

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN

INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO

(CLASSE DELLE LAUREE SPECIALISTICHE 38S - INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO)

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA IDRAULICA, GEOTECNICA ED AMBIENTALE

ELABORATO DI LAUREA

**MONITORAGGIO DEI PRINCIPALI INTERMEDI DI REAZIONE DEL
PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA DI UN REFLUO OLEARIO
SOTTOPOSTO A PRE- E POST-TRATTAMENTI DI TIPO TERMICO**

RELATORE

CH.MO PROF. ING. FRANCESCO PIROZZI

CORRELATORE

DOTT. ING. LUIGI FRUNZO

CANDIDATE

SONIA DELLA CORTE MATR. 324/227

ANGELA FUSCHETTO MATR. 324/207

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

ABSTRACT

Il continuo e crescente bisogno di approvvigionamento energetico richiede lo sviluppo di sistemi di produzione di energia basati sullo sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili in alternativa ai combustibili fossili d'uso comune e in via di esaurimento. Una possibile soluzione è rappresentata dallo sfruttamento delle biomasse derivanti dall'agro-industria (colture dedicate, scarti dell'agricoltura, scarti dell'agro-industria, reflui zootecnici, etc.) le quali, attraverso un processo di digestione anaerobica, possono essere convertite in un gas biologico (biogas) composto principalmente da metano ed anidride carbonica e quindi utilizzabile per la produzione di energia. La formazione biologica del biogas, e quindi della sua frazione metanigena, è un processo che avviene in assenza di ossigeno e presenza di materiale organico.

Il processo di digestione anaerobica si sviluppa in un ambiente controllato garantendo il contenimento delle emissioni di gas ad elevato effetto serra e producendo al contempo un combustibile ad elevato potere energetico. Il carbonio rilasciato dalla combustione del biogas, sottoforma di CO₂, non contribuisce all'incremento dell'effetto serra, in quanto tale quantità è riassorbita tramite fotosintesi dalle piante che successivamente andranno a ricostituire la biomassa.

Tra i vari substrati derivanti dall' agro-industria, avviabili al processo di digestione anaerobica, risultano le acque di vegetazione olearie (AVO). Lo smaltimento delle AVO costituisce uno dei maggiori problemi ambientali per i paesi del bacino del mediterraneo, in quanto tali reflui contengono un elevato carico inquinante associato ad una elevata concentrazione di sostanze polifenoliche aventi potenti effetti fitotossici. La possibilità di trattare tali reflui mediante un processo di DA, non solo determina la riduzione del carico inquinante, ma offre la possibilità di ricorrere ad una risorsa energetica qual è il biogas.

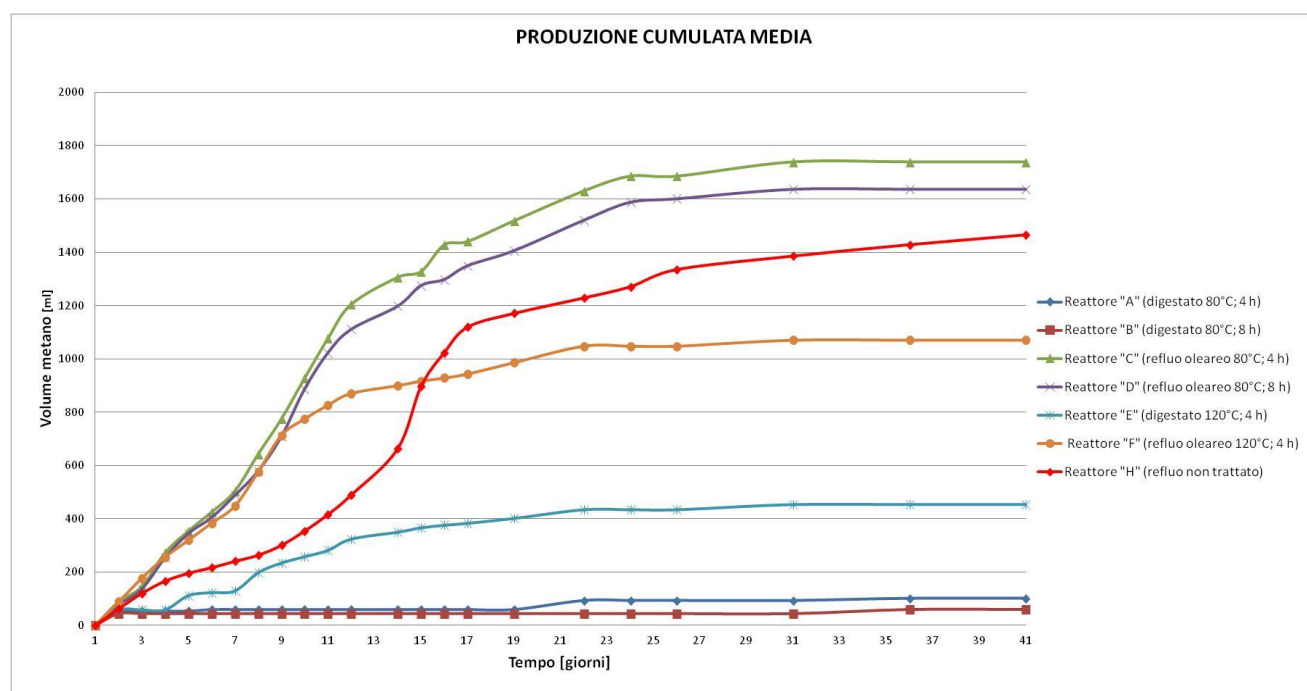
Le attività di tesi sono state focalizzate sullo studio dei meccanismi di reazione che avvengono durante il processo di digestione anaerobica delle AVO. In particolare sono stati analizzati gli andamenti dei principali intermedi di reazione della digestione anaerobica di AVO sottoposte a pre- e a post-trattamenti al fine di ottenere rese depurative migliori e quindi concentrazioni di produzione di biogas maggiori.

