



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale in biotecnologie per
l'ambiente e lo sviluppo sostenibile

Tesi di Laurea

Produzione di acidi organici da rifiuti urbani
pretrattati e approccio integrato per il recupero
energetico

Relatore
Prof. Francesco Valentino
Correlatore
Dott. Marco Gottardo

Laureando
Alessio Dell'Olivo Matricola 888273

Anno Accademico
2024 / 2025

Abstract

Il lavoro si articola sul monitoraggio dello stato stazionario su processi di fermentazione anaerobica mesofila applicati a substrati organici di origine urbana, nello specifico della frazione liquida risultante dal trattamento di FORSU in una screw-press. In particolare, viene valutata la produzione di acidi organici a media e corta catena in un reattore CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) in scala di laboratorio (5.0 L) a partire da "food waste", sottoposto a pretrattamento termico-alcalino per accelerare il processo di idrolisi dei substrati ed aumentare così la resa della produzione dei composti d'interesse durante il successivo processo fermentativo. Si indaga la veridicità di tale ipotesi e si valuta la stabilità del processo sia in termini di output totale di acidi organici C2-C7, che la stabilità delle quantità relative di ogni specie chimica tra quelle indagate.

Il residuo solido fermentato viene sottoposto a test di biometanazione (BMP) in condizione mesofila, a 37 °C, utilizzando un inoculo proveniente da un digestore anaerobico già avviato. Si verifica la produzione specifica di biogas per il campione anche con l'aggiunta di 3 g/L e 6 g/L di biochar, poiché la letteratura suggerisce che il suo utilizzo possa avere un effetto positivo sul parametro indagato.

La selezione delle condizioni aventi i migliori output per le due rispettive indagini consente di impostare un bilancio di massa ed energetico di un ipotetico impianto con la potenzialità di 500000 abitanti equivalenti. L'impianto prevede quindi la separazione della materia prima, il pretrattamento termico ed alcalino, la fermentazione anaerobica, la prima separazione tra prodotto in fase liquida e il residuo solido successivamente sottoposto a digestione anaerobica per il recupero energetico del biogas tramite un impianto di cogenerazione. Questi risultati sono utilizzati per una verifica preliminare della fattibilità del modello produttivo e di trattamento proposto.

Sommario

ABSTRACT	1
1 INTRODUZIONE.....	1
1.1 ECONOMIA CIRCOLARE.....	1
1.2 FRAZIONE ORGANICA RIFIUTO SOLIDO URBANO	2
1.3 BIOMETANO	3
1.4 ACIDI ORGANICI	5
1.5 COLTURE MICROBICHE MISTE	9
1.6 CSTR E I PARAMETRI OPERATIVI.....	9
1.6.1 <i>Temperatura</i>	10
1.6.2 <i>pH</i>	10
1.6.3 <i>SRT e HRT</i>	11
1.6.4 <i>OLR</i>	11
2 MATERIALI E METODI	13
2.1 SUBSTRATI.....	13
2.1.1 <i>FORSU</i>	13
2.1.2 <i>Alimento per la digestione anaerobica</i>	14
2.2 PRODUZIONE DI ACIDI ORGANICI IN CSTR	15
2.3 PROVE BMP	16
2.4 BILANCIO DI MATERIA ED ENERGIA DI UN IPOTETICO IMPIANTO	17
2.5 METODI ANALITICI.....	19
2.5.1 <i>Solidi totali volatili e solidi totali</i>	19
2.5.2 <i>pH</i>	19
2.5.3 <i>COD su campione secco mediante mineralizzatore a microonde</i>	19
2.5.4 <i>COD solubile</i>	19
2.5.5 <i>Azoto ammoniacale</i>	20
2.5.6 <i>Azoto totale TKN</i>	20
2.5.7 <i>Determinazione degli acidi organici mediante GC</i>	21

3 SCOPO DELLA TESI.....	22
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	23
4.1 FERMENTAZIONE ANAEROBICA.....	23
4.1.1 <i>Caratterizzazione alimento</i>	23
4.1.2 <i>Produzione di acidi organici</i>	25
4.2 POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE	32
4.2.1 <i>Caratterizzazione e preparazione</i>	32
4.2.2 <i>Risultati prove BMP in condizioni mesofile</i>	34
4.3 BILANCIO E IPOTESI DI IMPIANTO.....	40
5 CONCLUSIONI	44
6 BIBLIOGRAFIA.....	47

1 INTRODUZIONE

1.1 Economia circolare

Il modello economico lineare ha dimostrato di essere insostenibile a lungo termine poiché generando un'enorme quantità di rifiuti impattano negativamente l'ambiente, motivo per cui è necessario rivoluzionare il modello produttivo applicando un modello circolare. (European Environment Agency, 2016)

L'economia circolare, infatti, si sta rivelando come un paradigma necessario per l'evoluzione e la sostenibilità dell'industria moderna. Questo approccio mira a ridefinire il concetto stesso di produzione e consumo, trasformando i tradizionali modelli produttivi ed economici in processi circolari che, riducendo gli sprechi, massimizzano l'efficienza e limitano l'impatto ambientale, rappresentando quindi un passo fondamentale verso una gestione più responsabile delle risorse, riducendo l'uso di materie prime vergini, potenzialmente portando ad un risparmio economico sulla spesa delle materie prime a fronte degli investimenti iniziali. (Sariatli, 2017) . Attraverso il riutilizzo e il riciclo si limita la dipendenza da materie prime finite contribuendo così a rispettare i limiti dell'ambiente naturale e a mitigare i rischi e costi legati alla scarsità della materia prima, questo approccio inoltre può ridurre i costi di produzione visto il ridotto costo della nuova materia prima . Un altro aspetto cruciale è la diminuzione del quantitativo dei rifiuti inviati alle discariche, ciò necessita una gestione più efficiente delle risorse, ne consegue un minore impatto ambientale e una diminuzione della pressione sui sistemi di smaltimento dei rifiuti, tuttavia l'implementazione dell'economia circolare si scontra con delle sfide notevoli: richiede un cambiamento culturale e una stretta collaborazione tra governi, aziende e consumatori. È necessario investire in ricerca e sviluppo per sviluppare tecnologie innovative e processi di produzione più sostenibili. (Camacho-Otero, Boks and Pettersen, 2018; Van Ewijk, 2018; Gardetti, 2019)

L'introduzione dell'economia circolare nell'industria, in sintesi, risulta quindi necessaria per un futuro più sostenibile, poiché offre soluzioni concrete per affrontare le sfide ambientali ed economiche attuali attraverso il riutilizzo, il riciclo e la riduzione degli sprechi. In questo contesto il presente lavoro vuole investigare il possibile utilizzo della frazione organica del rifiuto solido urbano come materia prima seconda, utilizzando lo strumento dell'*end of waste*.

1.2 Frazione Organica Rifiuto Solido Urbano

La frazione organica del rifiuto solido urbano (in seguito: FORSU) è costituita, secondo il D.Lgs. 152/2006, art. 183 comma b-ter. “da rifiuti biodegradabili di giardini e parchi, rifiuti alimentari e di cucina prodotti da nuclei domestici, ristoranti, uffici, attività all'ingrosso, mense, servizi di ristorazione e punti vendita al dettaglio e rifiuti equiparabili prodotti dagli impianti dell'industria alimentare”; Senza adeguata raccolta e trattamento, la forsu può causare gravi contaminazioni di tutti i comparti ambientali, vista la pronta biodegradabilità che porta alla produzione di una varietà di composti che possono volatilizzare o percolare (Han and Shin, 2004; He *et al.*, 2012).

Vista la quantità di forsu raccolta, calcolata 8,3 milioni di tonnellate nel 2021 in Italia (ISPRA, 2022) e la sua natura, questa rappresenta una fonte non trascurabile di risorsa organica che può essere sfruttata per scopi pur sempre ecologicamente sostenibili ma più economicamente vantaggiosi rispetto le normali destinazioni, quali ad esempio il compostaggio, al fine di produrre nel migliore dei casi ammendante agricolo. Ciò però è possibile nel caso in cui la separazione del rifiuto avvenga alla fonte, tramite raccolta differenziata la quale invece ha un maggiore contenuto di materiale organico rispetto al rifiuto misto raccolto tradizionalmente, poiché la separazione del rifiuto indifferenziato nei centri di raccolta porta ad ottenere un rifiuto dal contenuto di materiali non biodegradabili, inerti o metallici superiore rispetto alla forsu ottenuta da raccolta differenziata, (40 – 50 % TVS*TS⁻¹, a fronte di 80 – 90 % TVS*TS⁻¹, (*Citec guidelines 2004*), andando a richiedere maggiori pretrattamenti e influenzando

negativamente sulle volumetrie d'impianto e/o tempi di lavorazione e rese del processo, oltre che ad aumentare i costi di separazione finale del prodotto desiderato.

Il rifiuto organico viene solitamente pretrattato anche nel caso sia stato raccolto in modo differenziato, in primis tramite una macchina rompisacchi, per poi rimuovere parte degli inerti ed i materiali ferrosi indebitamente conferiti, al fine di aumentare la resa ed evitare il danneggiamento delle successive apparecchiature.

1.3 Biometano

La produzione di biogas per via biologica a partire da risorse organiche è un processo utilizzato per ridurre la quantità di rifiuti organici ricavandone energia termica o termica ed elettrica tramite la combustione del metano contenuto in miscela con l'anidride carbonica. (Micolucci *et al.*, 2016)

Come successivamente descritto nel paragrafo riguardo gli acidi organici, la produzione di metano rappresenta i processi finali della digestione anaerobica, tendenzialmente successiva alla produzione di VFA (*volatile fatty acids*), che ne sono dei potenziali precursori. I microorganismi responsabili della produzione di metano necessitano inoltre di tempi di residenza sostanzialmente maggiori per convertire i substrati in biogas. In letteratura sono riportate strategie utilizzando più bioreattori in serie per poter estrarre i VFA senza che vengano convertiti in CH₄ e CO₂, o per aumentare la produzione di biogas: il primo reattore serve alla produzione di acidi volatili ed il secondo viene deputato alla produzione di biogas. Necessariamente l'HRT del secondo reattore deve essere maggiore del primo e di conseguenza la volumetria necessaria aumenterà notevolmente. (Leite *et al.*, 2016; Gottardo *et al.*, 2017)

La percentuale volumetrica di metano rimane pressoché costante in molti digestori sul territorio nazionale nonostante la variazione di tipologia e quantità di alimento, con un potere calorifico inferiore tra 17.99 e 20.64 MJ/Nm³ (normal

metro cubo, a 0 C e 1 atm), circa il 55% in meno di quello del gas naturale. (Benato and Macor, 2019)

É stato ampiamente riconosciuto che l'utilizzo di biochar può aumentare l'efficienza della digestione anaerobica, mitigando l'acidificazione dovuta all'accumulo di VFA, promuovendo il trasferimento di elettroni e supportando crescita microbica selettiva. In confronto con carbone attivo granulare e altri additivi utilizzati nella AD, l'aggiunta di biochar in maniera adeguatamente progettata può ridurre l'impatto ambientale e aumentare la *cost effectiveness*. (Kumar *et al.*, 2021)

Visti i risultati ottenuti in letteratura, il presente studio ha cercato anche di verificare l'influenza del biochar sul potenziale di biometanazione, utilizzandone diverse concentrazioni al fine di identificarne quella ottimale per l'aumento del potenziale stesso.

I microorganismi metanogeni sono i più sensibili all'inibizione da ammoniacale. All'aumentare delle concentrazioni di ammoniacale nell'intervallo di 4051-5734 mg N - NH₃/L, le popolazioni acidogeniche sono poco influenzate, mentre la popolazione metanogenica può arrivare a perdere più di metà della sua attività. In letteratura esistono informazioni contrastanti sulla sensibilità dei metanogeni acetoclasti e idrogenotrofi. Alcune ricerche, basate sul confronto della produzione di metano e del tasso di crescita, hanno indicato che l'effetto inibitorio era in generale più forte per i metanogeni acetoclasti rispetto a quelli idrogenotrofi mentre altri studi hanno osservato la tendenza inversa. Tra i ceppi metanogenici comunemente isolati dai digestori di fanghi, ossia, *Methanosarcina barkeri*, *Methanobacterium thermoautotrophicum* e *Methanobacterium formicicum* e *Methanospirillum hungatei*, quest'ultimo è risultato il più sensibile all'inibizione da ammoniacale, essendo inibito a 4,2 g/L; gli altri tre ceppi testati sono risultati resistenti a livelli di ammoniacale superiori a 10 g/L (Chen, Cheng and Creamer, 2008)

Attualmente, gli impianti industriali di digestione anaerobica sono prevalentemente utilizzati per il trattamento dei rifiuti organici per la metanazione e il recupero di energia, il che tuttavia genera ricavi limitati. Sta invece imponendosi l'uso di questi rifiuti per la sintesi di prodotti a maggiore valore aggiunto quali gli acidi organici stessi. (Gomes, Rabines and Bustamante, 2016; Tharani and Ananthasubramanian, 2021)

1.4 Acidi organici

Gli acidi organici di interesse in questo studio comprendono i VFA, *volatile fatty acids*, oltre a tre acidi quali l'acido caproico, isocaproico ed eptanoico. I VFA rappresentano una classe di sostanze organiche appartenente agli acidi carbossilici ma caratterizzati da una catena carboniosa corta, non superiore ai cinque atomi di carbonio, caratteristica che li distingue per una volatilità superiore dagli acidi organici con massa molecolare maggiore. Questa famiglia include, in ordine crescente per numero di atomi di carbonio: acido formico, acido acetico, acido propionico, acido butirrico, acido valerico, acido caproico, acido eptanoico e i loro isomeri. La solubilità in acqua è causata dal gruppo carbossilico, suscettibile di deprotonazione, e cala considerevolmente all'aumentare delle dimensioni della catena carboniosa.

