolo. Come flusso si intende il flusso totale di CO_2 emessa dal suolo.
Il trasporto del CO_2 dagli strati più profondi del suolo verso superficie avviene grazie al gradiente di concentrazione mentre, a livello superficiale, l'emissione è guidata o dalle variazioni di pressione causate dal vento oppure da variazioni della pressione atmosferica.

Le pratiche si distinguono principalmente in tecniche che utilizzano delle camere, aperte o chiuse, statiche o dinamiche.

Le camere che vengono utilizzate misurano le emissioni a livello della superficie del suolo. Attraverso questi strumenti viene misurata la variazione di concentrazione di CO_2 al loro interno, in un breve intervallo di tempo, dell'ordine delle poche decine di secondi.
Se nella camera è presente una circolazione si parlerà di camera dinamica, altrimenti sarà statica. Le camere chiuse isolano l'aria dall'atmosfera, quelle aperte no.

Nel nostro caso è stata utilizzata una camera chiusa statica (CSC). Oltre alle caratteristiche da camera chiusa e statica, al suo interno contiene una sorta di "trappola" chimica, che assorbe le molecole di CO_2 in un certo intervallo di tempo. Questa "trappola" può essere di due tipi: soluzione alcalina (ad es. NaOH o KOH) o calce sodata in forma di Na(OH) e $Ca(OH)_2$.
Il tasso di variazione della concentrazione riflette quello che è il tasso di emissione del gas, e quindi il flusso stesso.

Queste variazioni di concentrazione vengono misurate da uno strumento unito alla camera, che salva i dati nella sua memoria interna, e che potranno essere poi raccolti attraverso un software specifico che lavora con Windows.

Le misurazioni delle emissioni della CO_2 sono state prese per il Lolium Perenne nel campo sperimentale dell'azienda Toniolo dell'Università di Padova, a Legnaro. Il campo sperimentale era stato organizzato in modo che ogni coltivazione avesse a disposizione $4m^2$ di superficie.

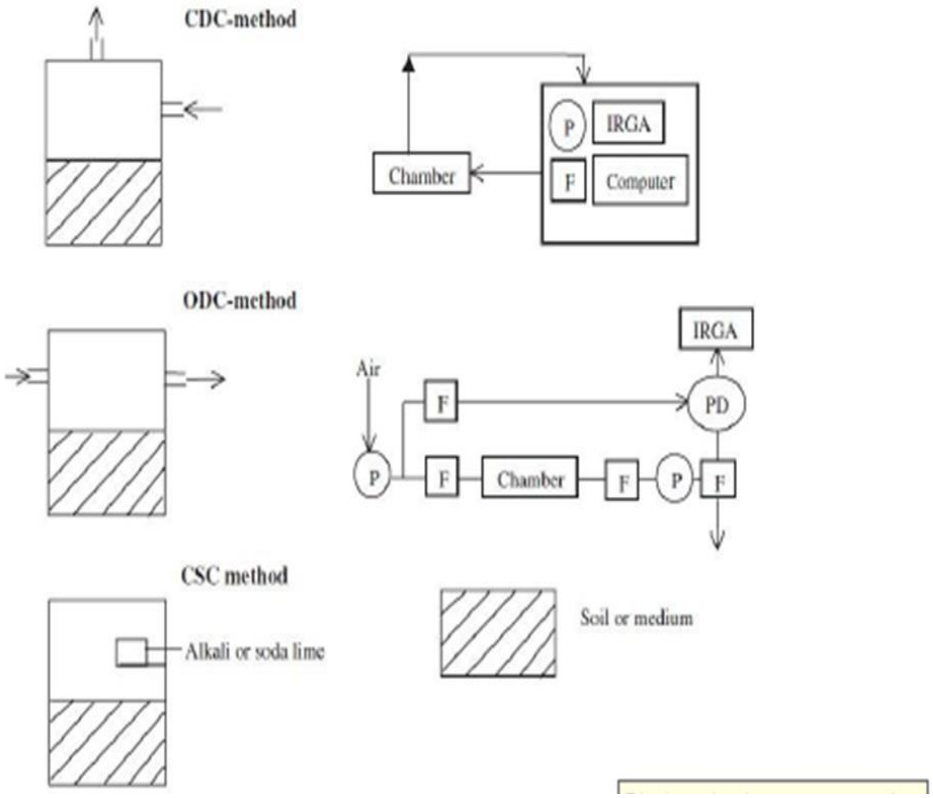


Fig.15. I tre tipi di camera, chiusa dinamica, aperta dinamica, chiusa statica.

5. Risultati e discussioni

Verranno di seguito riportati i risultati dei test e discussi.

5.1 Test BMP

Al termine del test sono state eseguite una serie di analisi (TS-TVS, pH, COD) per valutare, mediante bilanci di massa per il COD, la buona riuscita dei test e per assicurarsi che durante il periodo di digestione in batch non siano intervenuti fenomeni di inibizione.

Di seguito vengono riporti i grafici relativi alle curve di SGP (=Produzione specifica di Biogas) e SMP (=Produzione specifica di metano), e le tabelle con i risultati ottenuti:

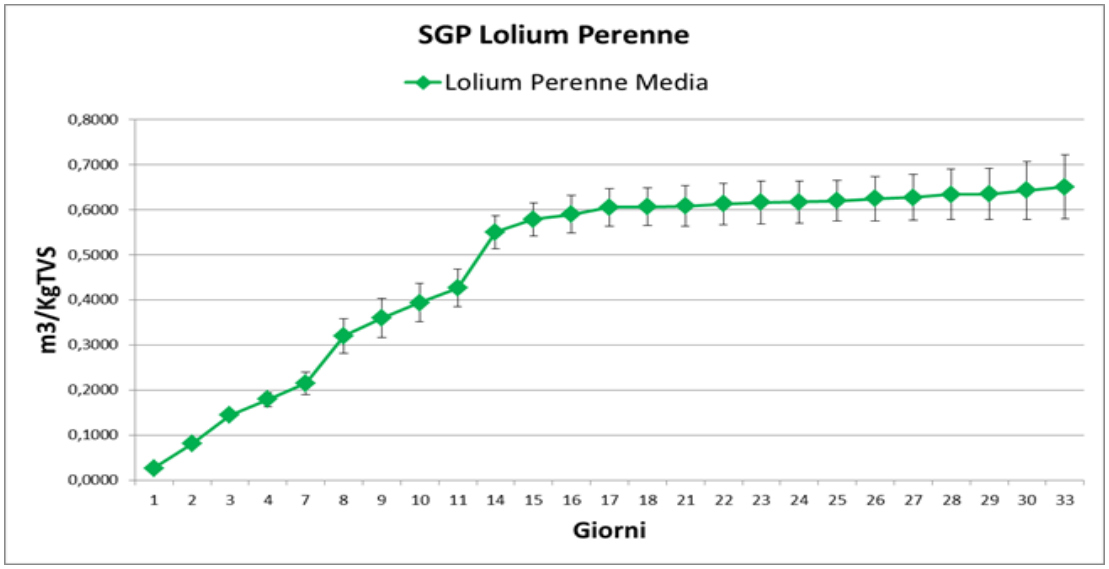


Fig.16. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Biogas Da *Lolium Perenne* a 37°C (SGP).

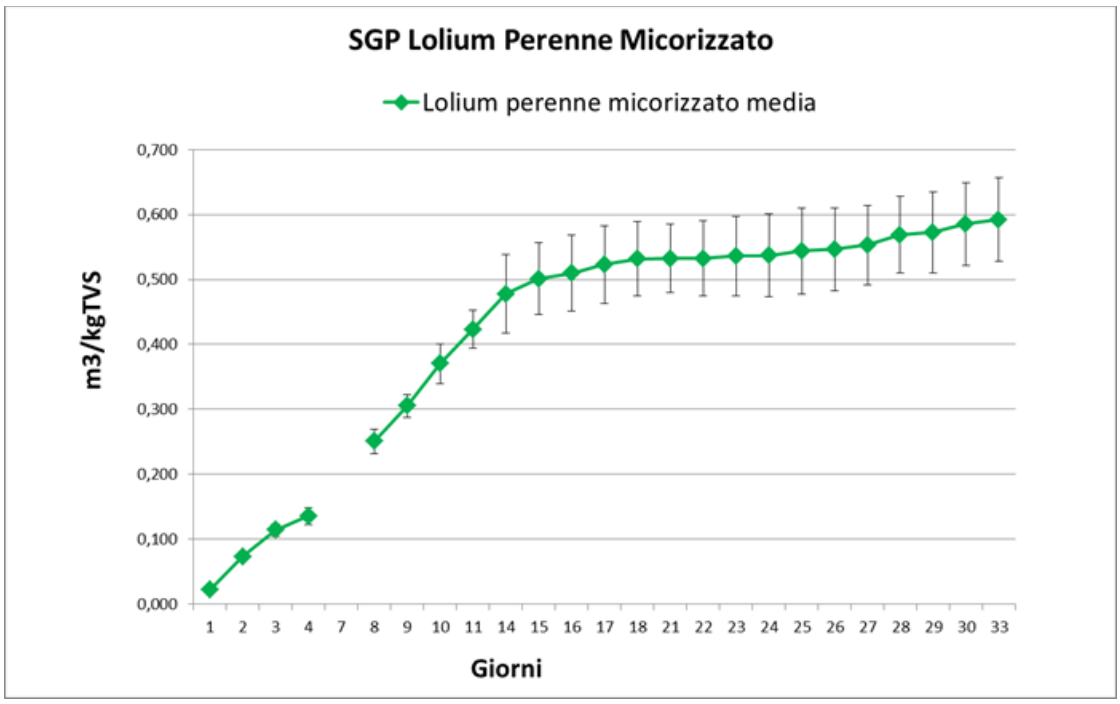


Fig.17. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Biogas da *Lolium Perenne Micorizzato* a 37°C (SGP).

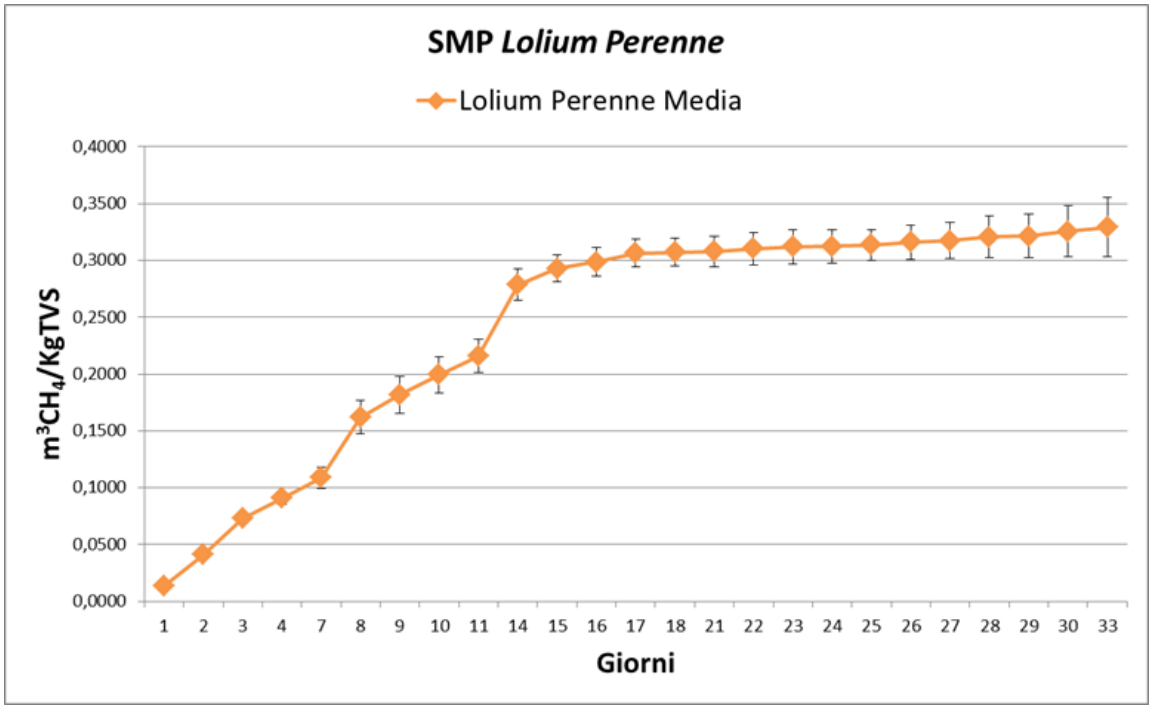


Fig.18. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Metano da *Lolium Perenne* a 37°C (SMP).

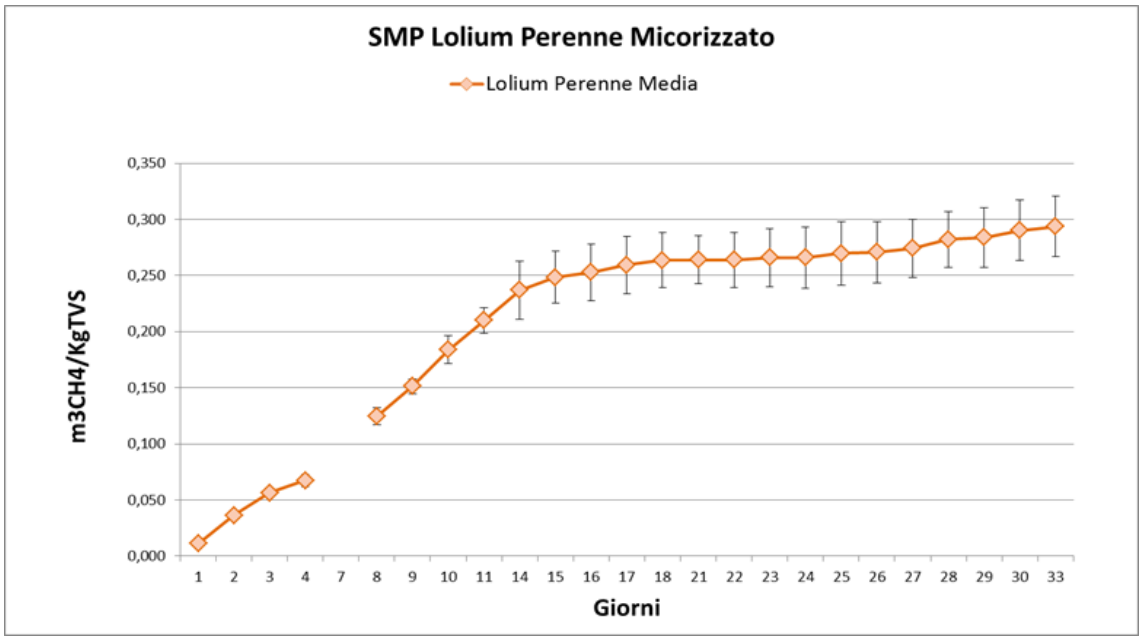


Fig.19. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Metano da *Lolium Perenne micorizzato* a 37°C (SMP).

Tab. 14:Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su Lolium Perenne

		MEDIA	**DevSt**	**Min**	**Max**
SGP	*L gas/gr VS*	0,479	0,040	0,026	0,651
SMP	*L CH4/gr VS*	0,243	0,013	0,013	0,329
% CH 4	*%*	50%			

Tab. 15:Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su Lolium micorizzato

		MEDIA	**DevSt**	**Min**	**Max**
SGP	*L gas/gr VS*	0,420	0,044	0,022	0,592
SMP	*L CH4/gr VS*	0,208	0,018	0,011	0,294
% CH 4	*%*	50%			

La produzione specifica di Biogas tra il Lolium Perenne e il Lolium Perenne Micorizzato non presenta differenze sostanziali, il range rimane compreso tra valori simili di SGP, i valori leggermente più alti sono riscontrati nel Loietto non micorizzato, anche se non particolarmente significativa come differenza.

La produzione di Biogas inizia presto in entrambi i casi a crescere molto durante il processo di digestione.

Anche nel caso della produzione specifica di metano gli andamenti non sono molto differenti tra loro, nel caso del micorizzato si riscontra però una differenziazione più marcata tra le tre repliche, nonostante la media per entrambi si attesti attorno agli 0,250 Nm^3CH_4/KgTVS.

Il tempo per raggiungere la produzione di un gas che contenga il 90% di metano sono molto stretti, 12°-14° giorno per entrambi, nell'HRT considerato. chimico/fisico del *Lolium perenne* micorizzato e non micorizzato, la scelta tra le due per il test in continuo si è orientata sulla pianta non micorizzata, considerando quindi il caso più semplice di coltivazione tra le due.

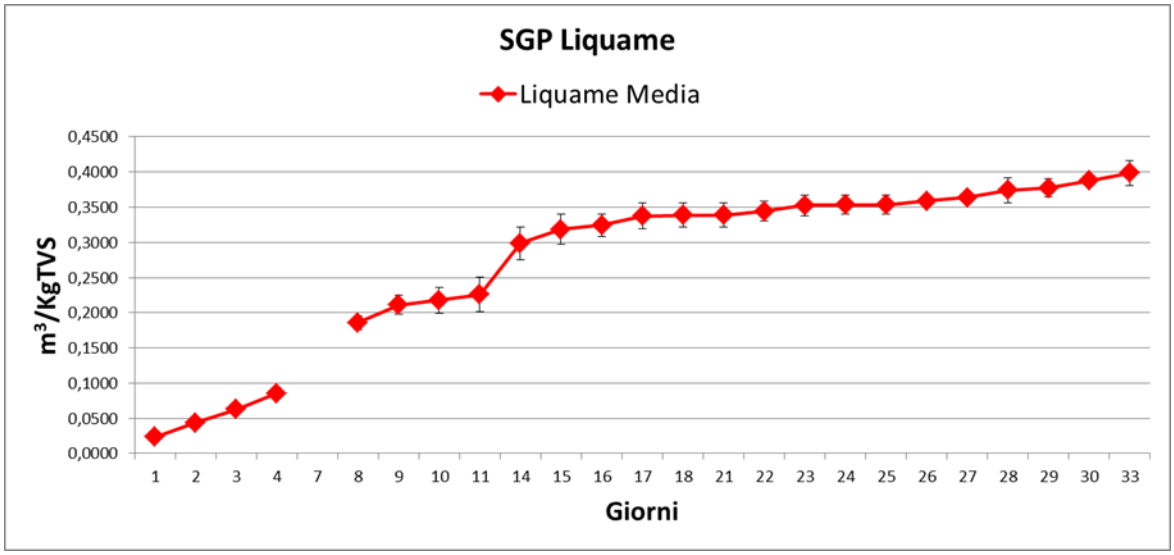


Fig.20 Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Biogas da liquame a 37°C (SGP).