Si trovano naturalmente in vari ambienti, quali aria, acqua e suolo e la loro presenza è principalmente legata ai processi di decomposizione della materia organica a maggiore peso molecolare. Si ritrovano comunemente negli effluenti delle acque reflue urbane, nei fanghi di depurazione, negli scarichi industriali alimentari, nelle acque reflue degli allevamenti animali e nei rifiuti biologici.

Gli utilizzi degli acidi organici a catena corta e media sono vari e includono numerose sintesi chimiche. La loro produzione industriale avviene per lo più per via chimica (Huang *et al.*, 2002). Nell'attuale contesto industriale che pone attenzione alla sostenibilità e circolarità dei processi, gli acidi organici a catena corta e media hanno guadagnato rilevanza come precursori in numerosi processi biochimici la produzione di biogas e bio-idrogeno (Uyar *et al.*, 2009), biodiesel

(Choi, Chang and Han, 2011) e bio-plastiche (Mengmeng *et al.*, 2009; Valentino *et al.*, 2017; Moretto *et al.*, 2020). Questa rilevanza è data dalla possibilità di produrre VFA anche per via biologica a partire da substrati dal costo particolarmente vantaggioso, quale la frazione organica del rifiuto solido urbano.

La separazione e quindi recupero dei prodotti desiderati è uno degli step processuali su cui numerosi gruppi di ricerca stanno indagando, poiché rappresenta un mezzo per aumentare i ricavi economici ottenuti dalla vendita dei prodotti stessi. La separazione dei VFA e di acidi organici di peso molecolare superiore può avvenire tramite precipitazione, distillazione, adsorbimento, estrazione e l'uso di membrane. Sebbene le operazioni citate siano in alcuni casi note in ogni dettaglio, la vera sfida è rappresentata dalla scelta ottimale, che possa garantire il minor costo economico e un basso impatto ambientale. (Gottardo *et al.*, 2023). La separazione può avvenire tramite tecnologie a membrana, così da utilizzare un processo complessivamente sostenibile sia dal punto di vista economico che ambientale. (Sukphun, Sittijunda and Reungsang, 2021; Pervez *et al.*, 2022). L'implementazione di diversi e successivi processi a membrana risulta particolarmente promettente per il recupero e la valorizzazione dei VFA. Un esempio riportato in letteratura è l'uso di osmosi diretta a cui segue un processo di osmosi inversa, elettrodialisi o distillazione a membrana (Aghapour Aktij *et al.*, 2020). Si segnala la possibilità utilizzare membrane basate sulla tecnologia della nanofiltrazione utilizzando multistrati polielettrolitici progettate per la separazione di VFA usando elettrodialisi redox-mediata, che aumenta la permeabilità degli ioni e la selettività verso i VFA, permettendo di ridurre i costi energetici fino all'80% (Oh *et al.*, 2025).

I VFA sono intermedi della digestione anaerobica, un processo che comprende una serie di vie metaboliche utili alla produzione di energia in condizioni anaerobiche, questo avviene tramite la decomposizione di substrati organici come proteine, carboidrati e lipidi in molecole aventi, in linea di massima, massa molecolare via via minore. In breve, si distinguono diverse fasi metaboliche sotto riportate:

- a) Idrolisi:** è la rottura delle molecole organiche complesse in componenti più semplici come zuccheri, grassi e proteine. È lo step più rapido, e può avvenire oltre che per via biologica anche per via chimica e coadiuvata dall'azione della temperatura, eccezion fatta per i composti di lignina, cellulosa e lignocellulosa, che richiedono tempistiche più lunghe e l'intervento di enzimi, tra cui appartenenti alle classi di perossidasi e cellulasi.
- b) Fermentazione di aminoacidi e zuccheri:** coinvolge la decomposizione di aminoacidi, alcoli e zuccheri in molecole più piccole, tra cui VFA che possono essere parzialmente convertite in idrogeno ed anidride carbonica. Avviene contemporaneamente alla β -ossidazione degli acidi grassi.
- c) β -ossidazione anaerobica degli acidi grassi a catena lunga:** è il processo di ossidazione di acidi grassi più complessi in VFA, anche in questo caso si può verificare la produzione di idrogeno ed anidride carbonica.
- d) Ossidazione anaerobica dei metaboliti intermedi:** coinvolge la decomposizione ulteriore di prodotti metabolici intermedi in VFA.
- e) Metanogenesi acetoclastica:** consiste nella disproporzione dell'acido acetico in metano e anidride carbonica.
- f) Metanogenesi idrogenofila:** questo processo converte biossido di carbonio e idrogeno in metano e anidride carbonica. Nel caso in cui lo scopo del processo industriale sia la produzione di metano è un processo chiave in quanto abbassa la concentrazione di idrogeno sotto la concentrazione alla quale i batteri metanogeni subiscono inibizione da substrato.
- g) Omoacetogenesi:** consiste nella sintesi di metano a partire da anidride carbonica e idrogeno nonostante il bilancio termodinamico sfavorevole, può verificarsi più facilmente in condizioni termofile.

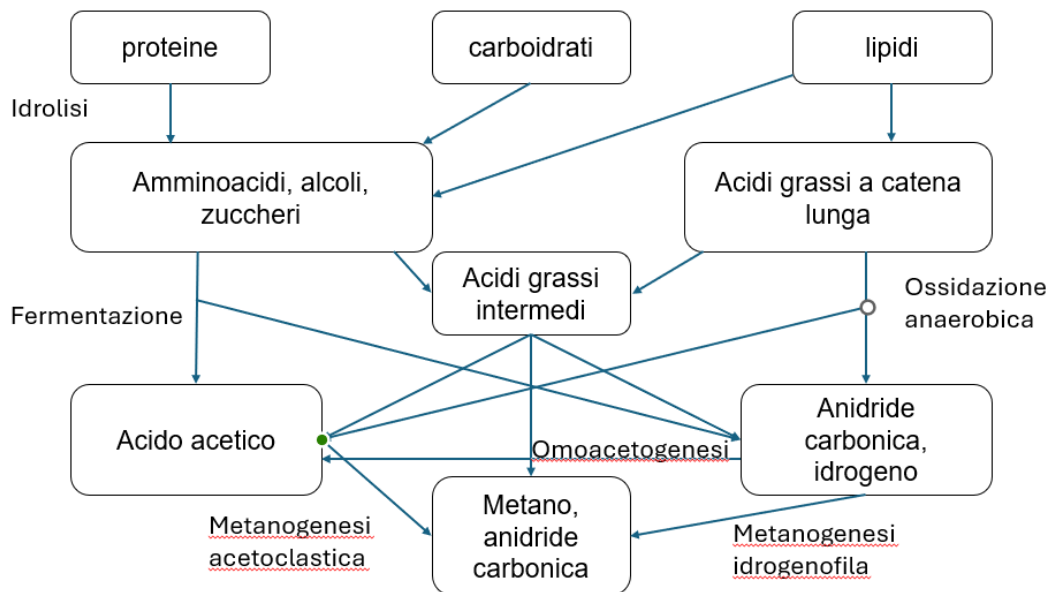


Figura 1: metabolismi che portano alla produzione di acidi organici e Biogas

Una delle maggiori criticità nella produzione di VFA è l'ottimizzazione dei parametri di processo a seconda del tipo di rifiuto e delle sue caratteristiche, al fine di ottenere la miglior resa possibile. Durante lo stoccaggio del rifiuto si può verificare una prima acidogenesi incontrollata che riduce il pH inibendo l'acidogenesi successiva e quindi abbassandone la resa. (Tharani, 2021; Gomes et al., 2016)

È inoltre necessario che la concentrazione degli acidi organici rimanga quanto più stabile possibile nel tempo, anche in rapporto tra specie e specie, così da avere un prodotto uniforme e di qualità costante. Anche ottenere un singolo VFA desiderato in concentrazione più elevata degli altri può risultare determinante nella fattibilità del processo: poiché gli acidi organici si ottengono come prodotti misti, si rende necessaria la separazione dei singoli acidi organici per applicazioni specifiche. La separazione degli acidi organici dal fermentato è un processo arduo, a causa della loro bassa concentrazione, e dai costi energetici non trascurabili. Ottimizzare le condizioni operative in modo da ottenere rese più

elevate, o addirittura ottenere un singolo VFA in concentrazione sensibilmente più elevata degli altri, può risultare nella necessità di una separazione più semplice e meno costosa. In sintesi, la progettazione di un processo adeguato alla produzione selettiva, alla separazione e al recupero dei VFA è fondamentale per garantire la fattibilità economica del processo. (Tharani and Ananthasubramanian, 2021)

1.5 Colture microbiche miste

La fermentazione acidogenica avviene grazie alla coltura microbica mista (Cohen *et al.*, 1979) già presente nella matrice FORSU utilizzata in questo studio, questo permette alla coltura di adattarsi bene alla variabilità del substrato reale ipoteticamente usato in un impianto a grande scala. L'uso di coltura microbica mista inoltre permette di non dover garantire condizioni sterili, che sarebbero invece di più complicata e costosa gestione, oltre all'eliminazione dei costi legati all'uso di inoculi di colture pure.

È tuttavia necessario un preciso controllo dei parametri operativi al fine di ottimizzare la resa del processo, poiché vengono prodotti numerosi acidi ed alcoli. (Cohen *et al.*, 1979; Sukphun, Sittijunda and Reungsang, 2021)

1.6 CSTR e i parametri operativi

Il bioreattore utilizzato è del *tipo Continuously Stirred Tank Reactor* (CSTR), un bioreattore miscelato meccanicamente che funziona in modalità continua, del volume utile di 4.5 L, senza ricircolo. Vista l'impossibilità di alimentare in continuo il reattore si è optato invece per l'estrazione di un volume di 1 L o 1,5 L di contenuto e il reintegro di altrettanto alimento, a seconda dell'HRT considerato, per 6 giorni a settimana.

La selezione di parametri operativi ottimali per la produzione di VFA quali temperatura e pH, HRT e OLR sono fondamentali in quanto selezionano le specie microbiche di cui viene favorita la crescita, escludendo o riducendo l'uso di substrato per la crescita e il mantenimento di specie che non portano ai prodotti

desiderati. (Sukphun, Sittijunda and Reungsang, 2021). Selezionando le condizioni di crescita si può inoltre favorire l'utilizzo di pathway metabolici utili alla buona riuscita del processo.

1.6.1 Temperatura

La temperatura rappresenta un fattore critico che influisce sulla produzione di VFA mediante fermentazione anaerobica. La fermentazione acida per la generazione di acidi organici può essere condotta in un ampio intervallo di temperature, comprese le condizioni psicrofile, mesofile e termofile, tuttavia un incremento adeguato della temperatura di fermentazione può portare ad un aumento significativo della produzione di VFA, vista la più elevata attività enzimatica ed una più maggior solubilizzazione dei substrati, a sua volta derivata da una maggiore velocità d'idrolisi. (Perez-Esteban *et al.*, 2024) L'operare in condizioni termofile implica intrinsecamente un maggior consumo energetico, aspetto critico nel caso della realizzazione di un impianto termicamente autonomo.