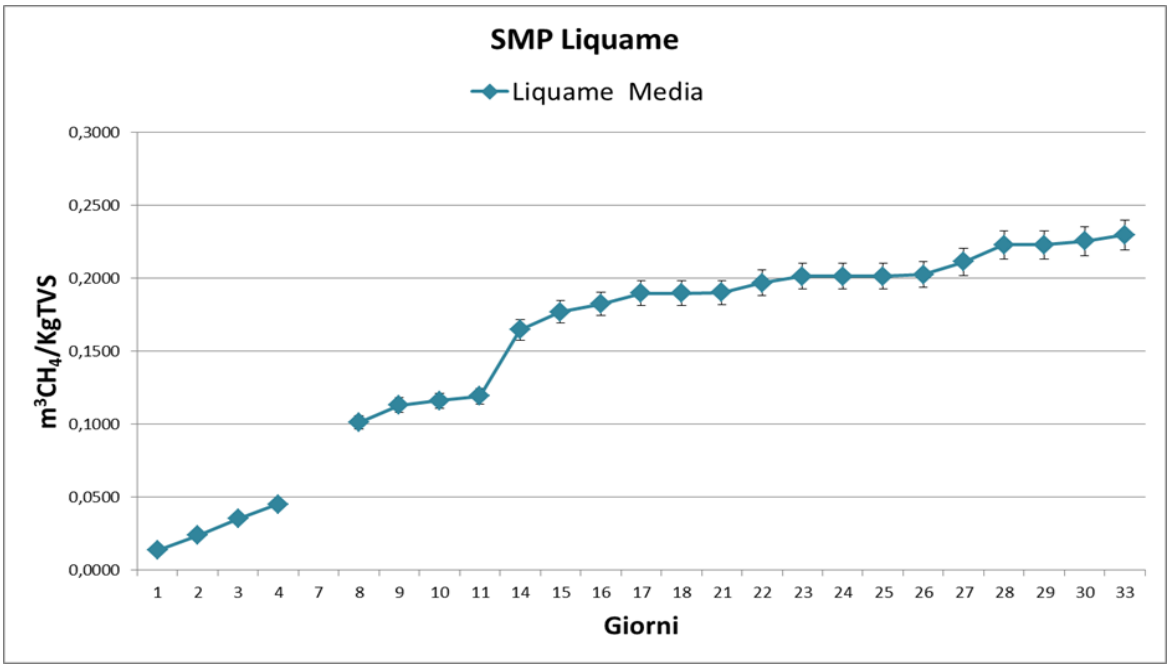


Fig.21. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Metano da liquame a 37°C (SMP).

Tab.16 Risultati dei test BMP (3 repliche) condotti su liquame

		MEDIA	DevSt	Min	Max
SGP	*L gas/gr VS*	0,263	0,010	0,023	0,386
SMP	*L CH4/gr VS*	0,155	0,006	0,013	0,229
% CH 4	*%*	57%			

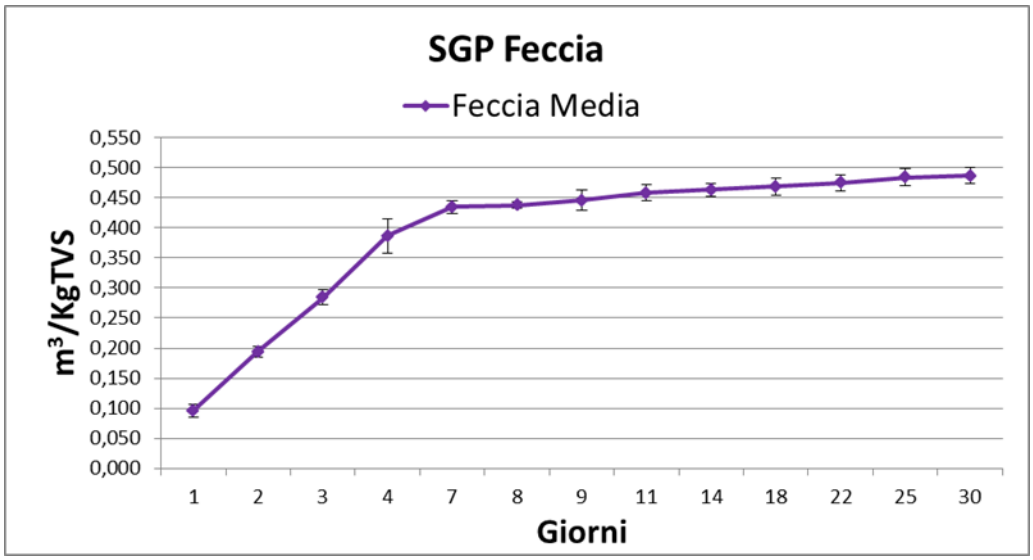


Fig.22. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Biogas da feccia a 37°C (SGP)

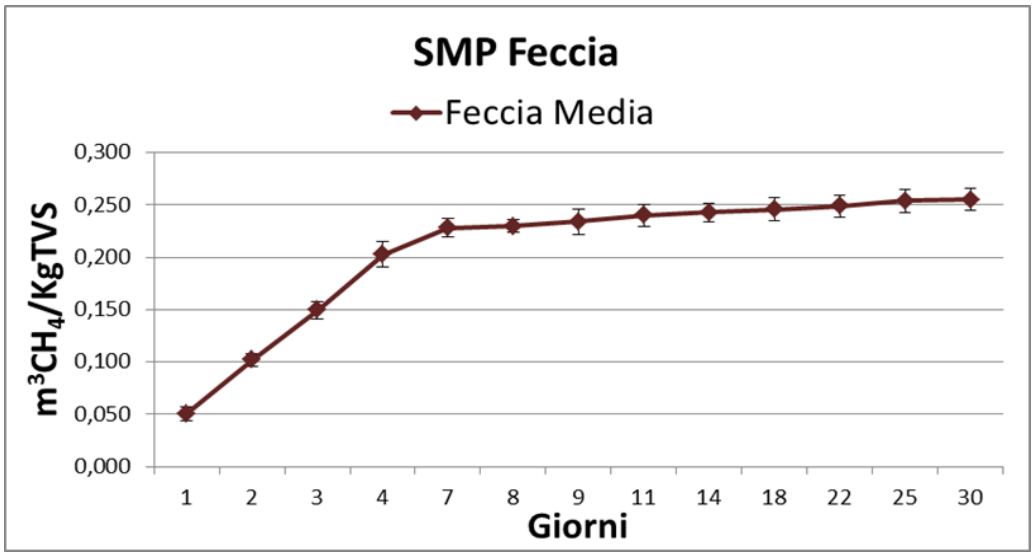


Fig.23. Curva cumulative raffigurante la produzione specifica di Metano da feccia a 37°C (SMP)

Tab. 17 Risultati dei test BMP (2 repliche) condotti su feccia

		MEDIA	**DevSt**	**Min**	**Max**
SGP	*L gas/gr VS*	0,396	0,013	0,096	0,486
SMP	*L CH4/gr VS*	0,208	0,009	0,051	0,249
% CH 4	*%*	*53%*			

Tab.18 Esiti delle analisi e delle valutazioni dei test BMP

BIOMASSE	Durata del test	N° REPLICHE	T	K_H (costante di idrolisi riferita all'SMP)	Giorno con CH4=90%	% CH4	SGP	SMP
	g	-	*°C*	d^{-1}	-		*Lgas/grVS*	*LCH4/grVS*
Lolium Perenne	33	3	35	0,30	12°	50	0,479	0,243
Lolium Perenne micorizzato	33	3	35	0,25	14°	50	0,420	0,208
Liquame bovino	33	3	35	0,09	23°	57	0,263	0,155
Feccia vinicola	18	2	35	0,32	9°	53	O,396	0,208

Il tempo per raggiungere la produzione di un gas che contenga il 90% di metano sono molto stretti nel caso della feccia che già dal 9° giorno si ritrova in questa situazione in un test con HRT di 31 giorni.

Come detto questa prima fase di rapida produzione è la fase di idrolisi, la fase successiva invece vede un arresto della produzione e una stabilizzazione. La velocità più elevata nella prima fase è spiegabile con il fatto che durante l'idrolisi vengono degradati i composti più facilmente biodegradabili.

Confrontando i diversi substrati a livello di SGP e di SMP feccia vinicola e *Lolium Perenne* arrivano quasi ad equivalersi in termini di produzione e di velocità di produzione, mentre il liquame rimane inferiore sia come SGP che come SMP che come velocità di produzione rispetto agli altri substrati.

Il liquame è infatti quello con i tempi più dilatati per raggiungere un gas costituito al 90% da metano (23° giorno).

Le caratteristiche di biodegradabilità dei substrati sono illustrate dalla costante di idrolisi (K_H). L'idrolisi, come detto, è la fase più lenta del processo di digestione anaerobica ed è caratterizzata da una cinetica di primo ordine (Angelidaki et al., 2009).

$$\frac{ds}{dt} = -kH * S$$

dove: S = substrato degradabile

t = tempo

K_H = costante di idrolisi

Separando le variabili ed integrando si ottiene:

$$LN\left(\frac{B\infty - B}{B\infty}\right) = -kH * t$$

dove: B∞ = valore di massima produzione di metano

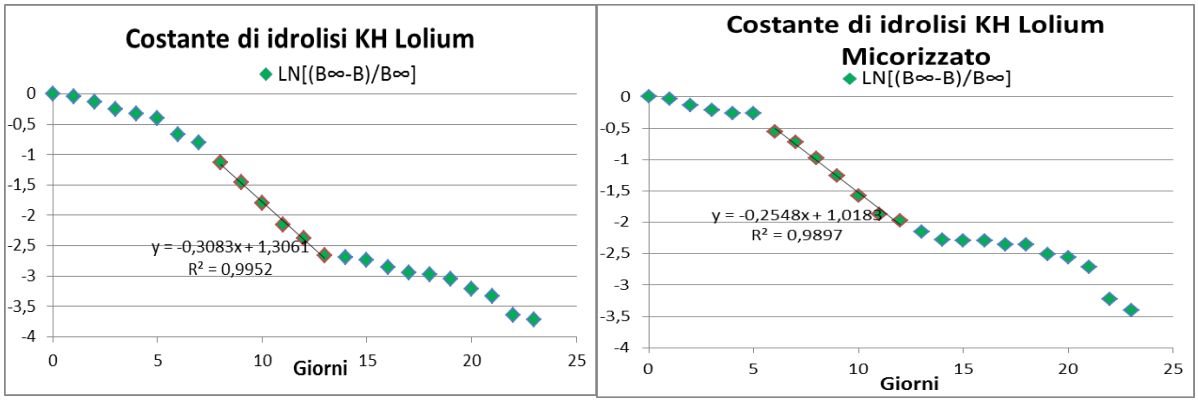
B = produzione ad un dato tempo t

k_H = costante di idrolisi (d^{-1})