1.6.2 pH

Dopo la temperatura, uno dei parametri operativi di maggior rilievo è il pH, poiché anch'esso governa l'efficienza dello step dell'idrolisi e influisce nel processo di digestione anaerobica (Horiuchi *et al.*, 2002). Si è visto che pH alcalini portano a risultati soddisfacenti per la fase idrolitica e le prestazioni dell'acidogenesi in condizioni di pH neutro risultano le più elevate per fanghi attivi pretrattati termicamente in condizioni basiche. (Ma *et al.*, 2016). Si è anche riscontrato che fermentazioni acidogeniche condotte a pH tra 5.0 e 6.0 portano alle rese più elevate, tuttavia la stessa produzione degli acidi organici può portare all'abbassamento del pH a livelli inferiori a quelli desiderabili, abbassando quindi la resa del processo.(Gottardo *et al.*, 2017). Stando ai risultati pubblicati in letteratura risulta particolarmente vantaggioso lavorare in condizioni neutre o acide quando si lavora su substrati ricchi in carboidrati come il rifiuto umido. (Sukphun, Sittijunda and Reungsang, 2021)

In uno studio sulla produzione di acidi organici volatili a partire dal rifiuto umido, è stato dimostrato che il pH influenza l'attività di enzimi chiave, favorendo diversi pathway metabolici, mentre l'OLR (di cui si discute più in dettaglio in seguito) principalmente altera la resa senza alterare la via metabolica utilizzata. Favorire metabolismi differenti porta a diverse abbondanze relative degli acidi. Nello stesso lavoro la resa più alta è stata ottenuta controllando il pH a 6.0. (Zheng *et al.*, 2025)

1.6.3 SRT e HRT

Il tempo di ritenzione solida (SRT) e il tempo di ritenzione idraulica (HRT) indicano il tempo di permanenza media in un'apparecchiatura rispettivamente della frazione solida e del liquido. In particolare, nel caso di bioreattori l'SRT è fortemente associato alla biomassa contenuta. Nel caso in esame il flusso di materia non subisce sedimentazione e ricircolo parziale nel CSTR, ne consegue che SRT e HRT hanno la medesima durata, nel caso in cui la miscelazione nel reattore sia completa. Questi due parametri influenzano l'idrolisi dei rifiuti e la produzione di VFA durante fermentazione anaerobica (Atasoy *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2025). La selezione di HRT e SRT determina l'eventuale wash-out dei batteri a crescita più lenta; Mentre sono necessari circa 15-30 giorni di digestione anaerobica per la produzione di metano in condizioni mesofile (Mao *et al.*, 2015) un HRT più basso è vantaggioso per la produzione di VFA, perché può prevenire la crescita dei metanogeni (Sukphun, Sittijunda and Reungsang, 2021)

In uno studio che mirava a trovare il miglior HRT per la produzione di VFA in un CSTR a partire da letame pretratto termicamente si è giunti al risultato di 4 giorni con un pH di 5.5. (Kuruti *et al.*, 2017)

1.6.4 OLR

Il tasso di carico organico (OLR, *organic loading rate*) indica la massa di substrato organico introdotto per unità di volume del reattore in un determinato tempo, fissato un tempo di residenza idraulico, l'OLR dipende dal HRT e dal contenuto di materiale organico nel flusso in ingresso. Imporre un OLR implica anche

determinare, a parità di tempo di residenza, le cinetiche di degradazione e assimilazione dei nutrienti con conseguente produzione di VFA; I valori raccomandati per la digestione anaerobica vanno da 2 a 7 $\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, usare valori più alti può aiutare a ridurre la produzione di metano a favore di un accumulo di acidi volatili (Ramos-Suarez, Zhang and Outram, 2021) e al netto di una gestione controllata del processo, la resa o la produzione di VFA aumenta con l'aumentare dell'OLR per la grande maggioranza dei substrati organici (Min *et al.*, 2005) entro certi limiti. Si è infatti visto che aumentando l'OLR sopra 8.0 $\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ la produzione di VFA decresce, questo avviene anche con HRT superiori a 8-10 giorni (Hong and Haiyun, 2010). Tuttavia, altri studi dimostrano come OLR prossimi a 15 o 20 $\text{gVSS}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ possono essere caratterizzati da una produzione stabile di VFA se opportunamente controllati in termini di fluttuazioni di pH: generalmente tali processi sono caratterizzati da HRT non superiori a 5 d, in funzione dell'elevata biodegradabilità dei substrati di partenza (biowaste di origine urbana) (Valentino *et al.*, 2018; Zheng *et al.*, 2025).

Incrementi ulteriori di OLR potrebbero essere rischiosi e portare al collasso del processo stesso a causa di una non controllabile decrescita del pH, concomitante all'incremento ad elevate concentrazioni di acidi organici, non tuttavia mantenute a causa della forte inibizione che solitamente si verifica per valori di $\text{pH} < 4.0$. Molti microorganismi responsabili dei processi fermentativi (es. famiglia *Clostridiaceae*, appartenente al phylum *Firmicutes*) possono essere infatti fortemente inibiti da valori di pH fortemente acidi.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Substrati

2.1.1 FORSU

La Frazione Organica del Rifiuto Solido Urbano viene conferita all'impianto di codigestione anaerobica da Contarina S.p.A., responsabile della raccolta differenziata dei rifiuti urbani nella provincia di Treviso. Grazie a questo processo di raccolta differenziata alla fonte, la FORSU fornisce una frazione organica di elevata qualità, ottimale per le operazioni di co-digestione anaerobica. Il pretrattamento meccanico di triturazione, rimozione inerti e omogenizzazione veniva effettuato dalla municipalizzata locale (Contarina S.P.A.), che ne conferiva la frazione liquida (spremuta o pressata di FORSU) tramite autocisterne all'impianto di depurazione acque municipali (WWTP) di Treviso, gestito da Alto Trevigiano Servizi S.P.A. Qui, è impiegata in un processo di co-digestione anaerobica con l'obiettivo di produrre biogas destinato a un impianto CHP per l'autoapprovvigionamento elettrico ed energetico dell'impianto stesso. Questo stesso substrato è utilizzato nelle prove di fermentazione oggetto del presente studio. Si caratterizza il substrato per contenuto di solidi totali, di solidi totali volatili, COD totale e solubile, azoto totale Kjeldahl, azoto ammoniacale, contenuto di VFA, pH, fosforo totale e ione ortofosfato.

2.1.1.1 Pretrattamento della FORSU

La struttura complessa e la composizione dei substrati sono fattori limitanti nella produzione di VFA che necessita di un trattamento appropriato per la disgregazione e la solubilizzazione delle strutture complesse (Fdez.-Güelfo *et al.*, 2011), quindi è stato effettuato il pretrattamento del substrato tramite idrolisi basica per aggiunta di idrossido di sodio fino al raggiungimento di pH 9 e mantenimento a temperatura inferiore a quella di ebollizione per tutta la notte. Si vuole verificare che l'idrolizzazione parziale delle specie molecolari di più lenta

biodegradabilità porti ad un aumento della velocità di utilizzo del substrato e sperabilmente a ottenere rese in VFA soluti più alte durante il processo di fermentazione.

2.1.2 Alimento per la digestione anaerobica

Il flusso in uscita dal fermentatore è costituito da una frazione liquida, contenente gli acidi organici soluti, e i prodotti d'interesse del processo, e una frazione solida che dopo opportuna separazione tramite centrifuga, può essere utilizzata come substrato per le successive fasi metaboliche precedentemente illustrate. I vantaggi di questo secondo stadio sono la riduzione della massa solida da smaltire e la generazione di biogas. Se la massa di biogas generato è sufficientemente elevato e il contenuto di metano non irrisorio, questo può essere sfruttato per la combustione in caldaia per la generazione di calore, utile sia per la conduzione del CSTR di fermentazione sia per quella del digestore. Se l'energia ricavata dalla combustione del metano eccede la richiesta termica dell'impianto, si può prendere in considerazione l'utilizzo di un CHP, il cui output comprende calore ed energia elettrica.

2.2 Produzione di acidi organici in CSTR

La produzione dei VFA per via biologica in coltura mista a partire dal substrato pretrattato avveniva in un CSTR da laboratorio, dal volume operativo di 4,5 L, mantenuto in condizioni mesofile a seguito del posizionamento in una stufa dedicata, a 37 °C. L'impossibilità di alimentarlo in continuo impone la sostituzione quotidiana di un volume di contenuto con un pari volume di alimento 6 giorni a settimana. I primi 34 giorni di sperimentazione, comprendenti il periodo di avviamento del reattore, sono condotti con HRT di 4.5 giorni e OLR di 6,66 kgCODsol/(m³ d). Durante i 23 giorni successivi il tempo di ritenzione idraulica è stato ridotto a 3 giorni; come conseguenza di tale modifica l'OLR applicato era superiore al precedente e pari a 9,99 kgCODsol/(m³ d).



Figura 2: CSTR utilizzato, posizionato in stufa.

2.3 Prove BMP

Il potenziale di biometanazione del prodotto secondario solido del processo di fermentazione anaerobica viene determinato seguendo le linee guida di (Angelidaki *et al.*, 2009) e si indaga l'effetto dell'aggiunta di biochar sulla produzione di metano, poiché potrebbe portare ad un aumento significativo del risultato (Kumar *et al.*, 2021). In ogni prova si valuta il potenziale di metanazione del campione tal quale (condizione A), con l'aggiunta di biochar per 3 g/L (condizione B) e 6 g/L (condizione C), oltre ad un bianco di controllo contenente solo digestato, tutte mantenendo la temperatura a 37°C tramite bagno termostatico. Ogni condizione viene riprodotta due volte.

Un inoculo prelevato dal digestore anaerobico mesofilo di Contarina a Treviso viene posto in condizioni di abbattere la sostanza organica ancora presente ed essere quindi in condizioni endogene, mantenendo l'inoculo per due giorni in stufa a 37°C per le prove di metanazione.

Ogni bottiglia da 250mL viene preparata con un volume totale di 215 mL per permettere un aumento non eccessivo della pressione nello spazio di testa, si mantiene un rapporto di 0,3 gVS di alimento per ogni grammo di solidi volatili contenuti nell'inoculo.

Le prove vengono condotte fino al raggiungimento di un simil-plateau della produzione totale di gas, misurando quotidianamente il volume di gas prodotto. L'elaborazione dati prevede la media dei 2 risultati ottenuti per ogni condizione.

Si riporta la produzione specifica di gas in Nm³/kgVS. Questa è data da:

Equazione 1

$$SGP = \frac{b_0 \text{ (Nm}^3\text{)}}{VS \text{ feed (Kg)}}$$

L'idrolisi del substrato risulta limitante per il processo di conversione anaerobica. È possibile utilizzare i dati dei primi giorni della sperimentazione per determinare la costante d'idrolisi per una cinetica di idrolisi del primo ordine. Kh è data

dall'opposto del coefficiente angolare della retta di regressione lineare, dove la variabile indipendente è data dal tempo e quella dipendente è data da:

Equazione 2

$$\ln \frac{(b_0 - b)}{b_0}$$

b_0 : produzione cumulativa di biogas al termine del periodo di sperimentazione

b : produzione cumulativa di biogas al giorno dato

(Angelidaki *et al.*, 2009)

Essendo nota la costante d'idrolisi e l'SGP è possibile prevedere la variazione dell'SGP in funzione dell'HRT del digestore.

Equazione 3

$$SGP_{(HRT)} = SGP * \frac{kh * HRT}{1 + kh * HRT}$$

2.4 Bilancio di materia ed energia di un ipotetico impianto

I risultati ottenuti vengono utilizzati per elaborare un bilancio di materia ed energia su un ipotetico impianto per la produzione di VFA a partire dalla frazione liquida di FORSU raccolta tramite differenziata porta a porta, la cui potenzialità è di 500000 abitanti equivalenti. Si prevede che il flusso in uscita dal fermentatore subisca separazione solido-liquido, la frazione liquida ricca in VFA costituisce il prodotto d'interesse, la frazione solida viene invece inviata a un digestore anaerobico per la produzione di biogas. Si ipotizza una produzione di biogas dal fermentatore con SGP di 0,14 m³/kg-VS sulla base di precedenti sperimentazioni. Si verifica che la produzione di metano sia sufficiente a garantire l'autonomia termica del digestore stesso, della fase di idrolisi e del fermentatore CSTR. Il surplus energetico, poiché sufficientemente elevato, viene convertito in energia elettrica tramite l'utilizzo di un impianto di cogenerazione CHP in alternativa all'uso di una caldaia il cui output energetico è unicamente costituito da calore.

Tabella 1 parametri di riferimento e boundary conditions per il bilancio termico

Parametro	Unità di misura	Valore
Biogas	% CH ₄	43
	% CO ₂	57
	% H ₂	0
PCI	MJ/Nm ³	23,012
Resa Caldaia	%	90
Resa termica CHP	%	50
Resa elettrica CHP	%	40
Temperatura FORSU	°C	15
Temperatura Acqua	°C	15
Temperatura Operativa Pre Idrolisi	°C	60
Temperatura Operativa Fermentatore	°C	37
Temperatura Operativa Digestore	°C	37
Temperatura Aria	°C	20
Temperatura terreno	°C	25
Coefficiente scambio termico esterno	W/m ² °C	0,7
	Kcal/m ² °Cd	14,46
Coefficiente scambio termico lato interno	W/m ² °C	1,2
	Kcal/m ² °Cd	24,78
Coefficiente scambio termico del fondo	W/m ² °C	2,85
	Kcal/m ² °Cd	58,85
Calore richiesto	Kcal/d	22695354
	MJ/d	94957

(Valentino *et al.*, 2019)

2.5 Metodi analitici

2.5.1 Solidi totali volatili e solidi totali

La determinazione dei solidi totali volatili (VS) e solidi totali (TS) avviene per via gravimetrica.

Vengono calcolati quando siano note la massa del crogiolo, in cui viene introdotto il campione tal quale, la massa del campione dopo che sia stato posto in stufa a 105 °C per 48h e la massa dello stesso dopo un periodo di 24 ore in muffola a 550 °C. Il risultato viene espresso rispettivamente in gVS/kg e in gTS/kg.

2.5.2 pH

La determinazione del pH è stata effettuata con un pH-metro da banco Hach Sension+ PH3 con agitatore magnetico. La calibrazione dello strumento avviene tramite 3 punti utilizzando soluzioni standard a pH noto 4.5, 7 e 10.

2.5.3 COD su campione secco mediante mineralizzatore a microonde

Il COD su campione secco viene determinato previa mineralizzazione a microonde in presenza di $K_2Cr_2O_7$ a titolo noto quale ossidante, H_2SO_4 concentrato per permettere la digestione acida, $HgSO_4$ quale catalizzatore, Ag_2SO_4 per eliminare l'interferenza data dalla possibile presenza di cloruri. Segue la titolazione volumetrica con ferro(II) ammonio solfato e ferroina quale indicatore, la soluzione virerà dal verde-azzurro al rosso-marrone scuro al punto di equivalenza. Il risultato è espresso in mgO_2/gTS .

2.5.4 COD solubile

Il COD solubile misura ovviamente una frazione del COD totale, il campione viene infatti sottoposto a centrifugazione, filtrazione per gravità con filtri veloci, filtrazione con filtro da siringa da 0,2 μm . Segue eventuale diluizione se opportuno. Un volume di campione diluito viene trasferito in provette da

spettrofotometro con la soluzione ossidante contenente solfato di mercurio, solfato d'argento in bicromato di potassio e acido solforico, secondo metodo APHA 2012. Le provette vengono poste in termoblocco a 150°C per 2 ore. Dopo opportuno raffreddamento si provvede a misurare l'assorbanza con lo spettrofotometro spekol 1500 a $\lambda = 600$ nm, si effettuano 4 misurazioni per ogni campione per mediare i due risultati centrali. Il metodo precedentemente selezionato sullo strumento permette di ottenere il risultato direttamente in mgO_2/L grazie alla calibrazione salvata all'inizio della sperimentazione. È ovviamente necessario tenere conto delle diluizioni effettuate.

2.5.5 Azoto ammoniacale

L'analisi dell'azoto ammoniacale dovrebbe essere effettuata poco dopo il campionamento per via della volatilità dell'ammoniaca, specialmente se il campione ha pH basici e temperature elevate. Per questo stesso motivo il campione viene centrifugato, filtrato e sottoposto a distillazione in corrente di vapore per evitare interferenze, il distillato viene raccolto in una soluzione di acido borico per spostare l'equilibrio verso la forma ionica NH_4^+ , meno propensa a volatilizzare. Questa soluzione viene opportunamente diluita e fatta reagire con un eccesso di reattivo di Nessler, costituito da tetraioduromercurato di potassio, si produce una colorazione arancione la cui intensità è proporzionale alla quantità di ammonio presente. La lettura dell'assorbanza a 420 nm allo spettrofotometro, dopo opportuna calibrazione, porta alla conoscenza della concentrazione di azoto ammoniacale presente nel campione.

2.5.6 Azoto totale TKN

Il metodo Kjeldhal per la determinazione dell'azoto organico totale prevede la digestione del campione secco con acido solforico concentrato, perossidissolfato di potassio e perossido di idrogeno a 200 °C. La mineralizzazione porta alla formazione di solfato d'ammonio in soluzione. Si allontana il residuo solido tramite filtrazione e si segue la medesima procedura per l'analisi dell'azoto ammoniacale descritta nel capitolo 2.5.5 che comprende la distillazione, la

reazione con il reattivo di Nessler e l'analisi spettrofotometrica, il cui risultato va rapportato con la massa di campione sottoposta alla mineralizzazione.

2.5.7 Determinazione degli acidi organici mediante GC

L'analisi quantitativa degli acidi grassi volatili (VFA) e a catena media avviene tramite gascromatografia (GC) con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), si utilizza uno strumento Agilent 6890N dotato di colonna capillare Agilent J&W DB-FFAP e fase mobile costituita da H_2 . Gli analiti determinati sono: acido acetico, acido propionico, acido isobutirrico, acido butirrico, acido isopentanoico, acido pentanoico, acido isocaproico, acido caproico e acido eptanoico. Prima dell'analisi, i campioni vengono filtrati mediante filtro da $0,2 \mu m$ al fine di prevenire possibili occlusioni anche parziali nella colonna capillare. La calibrazione viene eseguita su tre punti utilizzando una soluzione certificata contenente gli acidi grassi volatili di interesse, si utilizza uno standard interno costituito da acido 2-etilbutirrico.

Il metodo analitico impone una rampa di temperatura in più fasi, che parte da $80 \text{ }^\circ\text{C}$ fino ad arrivare ai $200 \text{ }^\circ\text{C}$, con una fase finale post-run a $220 \text{ }^\circ\text{C}$. L'area dei picchi del segnale viene correlato alla concentrazione degli analiti grazie alle calibrazioni precedentemente effettuate.



Figura 3: gascromatografo Agilent 6890N

3 Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro è quello di verificare l'aumento di produttività in una digestione anaerobica in CSTR grazie al pretrattamento tramite idrolisi basica del feed del bioreattore, costituito frazione liquida della forsu sottoposta a basificazione con idrossido di sodio e un blando overnight con riscaldatore magnetico. Si vuole ottimizzare la produzione di acidi grassi a catena corta (VFA) e media in fase liquida. Si ipotizza inoltre che l'utilizzo di un alimento a pH basico permetta di contrastare l'abbassamento eccessivo del pH ad opera dei VFA prodotti, che risulterebbe controproducente. Come precedentemente descritto, l'ottenimento di rese superiori a quelle ottenute in precedenti casi in letteratura è una necessità fondamentale per ridurre i costi di separazione del prodotto e rendere economicamente sostenibile l'intero processo. A questo scopo la conduzione del CSTR da banco è stata divisa in due fasi, nella prima si è imposto un HRT di 4,5 giorni e nella seconda fase questo è stato ridotto a 3 giorni, così da verificare in quale di queste condizioni si possa ottenere l'output migliore.

Si verifica inoltre la costanza della distribuzione percentuale dei vari acidi considerati.

È stato inoltre valutato il potenziale di biometanazione della frazione solida in uscita dal CSTR dopo centrifugazione, per vagliare la possibilità di rendere termicamente autonomo l'ipotetico impianto per la produzione di VFA, con il conseguente abbassamento dei costi di gestione, grazie all'utilizzo di un digestore anaerobico da inserire a valle del CSTR. In questo contesto si valuta la variazione del BMP per aggiunta di biochar in diverse concentrazioni.

4 Risultati e discussione

4.1 Fermentazione anaerobica

4.1.1 Caratterizzazione alimento

L'alimento per la fermentazione anaerobica fornito da Contarina consisteva nella frazione liquida risultante dal trattamento con screwpress, ovvero costituita in una parte non trascurabile di acque di processo, ne consegue che il tenore di solidi totali si attesta a 40 g/kg, ben al di sotto del tenore di solidi di circa 200 g/kg tipico di un rifiuto palabile. Il contenuto di azoto e fosforo totale risulta sufficiente all'utilizzo del substrato nel processo fermentativo, senza necessitare di apporto esterno di questi due macronutrienti. Il contenuto di azoto ammoniacale risulta essere inferiore ad un decimo della concentrazione inibente i batteri metanogeni riportato da Chen et al (2008) e precedentemente discusso. Nello stesso lavoro si riporta che le popolazioni microbiche acidogeniche non risentono particolarmente della presenza di ammonio nelle stesse concentrazioni. L'elevato rapporto VS/TS indica una buona predisposizione del substrato alla valorizzazione biologica, visto l'elevato apporto di nutrienti anche in forma solida e il contemporaneo basso apporto di solidi inerti che sarebbero altrimenti controproducenti e potenzialmente dannosi per le apparecchiature, specie nel caso in cui il substrato fosse utilizzato in impianti industriali.

L'azione idrolitica del pretrattamento ha portato ad una parziale solubilizzazione del materiale organico chimicamente ossidabile precedentemente solido, fenomeno palesato da un abbassamento del COD su solido secco a favore dell'aumento del COD solubile. La FORSU idrolizzata presenta altresì una concentrazione di azoto ammoniacale lievemente superiore, pari a 365 mg N-NH₃/L, concentrazione comunque ben al di sotto di un quantitativo inibente il consorzio microbico insediatosi nel bioreattore. La concentrazione di acidi organici rilevabili tramite gascromatografia invece viene ridotta del 17% rispetto a quella iniziale.

Tabella 2: caratterizzazione della FORSU

Parametro	Unità di misura	Valore
pH	-	4,24
Solidi totali	g / kg	40
Solidi volatili	g / kg	31
VS/TS	g / g	0,78
COD su solido secco	g COD / kg TS	565
COD solubile	g/L	25,8
Azoto totale Kjeldhal	g N / kg TS	12,9
Azoto ammoniacale	mg N-NH ₃ / L	325
Fosforo totale	g P / kg	4
Fosforo - ortofosfato	mg P-PO ₄ ³⁻ / L	14
Acidi organici	g COD / L	3,5

Tabella 3: caratterizzazione della FORSU idrolizzata

Parametro	Unità di misura	Valore
pH	-	8,92
Solidi totali	g / kg	41
Solidi volatili	g / kg	31
COD su solido secco	g O ₂ / kgTS	502,3
COD solubile	g O ₂ / L	30,0
Azoto totale Kjeldhal	g N / kgTS	14,1
Azoto ammoniacale	mg N-NH ₃ / L	365
Acidi organici	g COD / L	2,9

Tabella 4: contenuto di acidi organici nella FORSU idrolizzata

Concentrazione (mmol/L)								
Acetico	Propionico	I-Butirrico	Butirrico	I-Valerico	Valerico	I-Caproico	Caproico	Eptanoico
23,6	5,92	0,21	7,81	0,37	1,66	0,06	2,81	0,34

4.1.2 Produzione di acidi organici

Visto il necessario tempo di avviamento del bioreattore, palesato dall'aumento delle concentrazioni di sCOD e acidi organici, tutte le medie e le relative deviazioni sono calcolate escludendo i dati riguardanti l'effluente dei primi sei giorni di lavoro del CSTR, così da poter meglio simulare una condizione di conduzione in stato stazionario.

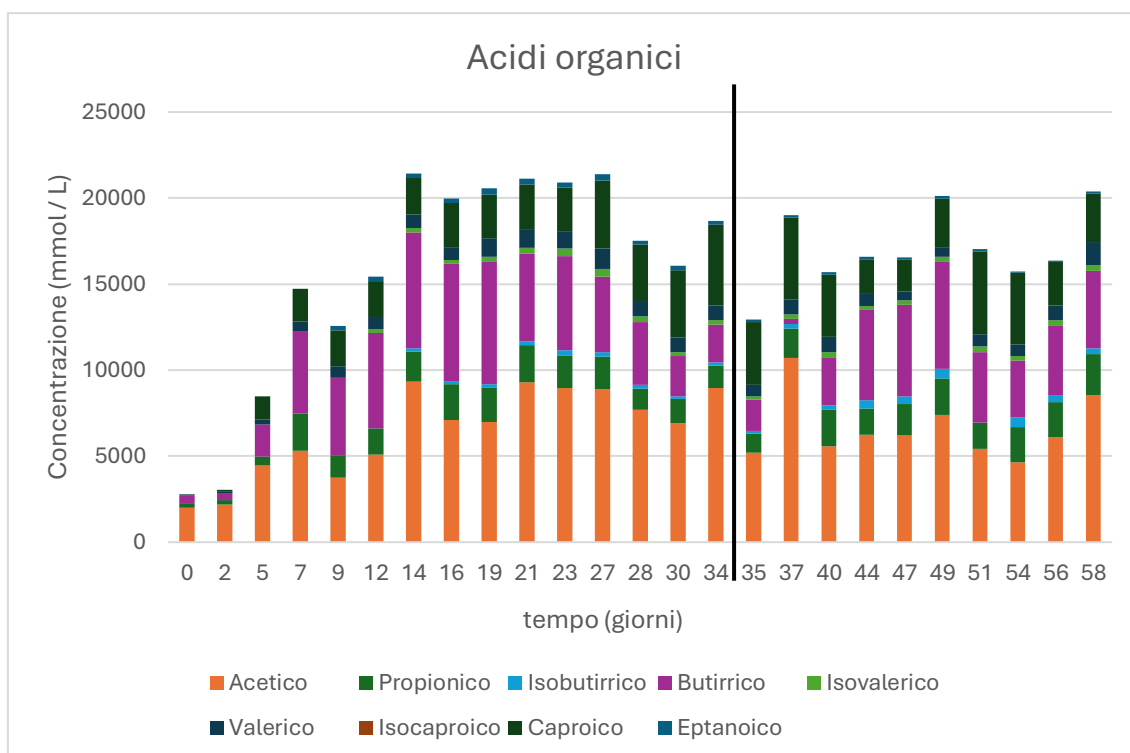


Figura 4: andamento delle concentrazioni degli acidi organici: la linea verticale separa la condizione a GRT di 4.5 d (sx) da quella a HRT di 3 d (dx)

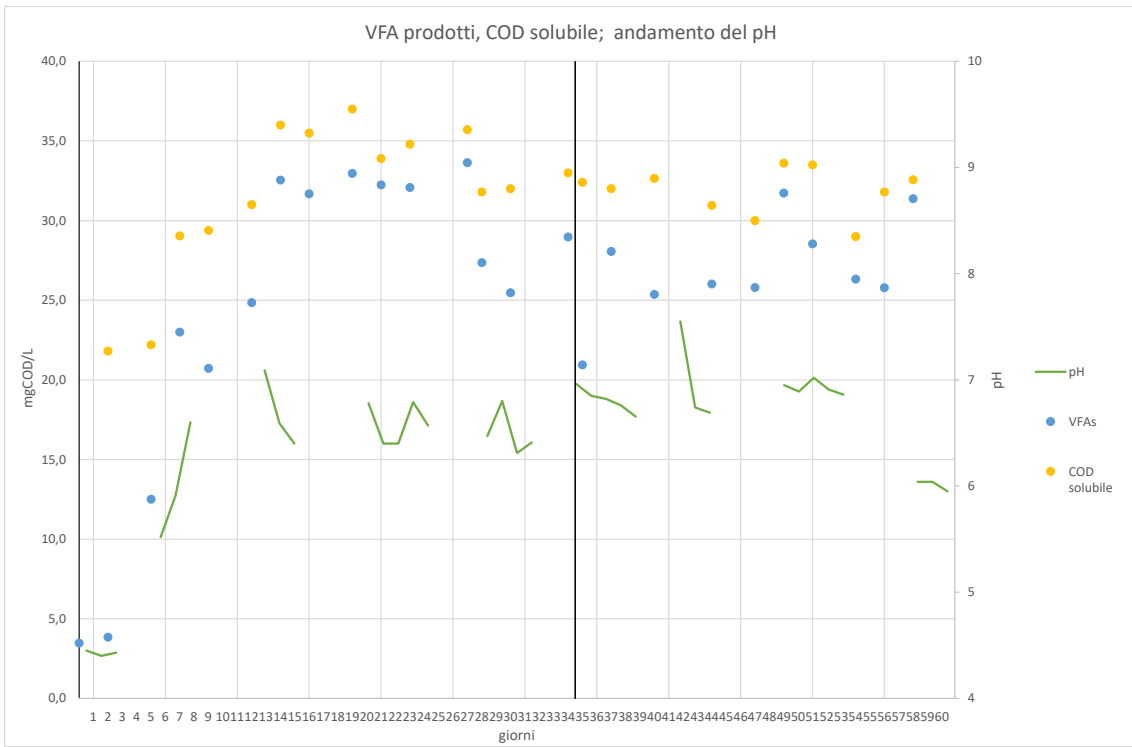


Figura 5 Acidi organici prodotti in condizioni mesofile, a sinistra della linea l'HRT adottato è di 4.5 d, a destra è di 3 d.