K_H corrisponde al coefficiente angolare della retta ottenuta. Questo valore così trovato è caratteristico per un certo substrato e rappresenta il tempo che serve per dar luogo al massimo potenziale di biometanazione. (Angelidaki et al., 2009)

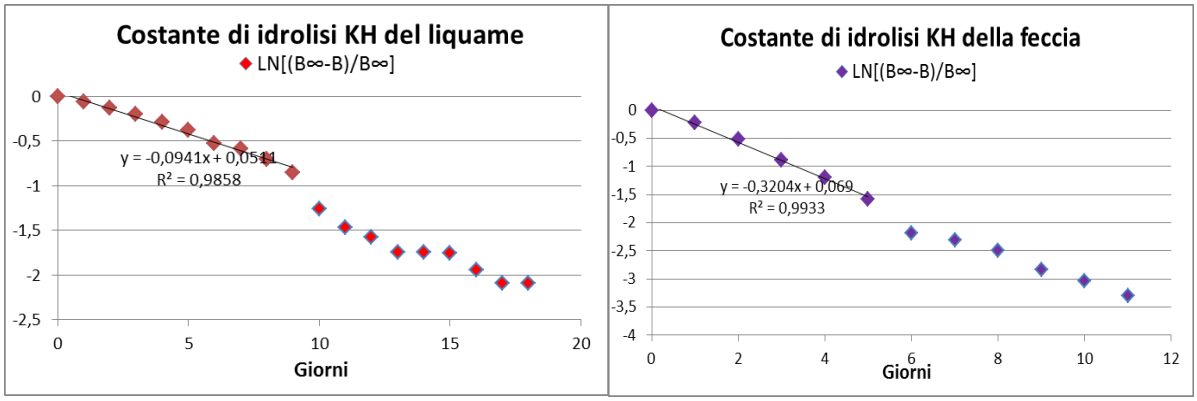
I risultati ottenuti da questa valutazione sono presentati nella Figura. (a. b. c. d.), il Lolium Perenne non micorizzato presenta una costante di idrolisi di 0,25 d^{-1} mentre il Lolium micorizzato 0,30 d^{-1}.

Il liquame presenta una costante di idrolisi di 0,09 d^{-1} e la feccia 0,32 d^{-1}.



a. b.

Fig. 24 (a. b. c. d.) Grafici raffigurati le costanti di idrolisi dei quattro substrati.



c. d.

Fig. 24 (a. b. c. d.) Grafici raffigurati le costanti di idrolisi dei quattro substrati.

5.2 CSTR

Nei prossimi paragrafi verranno descritti:

- L'andamento dei parametri di stabilità per l'intera durata del test;
- L'andamento dei parametri di caratterizzazione;
- L'andamento delle produzioni specifiche di biogas e di metano.

I parametri di stabilità sono quei parametri che mi indicano quando e per quanto tempo il processo risulta essere stabile. Un'iniziale periodo di start-up è stato avviato solo con digestato, liquame bovino ed acqua del periodo di circa tre settimane.

Successivamente è stata addizionata la feccia (il volume è rimasto costante, è stata ridotta la quantità di acqua) arrivando ad avere un carico organico (OLR) più significativo (2,28 KgCOD/m^3d). Il carico è stato calcolato considerando il COD dei substrati in ingresso. Circa 30 giorni sono stati spesi per lo start-up del processo; l'acqua è stata poi completamente sostituita dal Lolium Perenne, (3,3 KgCOD/m^3d) e così il sistema ha continuato a lavorare per un HRT (39,8g).

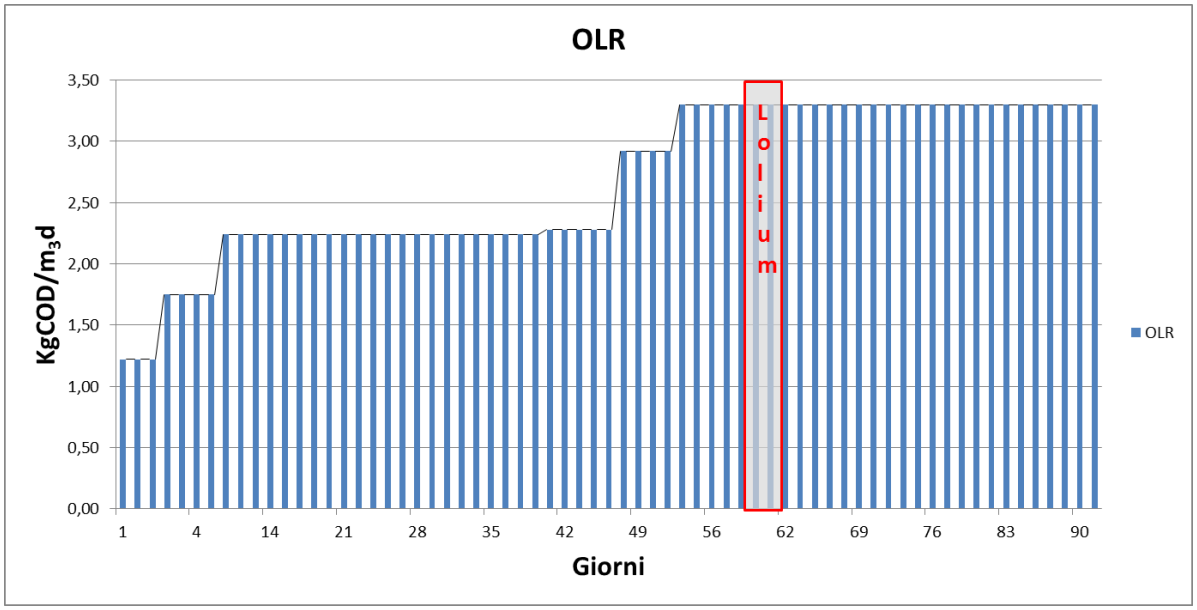


Fig.25. Andamento dell'ORL durante la prova

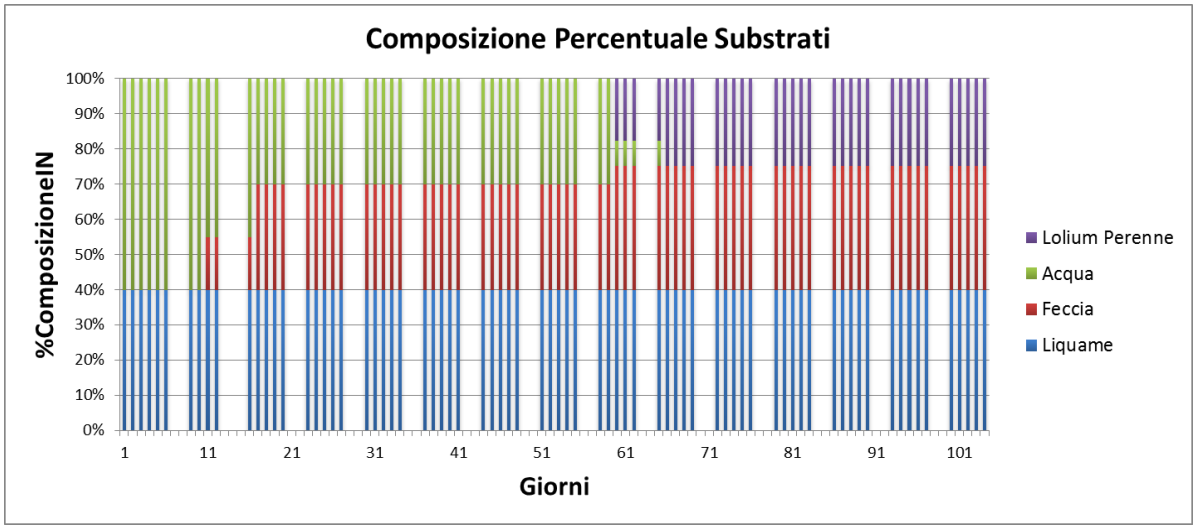


Fig. 26. Percentuali (%) dei singoli substrati nella miscela in entrata nel reattore

Il parametro di stabilità più semplice da misurare è il pH. Dopo un iniziale periodo di assestamento che corrisponde circa al periodo di adattamento dei microganismi al reattore e ai primi substrati, si vede poi come il pH si assesta ad un valore medio attorno al 7,8, valore in accordo con dati di letteratura relativi a liquame bovino e colture erbacee annuali.

Minime variazioni settimanali possono essere legate alla misura effettuata il lunedì vista l'assenza di carico il sabato e la domenica.