Tabella 5: concentrazioni medie degli acidi organici e deviazione dalla media per le due condizioni sperimentali

Composto	HRT 4.5 – media (mmol/L)	HRT 3 – media (mmol/L)
Acetico	122 ± 12	110 ± 9
Propionico	27 ± 3	26 ± 1
Isobutirrico	1,7 ± 0,4	3,9 ± 0,6
Butirrico	55 ± 7	43 ± 6
Isovalerico	2,5 ± 0,5	2,7 ± 0,1
Valerico	8 ± 1	7,6 ± 0,6
Isocaproico	-	-
Caproico	25 ± 3	28 ± 3
Eptanoico	2,0 ± 0,3	0,92 ± 0,07

Tabella 6: parametri utilizzati per la produzione acidi organici con HRT 4,5 d

Parametro	Unità di misura	Valore
HRT	giorni	4,5
OLR	kgVS / (m ³ d)	6,890
pH	-	6,6 ± 0,7
VS	g / kg	24 ± 0,60
TS	g / kg	43 ± 1,49
COD solido secco	g / kg TS	202
COD solubile	g / L	33,3 ± 0,8
TKN	g N / kg TS	8,40
Azoto ammoniacale	mg N- NH ₄ ⁺ / L	563 ± 22,0
Acidi organici totali	g / L	18,4 ± 0,9
	gCOD _{VFA} / L	29,0 ± 1
Resa media	gCOD _{VFA} / gVS	0,82 ± 0,04
Rilascio ammoniacale %	% g / g	35 ± 4

Tabella 7: parametri utilizzati per la produzione acidi organici con HRT 3 d

Parametro	Unità di misura	Valore
HRT	giorni	3
OLR	kgVS / (m ³ d)	10,33
pH	-	6,9 ± 0,1
VS	g / kg	25,5 ± 0,70
TS	g / kg	41,4 ± 0,24
COD solido secco	g / kg TS	213
COD solubile	g / L	32,1 ± 0,5
TKN	g N / kg TS	14,41
Azoto ammoniacale	mg / L	525,92 ± 22,2
Acidi organici totali	g / L	17,49 ± 0,6
	gCOD _{VFA} / L	27,6 ± 0,8
Resa media	gCOD _{VFA} / gVS	0,78 ± 0,03
Rilascio ammoniaca %	% g / g	28 ± 8,61

Le prove di fermentazione acidogenica con il pretrattamento del substrato hanno portato alla produzione di acidi organici C2-C7 a concentrazioni di 29,0 gCOD_{VFA}/L nel periodo di conduzione del CSTR con un tempo di ritenzione idraulico di 4,5 giorni, con una resa media di 0,82 gCOD_{VFA}/gVS. La conduzione del bioreattore con un HRT ridotto a 3 giorni ha invece abbassato la produzione a 17,49 gCOD_{VFA} / L con una resa di 0,78 gCOD_{VFA}/gVS.

Entrambe le condizioni sperimentali hanno portato a simili distribuzioni dei vari acidi organici considerati, in particolare l'acido acetico rappresenta il 50,60% e il 49,40% del totale rispettivamente per la produzione a HRT=4,5 d e HRT=3 d, a cui seguono l'acido butirrico con circa il 20%, l'acido propionico rispettivamente con il 10,00 % e il 11,82%, l'acido caproico con il 9,89% e il 12,79%, il tempo di ritenzione minore riduce la quantità di acido caproico convertito in acidi a più bassa massa molecolare.

Valutando l'andamento delle concentrazioni degli analiti nel tempo in figura 4 si può notare che nei primi sei giorni di conduzione, deputati all'avviamento dell'impianto, vi è una bassa concentrazione di acidi organici, tra cui prevale abbondantemente l'acido acetico. Considerando i giorni successivi al sesto si nota un aumento generale della quantità di acidi che va però diminuendo nei giorni 28 e 30. La concentrazione dell'acido acetico va da 88mmol/L a un massimo di 155 mmol/L al giorno 10, resta abbastanza stabile ma il suo andamento è concausa delle fluttuazioni della quantità totale di acidi appena descritta. Anche l'acido butirrico segue lo stesso andamento arrivando ad un massimo di 80,36 mmol al giorno 19, per poi diminuire gradualmente fino alle 25,11 mmol/L all'ultimo di giorno della prima fase sperimentale. L'acido propionico raggiunge due picchi di quasi 31 mmol/L nei giorni 7 e 21, la concentrazione va poi calando fino a 18 mmol/L. L'acido valerico e quello eptanoico dimostrano aumenti più gradualmente e comunque di modesta entità, il secondo è assente nei primi 7 campioni. L'acido caproico vede un aumento lento per gran parte del lasso di tempo considerato, ma arriva rapidamente da 33,77 a 40,31 mmol/L negli ultimi 4 giorni. Gli acidi ramificati quali isobutirrico e

isovalerico sono assenti per i primi 12 e 9 giorni rispettivamente, attestandosi poi a concentrazioni modeste se confrontate con gli altri analiti. Si suppone che la maggior complessità di substrati ramificati imponga una più lenta degradazione dei substrati stessi, motivo sia della latenza nella comparsa di questi acidi che alla loro bassa concentrazione. L'acido isocaproico non è mai stato rilevato.

Il cambiamento di condizione da un HRT di 4,5 d a 3 d ovviamente consente di evitare l'attesa dell'avviamento del reattore, ma causa comunque una perturbazione rispetto a quello che idealmente vorrebbe essere uno stato stazionario, motivo per cui si nota una certa instabilità nel quantitativo di acidi organici presenti. Anche in questa condizione l'acido acetico risulta essere il più abbondante con concentrazioni che vanno dai 77,41 mmol/L al 178,54 mmol/L. L'acido butirrico invece scende da 20,88 a 3,30 mmol/L nei primi due giorni successivi al cambio di condizioni, la concentrazione però aumenta fino a 70,47 mmol/L a metà della sperimentazione. L'acido propionico e quello caproico presentano inizialmente un andamento discendente della concentrazione nei giorni precedenti al cambio di condizioni, per poi attestarsi a concentrazioni più elevate. L'acido propionico in particolare dimostra una bassa fluttuazione della sua concentrazione. L'acido valerico rimane pressoché costante attorno a 7 mmol/L per tutta la sperimentazione ad eccezione fatta per l'ultimo campione dove arriva a 13,06 mmol/L. L'acido caprico raggiunge una concentrazione massima del 40,91 mmol/L ed una minima di 16,20 mmol/L. Gli acidi isobutirrico, isovalerico ed eptanoico non risultano inizialmente assenti per il motivo precedentemente descritto, ma la loro concentrazione non supera mai rispettivamente i 6,66 mMol, 3,27 mMol e 1,15 mMol. L'acido isocaproico continua a non essere presente.

È evidente che i risultati siano lontani da quello di un reattore in uno stato stazionario vero e proprio di un reattore in continuo, ciò è sicuramente in parte dovuto alla necessità materiale di asportare ed apportare materiale in quantità discrete e in modo discontinuo.

4.2 Potenziale di biometanazione

Le prove di biometanazione condotte in mesofilia suggeriscono che l'utilizzo di una concentrazione di 3 g/L di biochar nel digestore aumenti la produzione specifica di biogas del 3,9%, arrivando ad una SGP di 0,6447 Nm³/kgVS. L'introduzione di biochar tale da arrivare a 6 g/L ha aumentato la SGP del 1,4%, rendendo inefficiente l'utilizzo di un quantitativo doppio di biochar.

Secondo il modello già descritto sono stati elaborati gli andamenti della produzione specifica di biogas al variare del tempo di ritenzione idraulica per le tre condizioni, di cui si riportano in seguito gli andamenti grafici. La condizione A raggiunge una SGP teorica di 0,56 Nm³/kgVS in 30 giorni, la condizione B raggiunge la stessa soglia in di 21 giorni, la condizione C in 26 giorni.

Questi risultati sembrano essere correlati all'effetto del biochar sulla costante di idrolisi, che risulta più alta per la condizione B, seguita dalla condizione C e infine la condizione priva di biochar presenta una costante di idrolisi inferiore a entrambe le altre prove.

4.2.1 Caratterizzazione e preparazione

I test BMP sono solitamente caratterizzati da bassi valori nel rapporto alimento/inoculo, idoneo in ottica di simulazione di un digestore anaerobico operante allo stato stazionario. Tale accorgimento è valido indipendentemente dalla natura del substrato organico, ed è ancora maggiormente valido nel caso di una matrice pre-fermentata utilizzata in questo studio. Tale matrice, infatti, manteneva ancora una buona percentuale di sostanza prontamente biodegradabile e il suo dosaggio doveva pertanto essere mantenuto sufficientemente basso da non attivare alcun microorganismo fermentante. Per questo motivo il rapporto alimento / inoculo utilizzato è stato di 0,3 gVS / gVS.

In aggiunta alle prove condotte nella modalità più tradizionale, è stato poi deciso di utilizzare biochar ottenuto da processi termici pirolitici applicati su residui lignocellulosici. Le proprietà chimico-fisiche del biochar sono tali da poter

garantire una parziale ritenzione della CO₂ generata in seguito a digestione anaerobica e, pertanto, il suo utilizzo può essere funzionale per incrementare il contenuto di CH₄ nel biogas. La tabella 9 riassume i quantitativi di alimento ed inoculo utilizzati per ognuna delle tre condizioni sperimentali, nell'ultima riga si riporta il quantitativo di solidi volatili conseguentemente introdotti. Questo parametro in particolare viene relazionato al corrispettivo quantitativo totale di biogas prodotto per il calcolo della SGP.

Tabella 8: calcoli preliminari nella preparazione dei test BMP

Parametro	Unità di misura	Valore
Rapporto alimento / inoculo	kg / kg	0,3
VS alimento	kg	0,132
VS inoculo	kg	0,014

Tabella 9 preparazione prove BMP

Parametro	Condizione A	Condizione B (3 g/L biochar)	Condizione C (3 g/L biochar)
Massa alimento (g)	6,75	6,9	6,6
Massa inoculo (g)	210	210	210
Massa totale (g)	216,75	216,85	216,6
Solidi volatili introdotti (g)	0,89	0,90	0,87

4.2.2 Risultati prove BMP in condizioni mesofile

In figura 9 è riportato l'andamento del biogas complessivamente prodotto dalle tre condizioni in funzione del tempo. Per tutte le prove si nota una crescita più rapida nei primi quattro giorni, che va rallentando all'aumentare del tempo trascorso. Si deduce che il quantitativo di materiale prontamente biodegradabile inizialmente presente viene utilizzato e sostanzialmente esaurito, a favore di una maggior produzione specifica di biogas nei primi giorni, negli ultimi 21 giorni di sperimentazione viene prodotto circa il 28% del biogas totale, frutto della degradazione dei substrati più complessi i quali sono presenti in misura minore rispetto al substrato di partenza, a causa della fermentazione precedentemente subita .

L'andamento del biogas prodotto dalla condizione A (assenza di biochar) è pressoché il medesimo di quello della condizione C (biochar 6 g/L), la condizione B (biochar 3 g/L) invece si distingue per una maggiore produzione cumulativa di gas. La distinzione, seppur contenuta, è evidente già dopo le prime 24 ore dall'inizio della prova e diventa più marcata dal settimo giorno, suggerendo un aumento prestazionale ad opera della concentrazione di biochar anche quando la produzione giornaliera va diminuendo

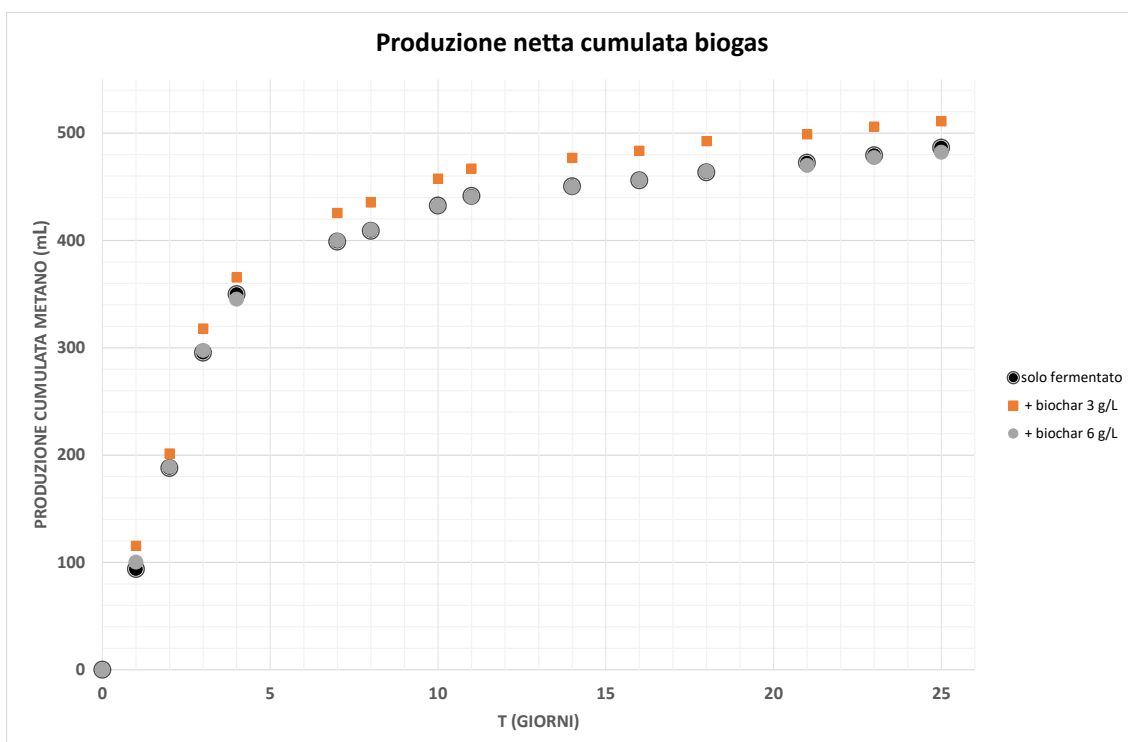


Figura 6: produzione cumulativa di biogas nelle 3 condizioni

Sulla base dell'andamento cumulativo del biogas nelle tre condizioni testate, il metodo di modellizzazione utilizzato ha consentito di ricavare la costante di idrolisi k_h e il coefficiente SGP atteso in funzione del tempo di residenza idraulico (HRT) utilizzabile nell'ipotetico digestore anaerobico in piena scala.

Come già scritto nel capitolo [2.3](#), l'idrolisi del substrato è limitante per il processo di conversione anaerobica. La costante d'idrolisi è quindi un parametro la cui conoscenza è fondamentale per determinare l'SGP teorico del substrato in funzione dell'HRT imposto al digestore, come descritto nell'equazione 3. È possibile determinare tale costante d'idrolisi utilizzando i dati dei primi giorni della sperimentazione, utilizzando un modello cinetico del primo ordine, si rimanda all'equazione 2. Dai grafici nelle figure 7,8 e 9 risulta evidente che la condizione B presenti la costante d'idrolisi più elevata, a cui segue quella della condizione C e infine l'assenza di biochar ha portato alla k_h più bassa.

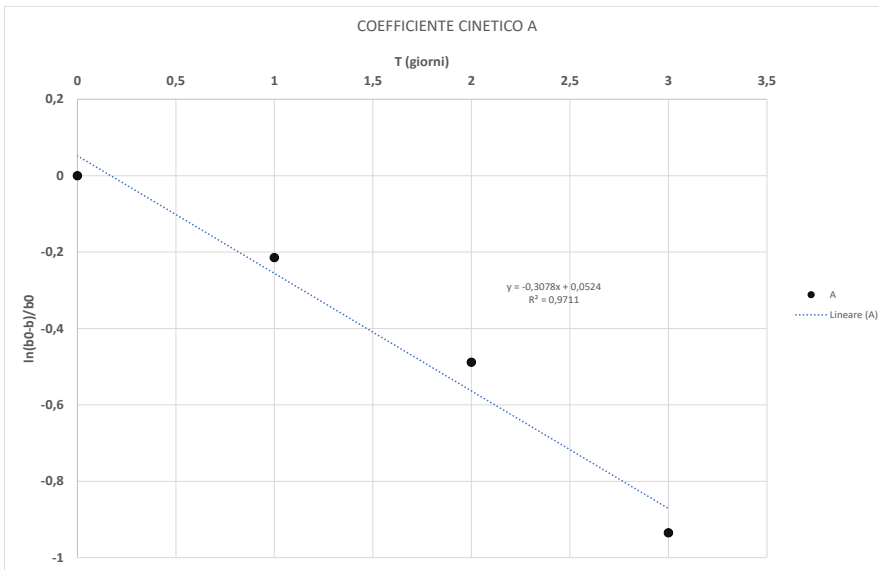


Figura 7: determinazione della kh nella condizione A

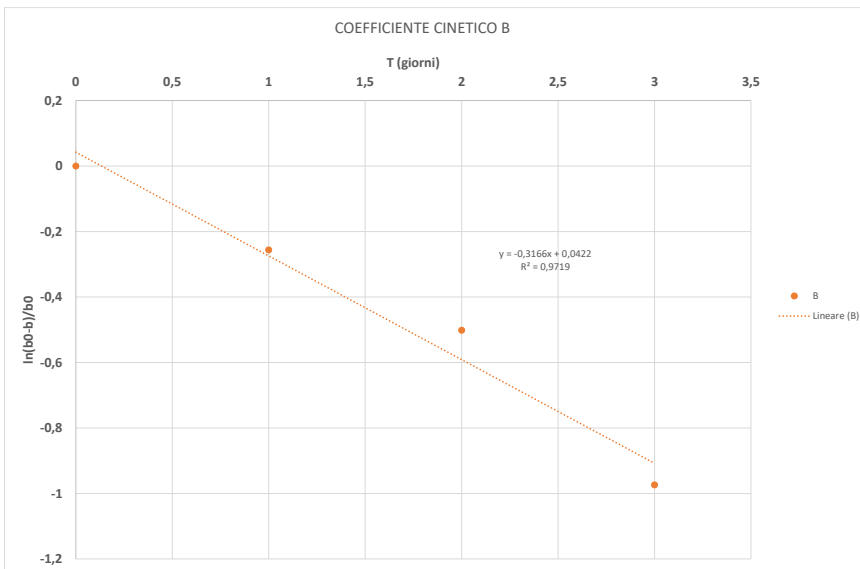


Figura 8: determinazione della kh nella condizione B

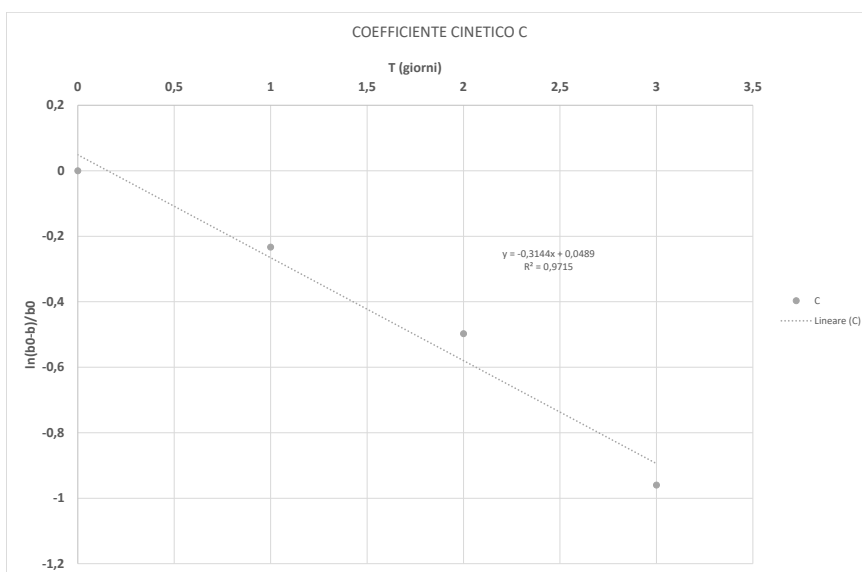


Figura 9: determinazione della kh nella condizione C

Le evidenze riscontrate suggeriscono che l'aggiunta di biochar al digestore in concentrazione di 3 g/L incrementa la produzione specifica di biogas del 3,9%, portando la SGP_{MAX} a $0,50 \text{ Nm}^3/\text{kgVS}$. L'impiego di una concentrazione doppia di biochar ha determinato un aumento più contenuto della SGP, pari all'1,4%.

La produzione specifica di biogas in funzione del tempo di ritenzione idraulica per le condizioni indagate, i cui andamenti sono riportati nei grafici seguenti, è calcolata utilizzando l'equazione 2 come già ricordato. La condizione A raggiunge una SGP teorica di $0,43 \text{ Nm}^3/\text{kgVS}$ con HRT di 30 giorni, la condizione B con HRT di 20 giorni, mentre la condizione C impiega un HRT di 24 giorni per raggiungere lo stesso risultato. Fissato per il tempo di ritenzione idraulica un limite massimo di trenta giorni, la condizione B giunge ad un SGP maggiore rispetto alle altre, come riportato in tabella 10, a conseguenza degli esiti delle prove di biometanazione condotte.