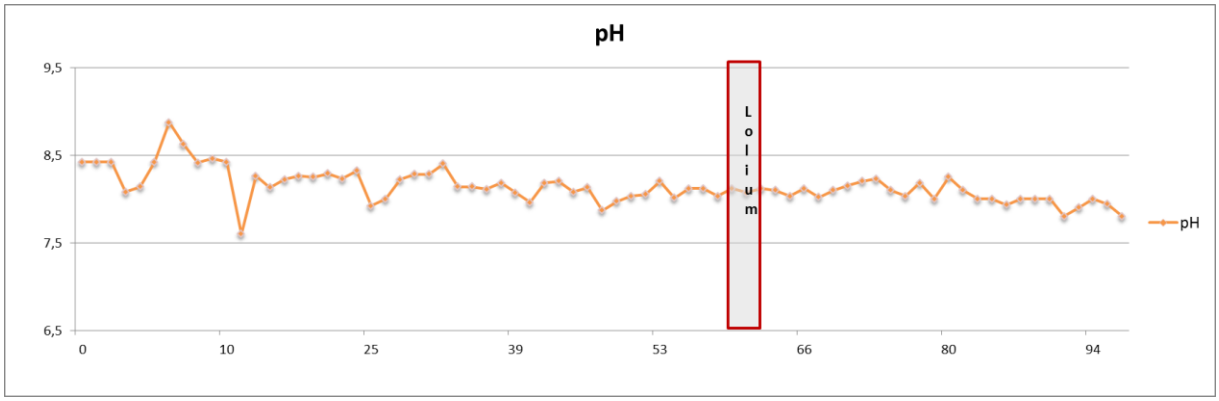


Fig.27. Andamento del pH durante il test (misurato giornalmente)

Importante parametro di controllo di stabilità è l'ammoniaca, espressa come mgN-NH4/gTS. Come detto, concentrazioni superiori a 1500mg/L possono avere effetti inibitori sui microrganismi e quindi sulla produzione di metano. Questi effetti però non provocheranno danni particolarmente gravi se la concentrazione rimane entro i 3000mg/L e il pH non scende al di sotto di 7,4.

Tab.19. Valori medi ammoniaca nelle ultime quattro settimane del test (misurati 3 volte alla settimana)

		MEDIA	MIN	MAX	Dev St
Ammoniaca	mgN-NH4/gTS	1358,77	1333,00	1380,78	4,5

I parametri di caratterizzazione, misurati settimanalmente, vedono come prima valutazione la considerazione dei Solidi totali (TS) e dei solidi volatili totali (TVS). All'aumentare della produzione di gas durante il test corrisponde una diminuzione globale dei solidi volatili in uscita dal reattore.

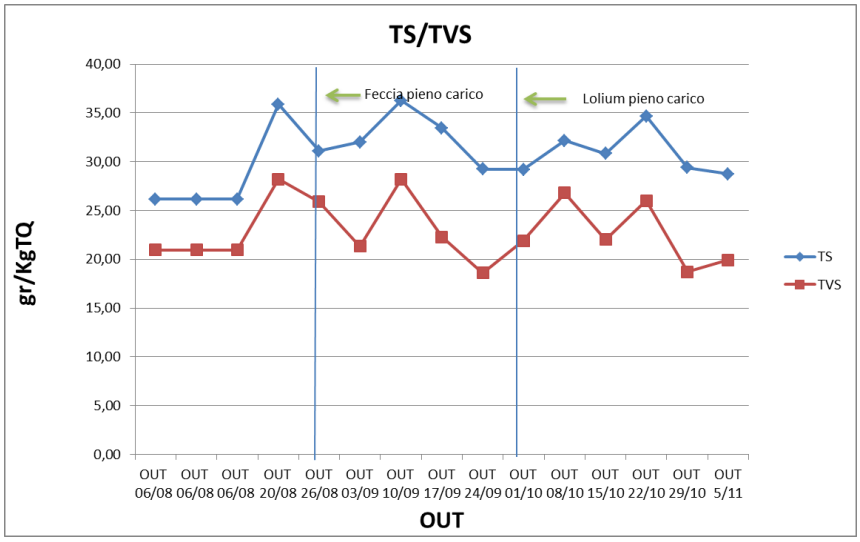


Fig.28. Andamento dei TS e dei TVS su out del reattore

Si può notare dal grafico come vi sia una tendenza alla diminuzione dei solidi totali, in accordo con il normale processo di digestione anaerobica. Il cambiamento nella composizione della miscela in ingresso porta ad un aumento momentaneo dei solidi.

Ciò è dovuto al fatto che i substrati che andavano a sostituire l'acqua avevano un contenuto di solidi sicuramente maggiore rispetto alla stessa (Feccia Vinicola TS 22,05 grTS/KgTQ e *Lolium Perenne* 183,50 grTS/KgTQ). I valori elevati si riscontrano finchè i microrganismi non di adattano al nuovo substrato.

Tab.20. Valori medi parametri caratterizzazione nelle ultime quattro settimane del test (misurati 1 volte alla settimana)

		MEDIA	MIN	MAX	DevSt
TKN	mgN-NH4/gTS	28,18	27,50	28,9	0,72
P	mgP-PO4/gTS	4,15	3,69	4,76	0,47
COD	mgO2/gTS	605,14	585,30	620,82	-

La valutazione della produzione specifica di biogas può essere fatta considerando i due periodi di diversa alimentazione più prolungati:

- Liquame, Feccia vinicola e acqua (1° fase)
- Liquame, Feccia vinicola e Lolium Perenne (2° fase).

Una considerazione generale può essere fatta osservando l'andamento della produzione di biogas e di metano dal momento di cambio carico, soffermandosi poi in maniera più dettagliata sulle ultime tre settimane dell'ultimo carico, in cui il processo viene considerato pseudo-stabile/stabile.

- 1° Fase:

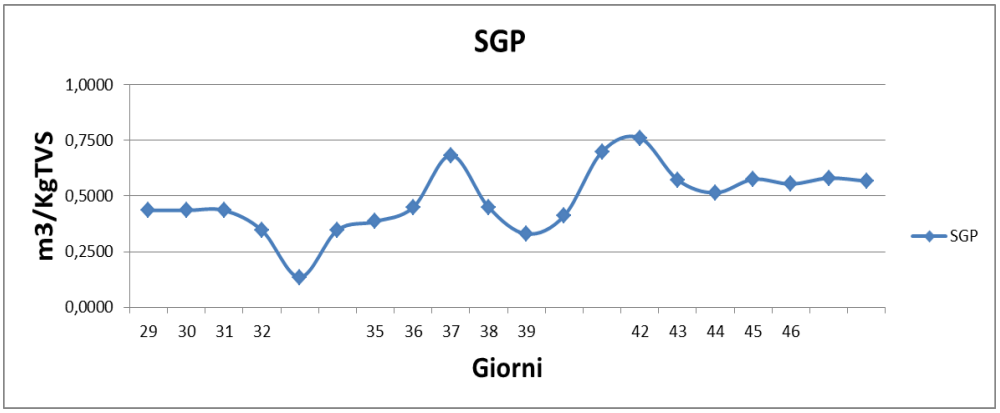


Fig. 29. Andamento SGP con substrati: Liquame, feccia vinicola e acqua

Osservando il grafico si vede come l'andamento della produzione specifica di biogas inizi a stabilizzarsi attorno al 18° giorno circa, e questo è in accordo con i risultati trovati nel test in discontinuo. La feccia infatti iniziava una produzione specifica di gas in maniera sostenuta attorno al 9° giorno, mentre il liquame attorno al 23° giorno, in codigestione i tempi tendono a mediarsi. L'SGP a fine periodo tendeva ad assestarsi a valori intorno al 0,5 m^3/KgTVS.

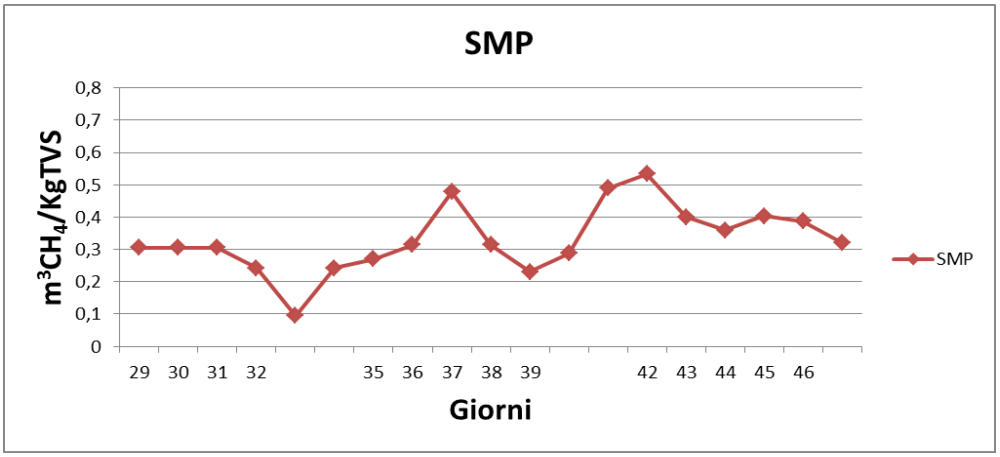


Fig. 30. Andamento SMP con substrati: Liquame, feccia vinicola e acqua

La percentuale media di metano misurata nel biogas prodotto nella 1° fase è pari a 64% ed è in accordo con dati di letteratura in merito alla digestione anaerobica di liquame e di feccia, prese singolarmente. La tendenza in questo caso è di "stabilizzarsi" attorno allo 0,35 m^3CH_4/KgTVS.

- 2° Fase:

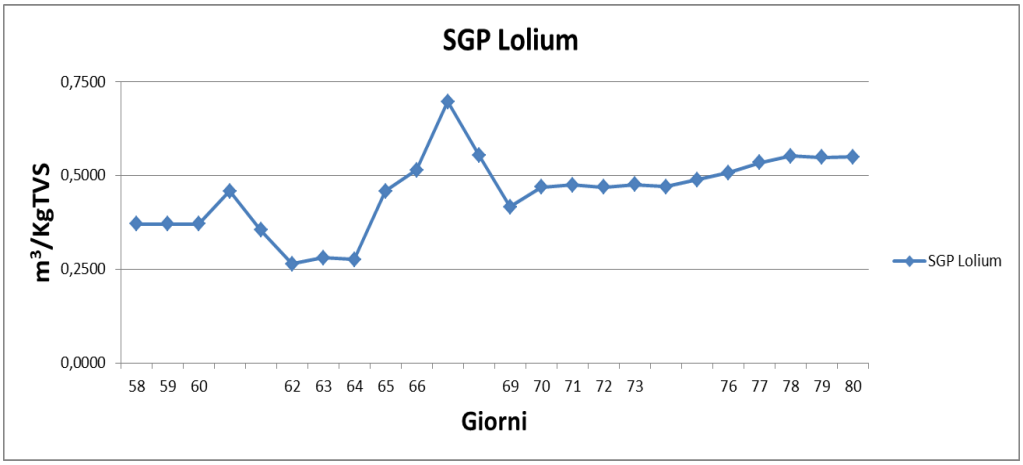


Fig.31. Andamento SGP con substrati: Liquame, feccia vinicola e *Lolium Perenne*

In questo caso una tendenza alla stabilità può essere già visibile attorno al 15° giorno, anche se mostra ancora una leggera crescita, e anche in questo caso si può trovare un accordo con il test condotto in discontinuo. Si nota comunque che valori non discostano di molto rispetto alla precedente miscela.

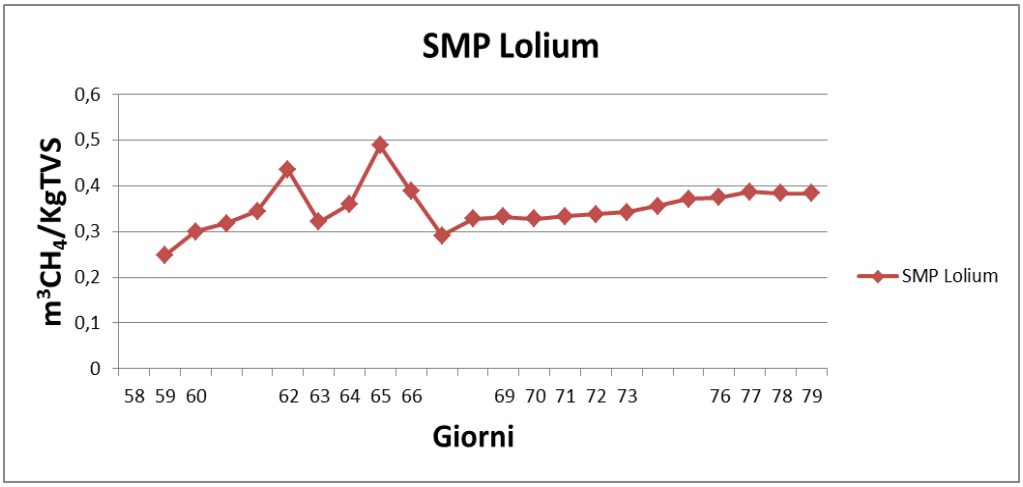


Fig. 32. Andamento SMP con substrati: Liquame, feccia vinicola e *Lolium Perenne*

La percentuale di metano rivenuta nel biogas prodotto con l'addizione di *Lolium Perenne* è rimasta stazionaria al 70% durante tutto il periodo di carico. Il risultato consiste in un valore medio di SMP maggiore (attorno al 0,4 m3CH4/KgTVS).

Per le ultime tre settimane di test si possono osservare in maniera più dettagliata i valori di SGP e di SMP trovati. In questo periodo si considera raggiunta una pseudo-stabiltà del processo.

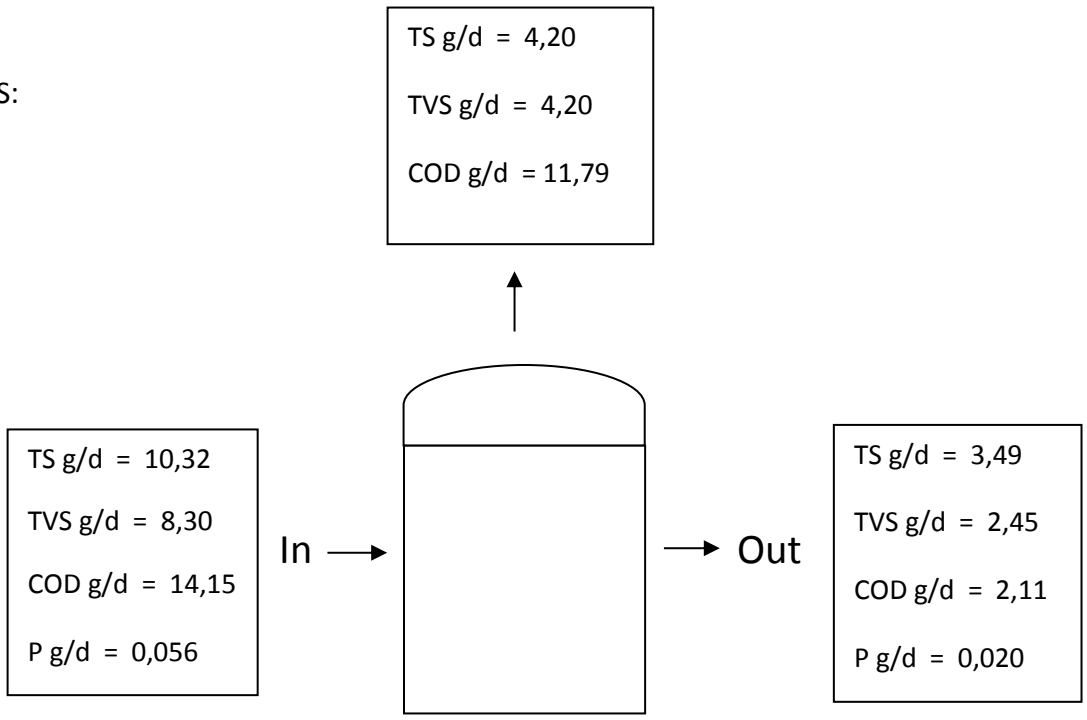
Tab.21. Valori medi di SGP ed SMP ultime tre settimane del test

		MEDIA	MIN	MAX	DevSt
SGP	m^3/KgTVS	0,497	0,415	0,552	0,042
SMP	m^3CH_4/KgTVS	0,350	0,290	0,386	0,028

Bilanci di massa:

I bilanci di massa sono stati calcolati considerando i valori medi di parametri quali TS, TVS, COD, P ed N. Le valutazioni sono state fatte su un valore medio di gas prodotto nelle ultime quattro settimane di test (4,127L). Gli ingressi (IN) sono stati calcolati come il contributo di ogni substrato, mentre le uscite (OUT), sulla base del volume totale rimosso, considerando solo le ultime quattro settimane, come nel caso del biogas prodotto.

TS:



Per i TS, una percentuale abbastanza elevata rimane all'interno del reattore, pari al 25,38% che corrispondono a 2,62g di TS. Questo può essere spiegato dalla grande quantità di sostanza inerte contenuta nel Lolium e dalle difficoltà incontrate con una miscelazione solo di tipo verticale.

Tab.22. contenuti di TS nei singoli substrati in ingresso nel reattore

	IN reattore sperimentale (g)	Substrati sul totale (g)	g TS
Lolium Perenne	113	28	5,02
Feccia	113	40	1,50
Liquame	113	45	3,80

Nel caso dei solidi volatili totali (TVS) la situazione è invece leggermente differente, la percentuale che ne rimane nel reattore è inferiore al 20%, e questo può essere spiegato perché a differenza della frazione inerte, questa è la componente che viene convertita in

biogas. Questa situazione potrebbe confermare l'ipotesi di una così alta ritenzione di solidi totali, la frazione inerte è abbastanza consistente.

Tab.23. contenuti di TVS nei singoli substrati in ingresso nel reattore

	IN reattore sperimentale (g)	Substrati sul totale (g)	g TVS
Lolium Perenne	113	28	4,35
Feccia	113	40	1,01
Liquame	113	45	2,93

La percentuale di rimozione dei TS è pari al 41%, mentre quella dei TVS al 51%.

Considerando il fattore di conversione COD-CH4: 0,35 sono stati calcolati i g di COD degradati nella produzione del quantitativo di gas considerato. In questo caso l'errore è pari al 4,2%. L'efficienza di rimozione è pari all'81%, e tenendo conto che il 70% del gas è metano, di questa percentuale di COD convertito, il 57% viene convertito in CH_4.

Tab.24. Riassunto dei bilanci di massa

	IN	OUT	Δ	Errore	Efficienza Rimozione
	g/d	*g/d*	*g/d*	*%*	*%*
TS	10,32	7,69	2,63	25	41
TVS	8,30	6,65	1,65	19	52
COD	14,15	13,9	0,25	4,2	81
P	0,056	0,020	0,036	63	36

5.3 Valutazione delle emissioni di *Lolium Perenne*

La misurazione delle emissioni del CO_2 è stata fatta settimanalmente a partire dalla prima settimana di maggio 2014 fino a fine agosto 2014.

Le misurazioni, come già detto sono state fatte con camera statica, nella parcella di terreno del campo sperimentale dell'Università di Padova dove era stato piantato *Lolium Perenne*.