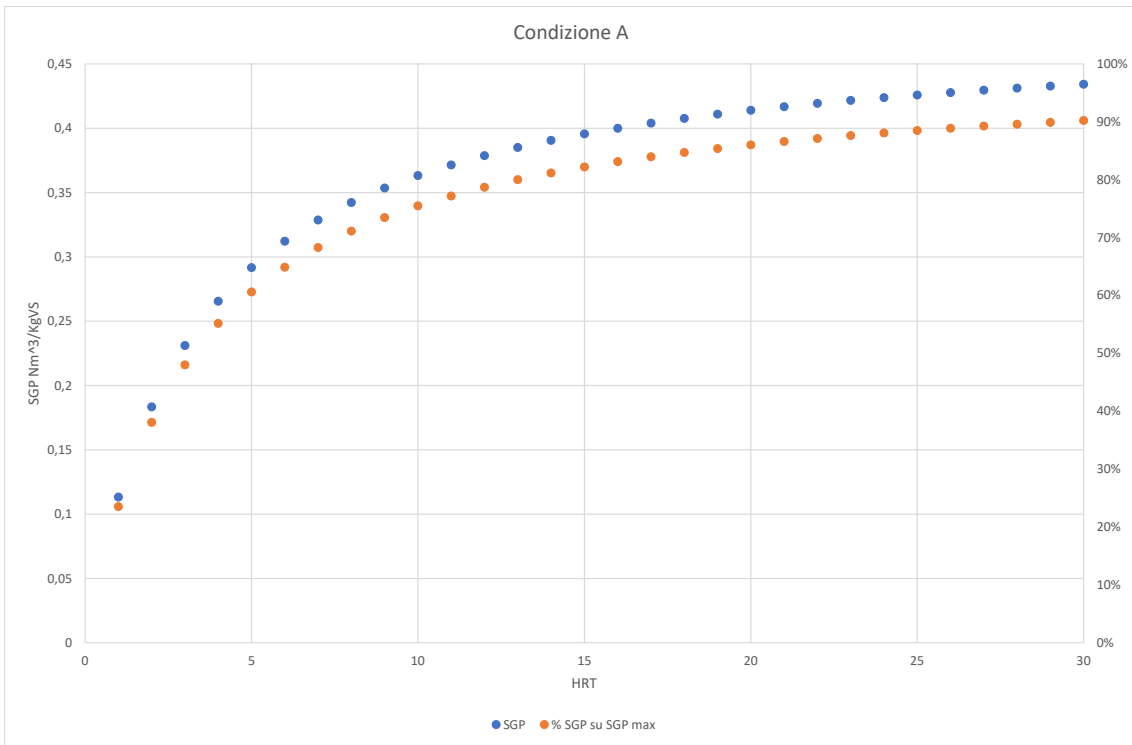


Figura 10: SGP in funzione dell'andamento dell'HRT in assenza di biochar

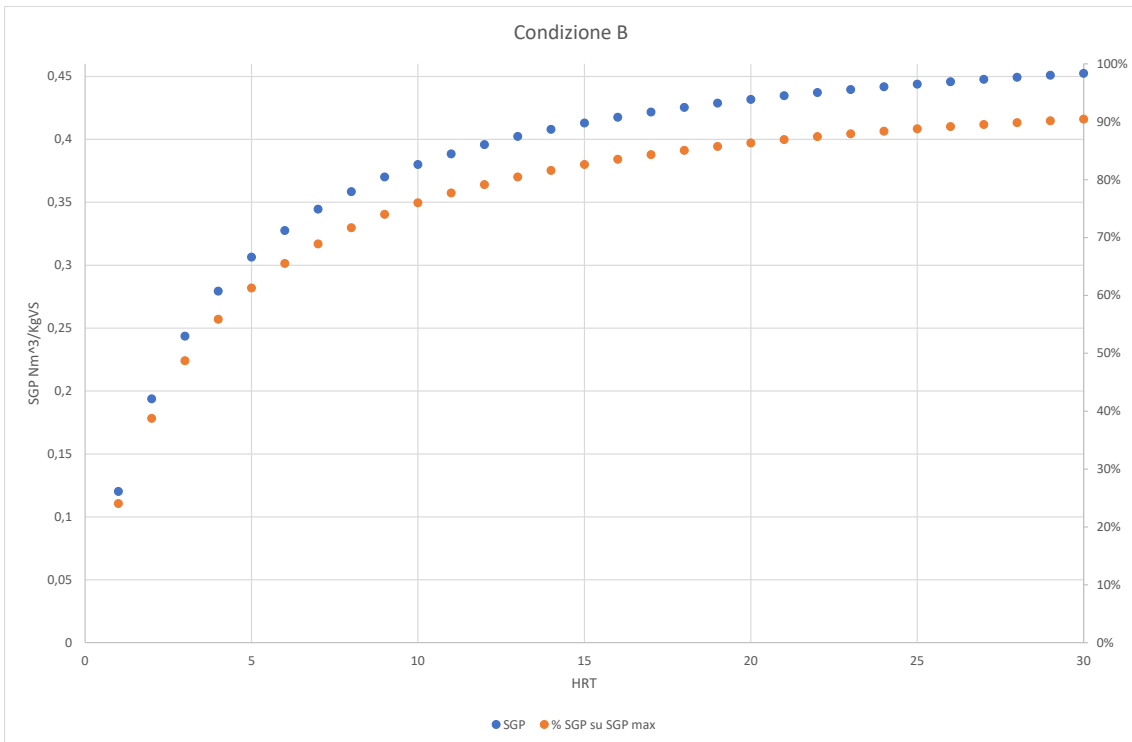


Figura 11: SGP in funzione dell'andamento dell'HRT, 3 g/L di biochar

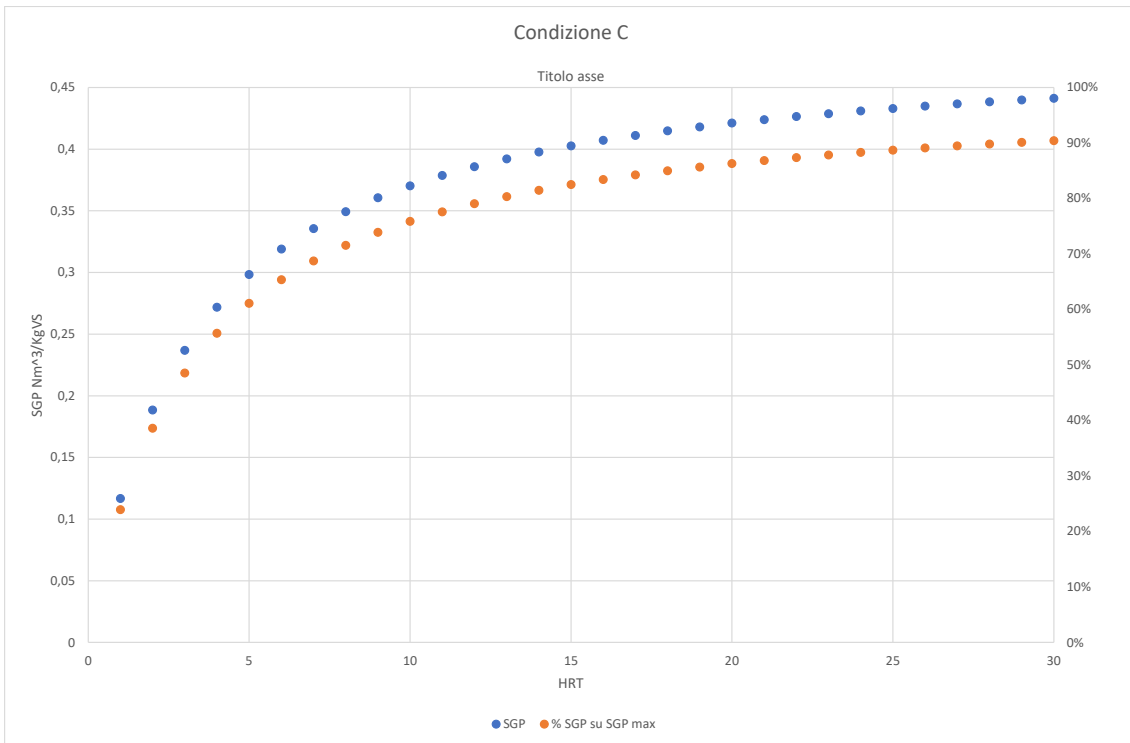


Figura 12: SGP in funzione dell'andamento dell'HRT, 6 g/L di biochar

Tabella 10: risultati delle prove BMP in condizioni mesofile

parametro	Unità di misura	A	B	C
SGP _{MAX}	Nm ³ /KgVS	0,48	0,50	0,49
kh	d ⁻¹	0,3078	0,3166	0,3144
SGP con HRT di 30d	Nm ³ /KgVS	0,43	0,45	0,44

4.3 Bilancio e ipotesi di impianto

Sulla base delle prove di fermentazione in condizioni mesofile e sulle prove BMP effettuate si è impostato un bilancio di massa per un ipotetico impianto in continuo e in stato stazionario con una potenzialità di 500 mila AE, dove gli HRT per il fermentatore e per il digestore siano rispettivamente di 4,5 giorni e 21 giorni, necessiterebbe di 416 m³/giorno d'acqua per la conduzione. Nel fermentatore si produrrebbero 15547 kgCOD/d di acidi organici in fase liquida.

Inizialmente il rifiuto organico viene trattato da una screwpress per una prima separazione della maggior parte della materia solida dalla frazione liquida, di interesse dello studio, step necessario per riprodurre fedelmente il substrato utilizzato in laboratorio. Per lo stesso motivo si prevede l'immissione di acqua fino al raggiungimento del contenuto di solidi sospesi pari a quello sperimentale. Segue lo step di pre-idrolisi basica, in cui l'aggiunta di idrossido di sodio può essere parzialmente sostituita da un ricircolo parziale di digestato che fornisca una certa dose di alcalinità, utile a prevenire gli abbassamenti di pH in fase fermentativa, anche in corrispondenza di elevate concentrazioni di acidi organici. La fermentazione avviene in un CSTR a 37°C con un HRT di 4,5 giorni, si ottiene quindi un OLR di 10 kgVS/(m³ d). Il fermentato in uscita subisce separazione solido-liquido, la frazione liquida consisterebbe di una portata di 536 m³/d contenenti 15547 kgCOD/d di acidi organici C2-C7. La frazione solida di 128882 kg/d con il 18% di solidi totali, viene inviata ad un biodigestore per il recupero energetico tramite produzione di biogas, dopo opportuna diluizione, il bioreattore viene condotto con un HRT di 21 giorni e un OLR di 2 kgVS/(m³d). In questa fase viene prodotto 8850 Nm³/d di biogas, considerando un SGP di 0,43 Nm³/kgVS.

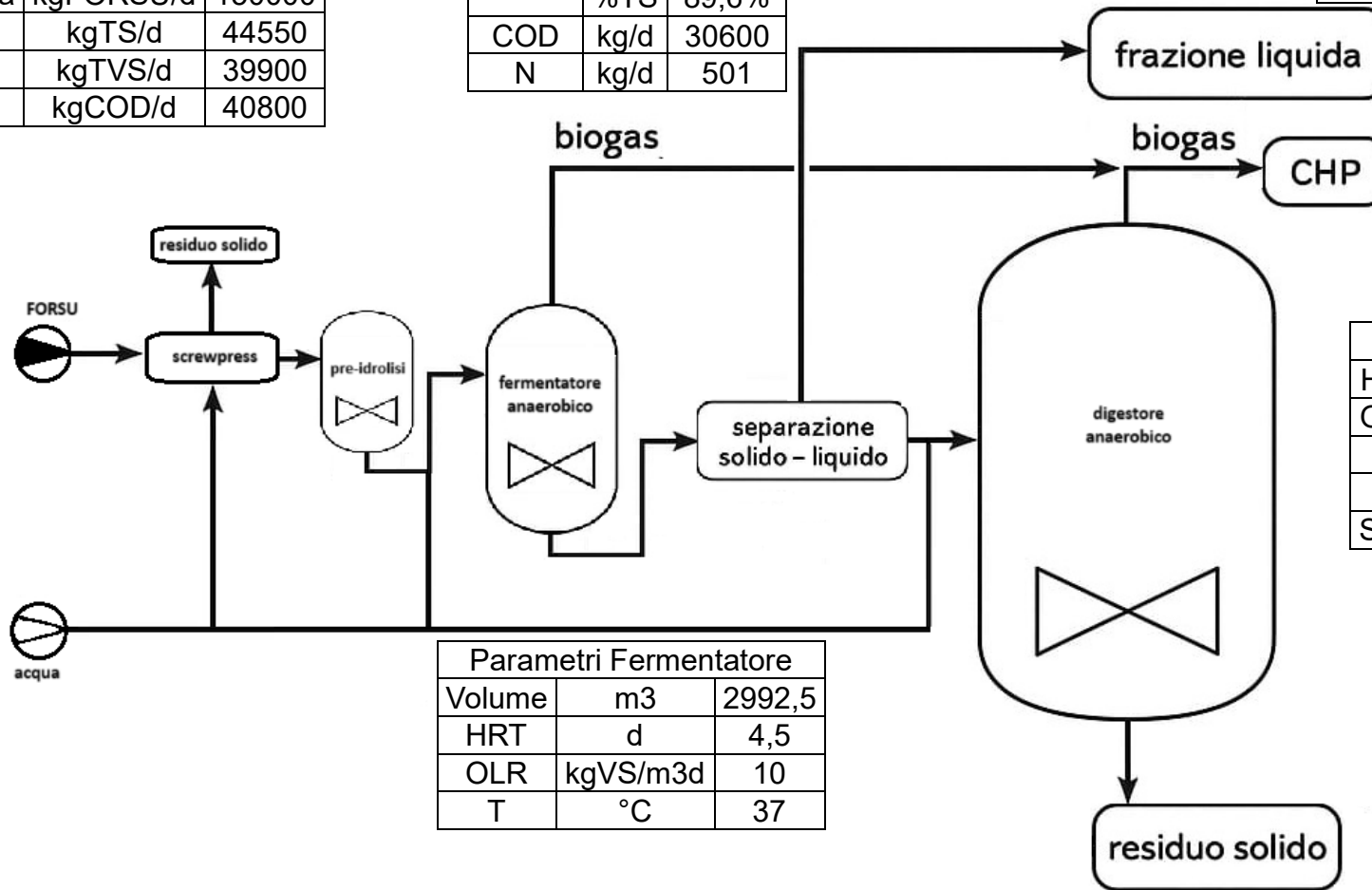
Il gas complessivamente prodotto nel fermentatore anaerobico e nel digestore, secondo le boundary condition descritte in tabella 1, assumendo una composizione del 5% in metano per la prima fase e del 60% di metano per il gas prodotto nel biodigestore, è sufficiente a garantire l'autosufficienza termica

dell'impianto utilizzando un sistema di cogenerazione CHP, il quale produrrebbe in aggiunta anche energia elettrica per un quantitativo di 34,9 kWh/d e un surplus di calore di 62177 MJ/d.

FORSU		
Portata	kgFORSU/d	150000
TS	kgTS/d	44550
TVS	kgTVS/d	39900
COD	kgCOD/d	40800

Carico Fermentatore		
Portata	kg/d	665000
TS	kg/d	33413
	%	5,0%
TVS	kg/d	29925
	%	4,5%
	%TS	89,6%
COD	kg/d	30600
N	kg/d	501

Fase liquida		
Portata	m3/d	536
TSS	kg/d	2681
VSS	kg/d	2326
sCOD	kgCOD/d	17853
VFA	kgCOD/d	15547
NH ₄	kg/d	162
VFA/sCOD	%	87%
COD conv	%	58%



Parametri Fermentatore		
Volume	m3	2992,5
HRT	d	4,5
OLR	kgVS/m3d	10
T	°C	37

Parametri Digestore		
HRT	D	21
OLR	kgVS/m3d	2
V	m3	13721
T	°C	37
SGP	m3 /kgTVS d	0,46

Digestato		
Portata	kg/d	665000
TS	kg/d	13589
	%TQ	2,0%
TVS	kg/d	10456
	%TQ	1,6%

Tabella 11: bilancio energetico dell'impianto

BILANCIO ENERGETICO		
Biogas	Nm ³ /d	12539
	% CH ₄	43
	% CO ₂	57
	% H ₂	0
Q disponibile	MJ/d	144277
Q richiesto + Preldrolisi	MJ/d	94957
ΔQ	MJ/d	49320
Potenza Elettrica Installata	kW	1337
Energia elettrica Prodotta	MWh/d	32,1

5 CONCLUSIONI

Le sperimentazioni di fermentazione anaerobica acidogenica in condizioni mesofile hanno portato a confermare l'ipotesi che il pretrattamento in condizioni basiche con blando aumento della temperatura, responsabile dell'aumento della concentrazione di COD solubile, ha determinato un aumento della produzione di acidi organici a catena corta e media rispetto a precedenti prove condotte dal medesimo gruppo di ricerca su un substrato della stessa natura, nello specifico era stata ottenuta una concentrazione di 24,4 g COD_{VFA}/L con una resa di conversione pari a 0,49 g COD_{VFA}/g COD_{TOT} utilizzando un HRT di 5 giorni e un OLR di 14-15 kg VS/(m³ d) (Valentino *et al.*, 2021). Le condizioni indagate in questa sede hanno restituito, utilizzando un HRT di 4,5 d e un OLR di 6,89 kg VS/(m³ d), un output medio di 29,0 ± 1 g COD_{VFA}/L e una resa di 0,82 ± 0,04 g COD_{VFA}/g COD_{TOT}. Imponendo un HRT di 3 d con un conseguente aumento di OLR a 10,33 kgVS/(m³ d) si sono ottenuti 27,6 ± 0,8 g COD_{VFA}/L e una conversione di 0,78 ± 0,03 gCOD_{VFA}/g COD_{TOT}.