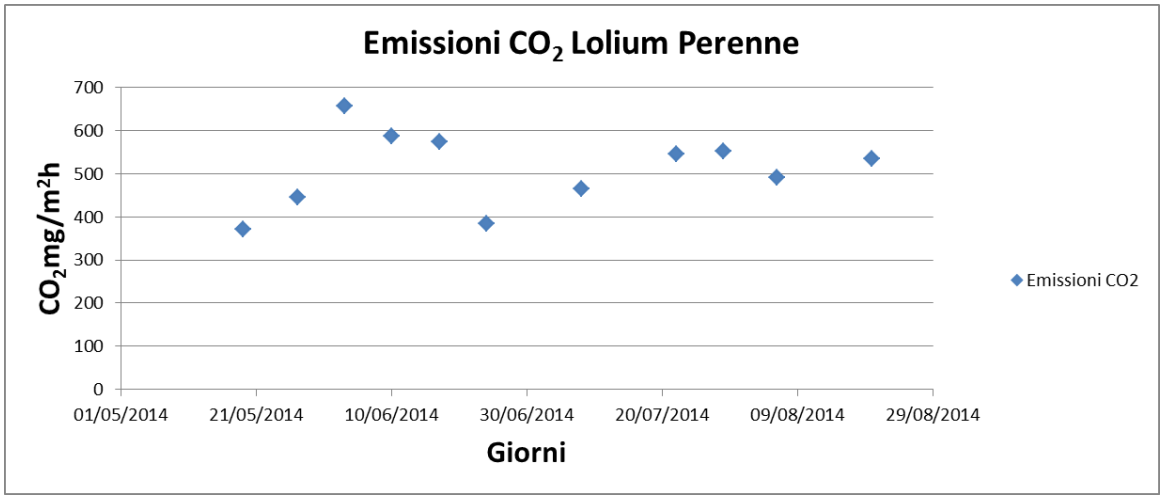


Fig.33. Andamento delle emissioni di CO_2 dal terreno coltivato a Lolium Perenne

L'iniziale instabilità, rilevabile dal grafico, potrebbe essere legata alla stagione primaverile, periodo di piogge, e quindi di condizioni di bassa pressione al suolo che producono un incremento delle emissioni di biossido di carbonio, e allo spandimento del digestato (lo stesso utilizzato poi nella sperimentazione) con scopo di prove di fertilizzazione del terreno.

La situazione tende a stabilizzarsi attorno ai 550 $mgCO_2/m^2h$ nel seguente periodo estivo. Questo a seguito sia della crescita della biomassa delle piante che utilizzano il carbonio e il digestato presente, sia per le condizioni ambientali specifiche della stagione.

Una coltivazione normalmente utilizzata per la produzione di biogas è il mais. Per la produzione di biogas viene insilato ed utilizzato nel digestore. Nonostante il mais presenti flussi al suolo di CO_2 pari a circa $400mgCO_2/m^2h$ (Università degli studi di Padova, Facoltà di Agraria), è un prodotto che viene normalmente utilizzato per l'alimentazione umana. Un risultato di compromesso potrebbe essere quello di utilizzare il *Lolium Perenne* per la produzione di biogas, anche se crea maggiori emissioni; si affronterebbe le problematiche etico ed allo stesso tempo si potrebbero ricevere incentivi previsti dalla Normativa. Dovrebbe comunque venir approfondito l'argomento in termini di produzione di biomassa annua.

5.4 Studio di fattibilità (piena scala)

Sulla base di questo lavoro di tesi potrebbe essere fatta una valutazione sulla sua applicabilità in contesto di piena scala, riferendosi ad un piccolo impianto.

Considerata la produzione media specifica di biogas (SGP) derivante dall'attività condotta sui tre substrati, si può ipotizzare la creazione di un impianto che abbia una potenza erogata di

50KW. Per impianti di questa potenza che producono energia a partire da biogas non è necessaria l'iscrizione al "Registro". La potenza indica i kW elettrici prodotti.

Conoscendo il potere calorifico del biogas (5500Kcal/Nm^3) e il fattore di conversione per i kWh (0,001163) è possibile definire la quantità di gas (m^3) necessaria per sostenere questo tipo di impianto. La quantità di gas necessaria è pari a 22,33 Nm^3h.

Sulla base dell'SGP medio calcolato dalla sperimentazione (0,497m^3/KgTVS), è possibile definire i g di TVS che sono necessari nell'alimentazione di un impianto di questo tipo prima all'ora (50.698 gTVS) e quindi al giorno 1.216.753 g TVS.

I tre substrati contribuiscono ognuno con una certa percentuale di TVS, e riferendosi alle proporzioni utilizzate in lab-scale, si può calcolare:

Tab. 25 Contributo % substrati

Substrato	% contributo TVS
Lolium Perenne	52
Feccia vinicola	12
Liquame	35

Grazie a queste percentuali è quindi possibile definire i gTVS giornalieri che devono essere introdotti nel reattore dell'impianto per ogni substrato.

Tab. 26 Grammi di TVS al giorno

Substrato	gTVS al giorno
Lolium Perenne	638465
Feccia vinicola	148241
Liquame	430046

Riferendosi quindi alle analisi di caratterizzazione svolte sui substrati, in particola al contenuto di solidi volatili nel tal quale (gTVS/kgTQ) (vedi tab. 7, 6, 5) si possono definire i kg di ogni substrato che devono essere introdotti giornalmente nell'impianto.

Tab. 27 contenuti in TVS e Kg di substrato in ingresso nel reattore in piena scala al giorno

	IN reattore piena scala (Kg)	Substrati sul totale (Kg)	Kg TVS
Lolium Perenne	13.808	3869	638
Feccia	13.808	3706	148
Liquame	13.808	6232	430

Secondo le considerazioni appena fatte, sarebbe necessario un ingresso totale di circa 13,8t di miscela al giorno costituita dalle tre singole matrici nelle quantità definite. Consideranti una densità della miscela pari a 1, ed un HRT di 40 giorni, sarebbe necessario un reattore da 552m^3.

Nei casi in cui non venga utilizzata una sola tipologia di substrati (o solo prodotti biologici, o solo sottoprodotti biologici), l'individuazione della tariffa di incentivazione viene effettuata attribuendo alla produzione intera la tariffa incentivante più bassa, di minor valore fra quelle individuabili nelle diverse tipologie autorizzate.

Nel nostro caso il *Lolium Perenne* è ascrivibile alla categoria di prodotto vegetale, mentre il liquame, la feccia vinicola e il digestato stesso, rientrano nella categoria sottoprodotti biologici.

L' energia prodotta da un impianto è sempre definita in termini di energia elettrica che, nel caso di un impianto a biogas, corrisponde al 35% dell'energia erogata. La rimanente percentuale è costituita al 50% di energia termica e da un 15% circa che viene persa.

Considerando il volume di 22,33 Nm3h di biogas in uscita dal reattore, attraverso il potere calorifico ed il fattore di conversione a kWh, è possibile definire il totale dei kWh che vengono prodotti dall'impianto: 142,642 kWh. Di questi appunto il 35% sono i kWh elettrici che risultano pari a 50. L'energia termica invece è di 71 kWh mentre la perdita è pari a 21 kWh.

Valutando il totale dell'energia prodotta e considerando che un impianto possa lavorare per 8600h in un anno, si ottiene una produzione annua pari a 1226 MWh/y. L'energia necessaria al riscaldamento del digestore, e al funzionamento dell'impianto è pari all'8% del totale dell'energia elettrica prodotta. Ne risulta quindi che vengono prodotti 429MWh/y di energia elettrica da cui è necessario togliere la frazione per l'autosostentamento (34MWh/y).

Tenendo conto delle considerazioni fatte finora, risultano venir prodotti 395MWh/y di energia elettrica.

Vista la tariffa base di 173 €/MWh si ottengono 68335 €/anno.

Tab. 28 Classe di potenza ed incentivi 2015

	Anno	Classe di potenza (kw)	Tariffa basa (€/MWh)
Prodotto biologico	2015	$1 < P \leq 300$	173

L'installazione di un impianto di produzione di energia elettrica a biogas comporta dei costi di investimento iniziali (CAPEX-Capital Expenditures) e un certo tempo di costruzione. La seguente tabella riporta l'insieme dei costi di investimento e di esercizio.

Tab. 29 Esercizio impianto 50kW

Taglia	50kW
Utilizzo	Piccola azienda
Costi di investimento	7000-8000 €/kW
Durata media vita impianto	20 anni
Tempi di costruzione	4 mesi
Ore di funzionamento equivalenti	7500-8600 ore/anno
Costo esercizio e manutenzione	400-500 €/kWh

6. Conclusioni

Con questo lavoro di tesi è stato possibile valutare, in termini di rese di biogas e di biometano, le prestazioni derivanti da un processo di co-digestione anaerobica di liquame bovino, feccia vinicola e *Lolium Perenne*.

- Le prove in discontinuo (BMP) hanno fornito i valori di produzione specifica di biogas e di biometano dei substrati utilizzati durante la prova in continuo, consentendo una valutazione preventiva delle potenzialità del processo di co-digestione. Tra le matrici presenta un più alto valore di SGP e di SMP il *Lolium Perenne,* rispettivamente 0,479m^3/KgTVS e 243m3CH_4/KgTVS 50% rispetto alla feccia vinicola che presenta un SGP di 0,396 m^3/KgTVS ed un SMP di 0,208 m^3CH_4/KgTVS e al liquame SGP 0,263 m^3/KgTVS e SMP 0,155 m^3CH_4/KgTVS. Al contrario, le percentuali di metano presenti nel gas sono maggiori, seppur di poco, nel liquame: 57%CH4 contro il 53% della feccia vinicola e il 50% del *Lolium Perenne*.

- Nel test effettuato in lab-scale (CSTR), sono state seguite due fasi di carico: una costituita da liquame bovino e feccia vinicola con un OLR di 2,28 KgCOD/m^3 con un HRT di 39,8giorni ed una costituita da liquame bovino, feccia vinicola e *Lolium Perenne* con un OLR di 3,3 KgCOD/m^3 ed un HRT di 39,8giorni. In entrambi i casi i risultati in termini di SGP e di SMP sono stati buoni, si suggerisce comunque di preferire la seconda fase in quanto da un lato il Lolium consente un raggiungimento più rapido di una buona produzione di metano, attorno al 15°giorno, rispetto al 23°

della prima fase, e dall'altro perché permette lo smaltimento della biomassa vegetale.

- Osservando i bilanci di massa risulta che l'efficienza di rimozione del carbonio è molto elevata, 81%, in questo processo di co-digestione in condizioni mesofile. Anche la rimozione di solidi volatili è abbastanza buona, 51%, mentre quella di solidi totali è piuttosto bassa, 41%. Questo potrebbe essere dovuto alla natura stessa del *Lolium Perenne* che probabilmente richiede un sistema di miscelazione più complesso di una semplice rotazione con pale attorno ad un asse verticale. Per quanto fosse stato sminuzzato, creava strutture filamentose che rimanevano attorcigliate alle pale. Era necessario rimuovere giornalmente i filamenti creatisi attorno alle pale. Per ovviare a questo problema sarebbe forse più adeguata una miscelazione combinata, sia lungo l'asse verticale che lungo l'asse orizzontale.

- Considerando le emissioni di CO_2 connesse alla coltivazione di Lolium Perenne, fertilizzato con digestato, misurate nel campo sperimentale, ($550 mgCO_2/m^2h$) si nota che sono superiori rispetto alle emissioni derivanti da coltivazione di mais ($420 mgCO_2/m^2h$). Nonostante ciò non dovrebbe essere scartata la possibilità di utilizzare il *Lolium Perenne* per la produzione di biogas al posto del mais, essendo quest'ultimo presente nella dieta alimentare umana e potendo così risolvere in maniera proficua il problema dello smaltimento del *Lolium Perenne*.

- Una preliminare analisi di fattibilità mostra come grazie a questo tipo di miscela per la co-digestione anaerobica, sia possibile ottenere 349MWh/y in un impianto da 50kW, utilizzando un totale di 13,8t di substrati. Sulla base di queste informazioni è possibile valutare l'effettiva fattibilità di un impianto in piena scala e prevedere i servizi e l'area di copertura che l'impianto potrebbe fornire, e le spese che si dovrebbero affrontare con i relativi incentivi.

7.Bibliografia

APAT, Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, Digestione anaerobica della frazione organica dei rifiuti solidi, Manuali e linee guida 13/2005

Andreottola G., Foladori P., Nardelli P., Denicolo A., 2005. Treatment of winery wastewater in a full-scale fixed bed biofilm reactor. Water Science and Technology. Vol 51, N. 1, pp 71–79.

Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J. L., Guwy A. J., S. Kalyuzhnyi, P. Jenicek, Van Lier J. B., 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. Water Science & Technology – WST. 59.5, 927-934.

Angelidaki et al. 1998

Alvarez R, Alconada M, Lavado R. (1999) *Soil Science* 30 1861-1866.

Appels L., Baeyens J., Degreve J., Dewil R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. Progress in Energy and Combustion Science 34(6), 755-781.

Bolzonella D., Rosso D., 2009. Winery wastewaters characterisation and biological treatment options. V IWA Specialised Conference on Winery Wastewater Treatment, Trento and Verona, 2009.

Breda Valentina, "Ottimizzazione del processo di co-digestione anaerobica di reflui vinicoli in miscela con fanghi secondari", Tesi di laurea magistrale, Ca' Foscari, 2012/2013

Casals P, Romanya J, Cortina J, Bottner P, Couteaux M, Vallejo V. (2000) *Biogeochemistry* 48 261-281.

CE 479/2008

CE 555/2008

CE num. 1493/1999

Cecchi, Cavinato, " Anaerobic digestion of bio-waste: a territorial and environmental friendly process". Athens 2014

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

P. Deiana, C. Bassano, M. Subrizi, "Attività di supporto al monitoraggio della CO2 nell'area del Sulcis", Report RdS/2013/223

D.Lgs. 4/2008

D.Lgs 75/2010

D. Lgs 152/2006, (e articolo 183)

D. Lgs 205/20120

D. Lgs 290/2000

D.M. 05/12/3013

D. M. del 04/08/2010, n. 7407

D. M. 27/11/2008, n. 5396

Decreto Ministeriale 07/04/06

D. M. 06/07/2012

Dinuccio E., Menardo S., Gioelli F., Balsari P., 2009. Valutazione della potenzialità produttiva, in termini di biogas, di alcune biomasse di origine agroindustriale. IX Convegno Nazionale dell'Associazione Italiana di Ingegneria Agraria. Memoria n. 10-7.

Dinuccio E., Balsari P., Gioelli F., Menardo S., 2010, Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses, Bioresource Technology 101, 3780–3783.

Doran J.W, (1980) *Soil Science* 44 765-771.

ENAMA, Ente nazionale per la meccanizzazione agricola, Progetto biomasse, parte 1 biomasse ed energia, capitolo 4, quadro normativo

Eastman e Ferguson 1981

Egginton G.M & Smith K.A (1986) *Soil Science* 37 59-67.

Fabbri Claudio, Labartino Nicola, Piccinini Sergio, Rossi Lorella,"Rese di co-digestione anaerobica di sottoprodotti di origine animale in reattori pilota a ciclo continuo", Mariangela Soldano, m.soldano@crpa.it,– C.R.P.A. S.p.A. – (Centro Ricerche Produzioni Animali), Reggio Emilia

Fiorotto Federico, “Co-digestione anaerobica di fanghi secondari e reflui vinicoli: ottimizzazione di processo”, Tesi di laurea magistrale, Scienze ambientali, Ca’ Foscari, 2011/2012

(Hilton & Oleszkiewicz, 1988).
Legge 82/2006

Lo K.V., Liao P. H., 1986. Methane production from fermentation of winery waste. Biomass 9, 19-27.

Lorenzi Andrea, “Adattabilità ambientale e resistenza al calpestamento di alcune cultivar di Lolium Perenne”, Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, 2012/2013

Katznelson H & Stevenson I.L. (1956) *Can. J. Microbiol* **2** 611-622.

Kessavalou A, Mosier A.R, Doran J.W, Drijber R.A, Lyon D.J, Heinemeyer O. (1998) *Environ. Qual.* **27** 1094-1104.

Madigan, Martinko, (2007)“Brock Biologia dei microrganismi”, Vol. 2A “Microbiologia ambientale e industriale”, Casa Editrice Ambrosiana

Malina J. F. Jr., Pohland F. G., 1992. Water Quality Management Library – Volume 7 / Design of Anaerobic Processes for the Treatment of Industrial and Municipal Wastes. Technomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.

Maniero Giovanni, “Tecniche di monitoraggio dell’ossidazione della sostanza organica nei terreni torbosi del basso Veneziano”, Tesi di Laurea, Scienze e tecnologie per l’ambiente e il territorio, Università degli studi di Padova, 2011/2012

Masterton, Hurley (2007)“Chimica, principi e reazioni”, Piccin Nuova Libreria, Padova

Moore T.R & Dalva M.J (1993) *Soil Science* 44 651-664.

Rao D.L, Pathak H. (1996) *Arid Soil Res. Rehabil.* 10 311-319.

Rastogi M, Shalini S, Pathak H. (2002) Emission of carbon dioxide from soil. *Current Science* 82-5 510-516.

Ross (2004) “Probabilità e statistica per l’ingegneria e le scienze”, Apogeo, Milano

Rossi Lorella, “Il digestato: aspetti agronomici, ambientali e igienico-sanitari”, Centro Ricerche Produzioni Animali-CRPA SpA, 1-2 ottobre 2013, Bologna.

Rossi Lorella,“Il digestato, caratteristiche e norme per l'uso agronomico”, Centro Ricerche Produzioni Animali, Reggio Emilia, Giornata dimostrativa “La fertirrigazione con il digestato”,Azienda Sperimentale Tadini, Gariga di Podenzano (PC), 27 luglio 2010

Rochette P. (2011) Towards a standard non-steady-state chamber methodology for measuring soil N2O emissions. *Animal Feed Science and Technology* 166-167 141-146.

Sanders et al. 1999

Snidero Romina, "Criteri metodologici per l'esecuzione di una lca in allevamenti di vacche da latte. Risultati ottenuti dall'implementazione del metodo presso un allevamento". Tesi di laurea, Scienze e tecnologie animali, Università degli studi di Padova, 2007/2008.

Stafford et al, 1980

Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D., 2003. Metcalf & Eddy. Wastewater Engineering, treatment and reuse, fourth edition. McGraw-Hill Book Co. (USA).

Vavilin V. A., Rytov S. V., Lokshina L. Y., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. Bioresource Technology 56, 229-237.

"Incentivazione della produzione di energia elettrica da impianti a fonti rinnovabili diversi dai fotovoltaici, Procedure applicative del d.m. 6 luglio 2012 contenenti i regolamenti operativi per le procedure d'asta e per le procedure di iscrizione ai registri, GSE, Gestore per i servizi energetici", Aggiornamento al 13 gennaio 2014

"Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition", Task Group Meeting 9 to 10 October 2006, in Prague

Ragaglini et al.2014 "Suitability of giant reed for anaerobic digestion"

Raposo et al., 2011

Riaño B., Molinuevo B., García-González M.C., 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. Bioresource Technology 102, 4131–4136.

(Report RSE/2009/182, ENEA)

Russel E.W, (1973) Soil Conditions and plant growth *Longmans London 10th edn*. 403-405.

Schlesinger W & Jeffrey A. (2000) Soil respiration and the global carbon cycle. *Biochemistry* 48 7-20.

Van Velsen (1979)

VISMARA, CremonaBIOGAS, 2011 meeting

8. Sitografia

http://www.staengineering.it/argomenti/biogas/Digestato.htm

http://www.intersezioni.eu/?objselected=242&scheda=view_articolo (schema produzione vino)

http://www.bts-biogas.com/it/azienda/cosa-e-il-biogas.html#p.componenti-del-biogas.componenti-del-biogas

http://www.crpa.it/media/documents/crpa_www/Settori/Ambiente/Download/Archivio-2008/38035sup.pdf

http://orizzontenergia.it/testi.php?id_testi=24

http://www.iesbiogas.it/it/intervista-antonio-sartor/321

http://www.industriaenergia.it/wp-content/uploads/2013/09/Marco-Pezzaglia-CIB.pdf