La prima condizione sperimentale, caratterizzata dall'uso di un tempo di ritenzione idraulica di 4,5 giorni ha prodotto mediamente una distribuzione degli acidi organici considerati (in moli) del 51,85% per l'acido acetico, 10,00% per l'acido propionico, acido isobutirrico 0,67%, acido butirrico 22,45%, acido isovalerico 0,97%, acido valerico 3,40%, acido isocaproico 0,00%, acido caproico 9,89%, acido eptanoico 0,77%.

La seconda condizione sperimentale, caratterizzata dall'uso di un tempo di ritenzione idraulica di 3 giorni ha prodotto mediamente una distribuzione degli acidi organici considerati (in moli) del 53,05% per l'acido acetico, 12,70% per l'acido propionico, per l'acido isobutirrico 1,88%, acido butirrico 20,63%, acido isovalerico 1,29%, acido valerico 6,67%, acido isocaproico 0,00%, acido caproico 13,73%, acido eptanoico 0,44%.

Le prove di biometanazione sono state condotte in doppio, a 37°C e in tre diverse condizioni: senza l'aggiunta di biochar (condizione A), con l'aggiunta di 3 g/L di

biochar (condizione B) e con 6 g/L di biochar (condizione). I risultati indicano che l'aggiunta di biochar al digestore a una concentrazione di 3 g/L incrementa la produzione specifica di biogas del 3,9%, portando la SGP massima a 0,5 Nm³/kg VS. L'impiego di una concentrazione doppia (6 g/L) ha determinato un aumento più contenuto della SGP, pari all'1,4%, suggerendo che tale quantitativo risulti meno efficiente.

Utilizzando il modello precedentemente descritto, sono stati elaborati gli andamenti della produzione specifica di biogas in funzione del tempo di ritenzione idraulica per le tre condizioni testate. La condizione A raggiunge una SGP teorica di 0,43 Nm³/kg VS con HRT di 30 giorni, la condizione B con HRT di 21 giorni, mentre la condizione C necessita di un HRT di 24 giorni.

Questi esiti sembrano riflettere l'influenza del biochar sulla costante di idrolisi, che risulta maggiore nella condizione B, seguita dalla condizione C; la prova senza biochar, infine, mostra il valore della costante più basso.

Infine, si è ipotizzato di voler attuare uno scale-up dell'impianto costituito dalle operazioni unitarie studiate. La potenzialità di 500.000 AE, pari a 150.000 kg/d di frazione organica del rifiuto solido urbano, da cui comunque va allontanata la frazione maggiormente solida utilizzabile in altri processi (attualmente compostaggio), porterebbe ad una produzione teorica di 15547 kg COD/d di acidi organici, da sottoporre a processo separativo (sia dall'acqua che eventualmente tra i vari composti) prima dell' utilizzo nel mercato industriale di riferimento.

La valorizzazione del flusso secondario in uscita dal fermentatore permette di produrre biogas in aggiunta a quello prodotto nel fermentatore stesso, così da rendere termicamente autonomo l'impianto, producendo un surplus di calore di 49320 MJ/d e 32,1 MWh sotto forma di corrente elettrica se il gas dovesse essere inviato ad un impianto CHP invece che ad una tradizionale caldaia. Certamente il flusso di scarti in uscita non risulta nullo, la massa di solidi in uscita dal digestore e quindi da smaltire risulta essere il 30,5% di quella in ingresso all'impianto.

In conclusione la valorizzazione della frazione organica del rifiuto solido urbano, se raccolto in maniera differenziata, può rappresentare una valida alternativa alla produzione di sintesi chimica industriale per la produzione di acidi organici che hanno un valore di mercato non indifferente e di comune uso nell'industria chimica, anche ammettendo che la sostenibilità economica del processo dipende in un certo qual modo dalla possibilità di separare le molecole d'interesse per aumentarne il prezzo di vendita, non è da escludere la possibilità di ottenere un ritorno economico tramite l'upcycling della FORSU. Si prospetta in ogni caso la possibilità di gestire la questione dello smaltimento dei rifiuti utilizzando paradigmi differenti ed innovativi.

6 BIBLIOGRAFIA

Aghapour Aktij, S. *et al.* (2020) 'Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81, pp. 24–40. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.009>.

Angelidaki, I. *et al.* (2009) 'Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays', *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 59(5), pp. 927–934. Available at: <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>.

Atasoy, M. *et al.* (2018) 'Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges', *Bioresource Technology*, 268, pp. 773–786. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.042>.

Benato, A. and Macor, A. (2019) 'Italian Biogas Plants: Trend, Subsidies, Cost, Biogas Composition and Engine Emissions', *Energies*, 12(6), p. 979. Available at: <https://doi.org/10.3390/en12060979>.

Camacho-Otero, J., Boks, C. and Pettersen, I.N. (2018) 'Consumption in the Circular Economy: A Literature Review', *Sustainability*, 10(8), p. 2758. Available at: <https://doi.org/10.3390/su10082758>.

Chen, Y., Cheng, J.J. and Creamer, K.S. (2008) 'Inhibition of anaerobic digestion process: A review', *Bioresource Technology*, 99(10), pp. 4044–4064. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.

Choi, J., Chang, H.N. and Han, J.-I. (2011) 'Performance of microbial fuel cell with volatile fatty acids from food wastes', *Biotechnology Letters*, 33(4), pp. 705–714. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10529-010-0507-2>.

Citec guidelines The design, production and running of high technology plant for the disposal of urban waste (2004). Available at: <https://www.libreriauniversitaria.it/citec-guidelines-2004-design-production/libro/9788889323083> (Accessed: 2 June 2025).

Cohen, A. *et al.* (1979) 'Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation', *Water Research*, 13(7), pp. 571–580. Available at: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90003-4).

European Environment Agency (2016) *Circular economy in Europe — Developing the knowledge base*. Available at: <https://www.eea.europa.eu/publications/circular-economy-in-europe> (Accessed: 12 December 2023).

Fdez.-Güelfo, L.A. *et al.* (2011) 'The use of thermochemical and biological pretreatments to enhance organic matter hydrolysis and solubilization from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW)', *Chemical Engineering Journal*, 168(1), pp. 249–254. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.074>.

Gardetti, M.A. (2019) 'Introduction and the concept of circular economy', in *Circular Economy in Textiles and Apparel*. Elsevier, pp. 1–11. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102630-4.00001-7>.

Gomes, V.G., Rabines, M. and Bustamante, H. (2016) 'Operating strategies for acid phase digestion: an industrial case study', *Water and Environment Journal*, 30(3–4), pp. 227–234. Available at: <https://doi.org/10.1111/wej.12183>.

Gottardo, M. *et al.* (2017) 'Pilot scale fermentation coupled with anaerobic digestion of food waste - Effect of dynamic digestate recirculation', *Renewable Energy*, 114, pp. 455–463. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.047>.

Gottardo, M. *et al.* (2023) 'Boosting butyrate and hydrogen production in acidogenic fermentation of food waste and sewage sludge mixture: a pilot scale demonstration', *Journal of Cleaner Production*, 404, p. 136919. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136919>.

Han, S.-K. and Shin, H.-S. (2004) 'Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste', *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(6), pp. 569–577. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.001>.

He, M. *et al.* (2012) 'Influence of Temperature on Hydrolysis Acidification of Food Waste', *Procedia Environmental Sciences*, 16, pp. 85–94. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.012>.

Hong, C. and Haiyun, W. (2010) 'Optimization of volatile fatty acid production with co-substrate of food wastes and dewatered excess sludge using response surface methodology', *Bioresource Technology*, 101(14), pp. 5487–5493. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.013>.

Horiuchi, J.-I. *et al.* (2002) 'Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control', *Bioresource Technology*, 82(3), pp. 209–213. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00195-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00195-X).

Huang, Y.L. *et al.* (2002) 'Production of carboxylic acids from hydrolyzed corn meal by immobilized cell fermentation in a fibrous-bed bioreactor', *Bioresource Technology*, 82(1), pp. 51–59. Available at: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00151-1).

ISPRA (2022) *Rapporto Rifiuti Urbani ISPRA edizione 2022*. Available at: <https://www.isprambiente.gov.it/files2022/area-stampa/comunicati-stampa/sintesi-dati-1.pdf> (Accessed: 11 December 2023).

Kumar, M. *et al.* (2021) 'A critical review on biochar for enhancing biogas production from anaerobic digestion of food waste and sludge', *Journal of Cleaner Production*, 305, p. 127143. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127143>.

Kuruti, K. *et al.* (2017) 'Rapid generation of volatile fatty acids (VFA) through anaerobic acidification of livestock organic waste at low hydraulic residence time (HRT)', *Bioresource Technology*, 238, pp. 188–193. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.005>.

Leite, W.R.M. *et al.* (2016) 'Performance and energy aspects of single and two phase thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge', *Renewable Energy*, 86, pp. 1324–1331. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.069>.

Ma, H. *et al.* (2016) 'Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH?', *Waste Management*, 48, pp. 397–403. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.029>.

Mao, C. *et al.* (2015) 'Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, pp. 540–555. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>.

Mengmeng, C. *et al.* (2009) 'Optimal production of polyhydroxyalkanoates (PHA) in activated sludge fed by volatile fatty acids (VFAs) generated from alkaline excess sludge fermentation', *Bioresource Technology*, 100(3), pp. 1399–1405. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.014>.

Micolucci, F. *et al.* (2016) 'Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of the liquid fraction of pressed biowaste for high energy yields recovery', *Waste Management*, 48, pp. 227–235. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.031>.

Min, K. *et al.* (2005) 'Acidogenic fermentation of blended food-waste in combination with primary sludge for the production of volatile fatty acids', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80(8), pp. 909–915. Available at: <https://doi.org/10.1002/jctb.1261>.

Moretto, G. *et al.* (2020) 'An urban biorefinery for food waste and biological sludge conversion into polyhydroxyalkanoates and biogas', *Water Research*, 170, p. 115371. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115371>.

Oh, W. *et al.* (2025) 'Controlling Bicontinuous Polyelectrolyte Complexation for Membrane Selectivity: Redox-Mediated Electrochemical Separation of Volatile Fatty Acids', *Advanced Functional Materials*, 35(6), p. 2410511. Available at: <https://doi.org/10.1002/adfm.202410511>.

Perez-Esteban, N. *et al.* (2024) 'Temperature-driven carboxylic acid production from waste activated sludge and food waste: Co-fermentation performance and microbial dynamics', *Waste Management*, 178, pp. 176–185. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2024.02.026>.

Pervez, Md.N. *et al.* (2022) 'Double-stage membrane-assisted anaerobic digestion process intensification for production and recovery of volatile fatty acids from food waste', *Science of The Total Environment*, 825, p. 154084. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154084>.

Ramos-Suarez, M., Zhang, Y. and Outram, V. (2021) 'Current perspectives on acidogenic fermentation to produce volatile fatty acids from waste', *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 20(2), pp. 439–478. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09566-0>.

Sariatli, F. (2017) 'Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability', *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*, 6(1), pp. 31–34. Available at: <https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>.

Sukphun, P., Sittijunda, S. and Reungsang, A. (2021) 'Volatile Fatty Acid Production from Organic Waste with the Emphasis on Membrane-Based Recovery', *Fermentation*, 7(3), p. 159. Available at: <https://doi.org/10.3390/fermentation7030159>.

Tharani, D. and Ananthasubramanian, M. (2021) 'Process intensification in separation and recovery of biogenic volatile fatty acid obtained through acidogenic fermentation of organics-rich substrates', *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169, p. 108592. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108592>.

Uyar, B. *et al.* (2009) 'Photofermentative hydrogen production from volatile fatty acids present in dark fermentation effluents', *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), pp. 4517–4523. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.057>.

Valentino, F. *et al.* (2017) 'Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers', *New Biotechnology*, 37, pp. 9–23. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.05.007>.

Valentino, F. *et al.* (2018) 'Organic Fraction of Municipal Solid Waste Recovery by Conversion into Added-Value Polyhydroxyalkanoates and Biogas', *ACS*

Sustainable Chemistry & Engineering, 6(12), pp. 16375–16385. Available at: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03454>.

Valentino, F. *et al.* (2019) 'Novel routes for urban bio-waste management: A combined acidic fermentation and anaerobic digestion process for platform chemicals and biogas production', *Journal of Cleaner Production*, 220, pp. 368–375. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.102>.

Valentino, F. *et al.* (2021) 'Enhancing volatile fatty acids (VFA) production from food waste in a two-phases pilot-scale anaerobic digestion process', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), p. 106062. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106062>.

Van Ewijk, S. (2018) *Resource efficiency and the circular economy: concepts, economic benefits, barriers, and policies*, UCL Institute for Sustainable Resources: London, UK. Report. London, UK: UCL Institute for Sustainable Resources. Available at: <http://randd.defra.gov.uk/Default.aspx?Menu=Menu&Module=More&Location=One&ProjectID=20074&FromSearch=Y&Publisher=1&SearchText=resource%20efficiency&SortString=ProjectCode&SortOrder=Asc&Paging=10#Description> (Accessed: 14 December 2023).

Zheng, Y. *et al.* (2025) 'Key enzymatic activities and metabolic pathway dynamics in acidogenic fermentation of food waste: Impact of pH and organic loading rate', *Journal of Environmental Management*, 373, p. 123983. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123983>.