Per le attività sperimentali è stato costruito, nel Laboratorio di Ingegneria Sanitaria e Ambientale della facoltà di Ingegneria della Federico II, un impianto di digestione anaerobica in modalità batch in grado di valutare il volume di metano prodotto per le diverse caratteristiche delle matrici in ingresso. Successivamente attraverso un sistema di prelievo IN-OUT è stato possibile analizzare gli intermedi di reazione.

Dai risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni:

Il volume finale di metano prodotto varia al variare della temperatura e del tempo di detenzione in forno, in particolare si osserva che tra i tre reattori contenenti refluo oleario tal quale quello che ha presentato un potenziale di biometanazione maggiore è stato il reattore sottoposto al trattamento termico di 80°C per 4 ore subito seguito dal reattore sottoposto alla stessa temperatura ma per un tempo pari a 8 ore; il reattore contenente refluo oleario sottoposto al trattamento termico di 120°C per 4 ore, invece, è stato quello che ha presentato una produzione di metano inferiore. Per quanto riguarda i tre reattori contenenti refluo oleario precedentemente digerito l'unico che ha presentato una produzione significativa di metano è stato il reattore sottoposto al trattamento termico di 120°C per 4 ore. Questo è dovuto al fatto che a tale temperatura la sostanza organica lignocellulosica è diventata più accessibile ai microrganismi idrolitici.

In tabella sono visibili gli andamenti delle produzioni di metano cumulate relative ai diversi tipi di reattori :



Quanto detto è in linea con l'andamento del COD solubile, dei fenoli totali e degli intermedi di reazione (VFA e composti fenolici). Le concentrazioni del COD solubile per i reattori contenenti refluo oleario tal quale diminuiscono all'aumentare della produzione di metano; mentre nei reattori contenenti refluo oleario già digerito l'andamento del COD solubile si mantiene pressochè costante ad eccezione del reattore sottoposto alla temperatura di 120°C per 4 ore, per il quale l'andamento del COD solubile è simile all'andamento descritto per gli altri reattori.

Il monitoraggio dei fenoli totali attraverso il reattivo di Folin-Ciocalteu ha presentato i seguenti risultati: per i reattori contenenti refluo oleario tal quale la concentrazione dei polifenoli comincia a diminuire a partire dalla fase di metano genesi; mentre nei reattori contenenti refluo oleario già digerito si osserva che la concentrazione dei polifenoli non è costante ma presenta delle lievi oscillazioni durante tutto il periodo della sperimentazione. L'unica eccezione si osserva nei reattori sottoposti al trattamento termico di 120°C , in essi la concentrazione di polifenoli presenta un picco iniziale probabilmente dovuto alla presenza di lignine che proprio a causa dell'elevata temperatura si scompongono in molecole più semplici e quindi più facilmente digeribili da parte dei microrganismi.

Per quanto riguarda gli intermedi di reazione i risultati ottenuti possono essere così riassunti: per l'analisi degli acidi grassi volatili (VFA) si può dire che nei reattori sottoposti a trattamenti termici fattore comune è la presenza di acido acetico che raggiunge concentrazioni elevate nella prima settimana, per poi azzerarsi nei giorni immediatamente successivi. Nei reattori che hanno subito i post-trattamenti termici si rileva la presenza quasi costante dell'acido butirrico che si attesta intorno alle 400 µmoli/litro in tutti e tre i reattori. In particolare nel reattore trattato a 120°C per 4 ore si osserva anche la presenza di acido propionico che si sviluppa fortemente durante la prima settimana dall'inizio del processo di digestione anaerobica; invece per quanto riguarda i composti fenolici possiamo dire che probabilmente è stato individuato nell'acido cicloesancarbossilico (CHCA) l'intermedio chiave di tutto il processo, osserviamo infatti che nei reattori sottoposti a pre-trattamento di tipo termico si ha un accumulo di quest'acido intorno al quindicesimo giorno.

In conclusione possiamo dire che il processo ottimale, che ci permetterebbe di ottenere non solo un aumento della produzione di biogas, ma anche un abbattimento del carico inquinante delle acque di vegetazione potrebbe essere quello che prevede a valle di un trattamento biologico l'applicazione di un pre-trattamento blando, portando il refluo oleario tal quale a temperature non superiori agli 80°C; un processo di digestione anaerobica e un post-trattamento spinto sul refluo oleario in uscita dal digestore non superando, però, la temperatura di 120°C. In particolare attraverso i pre-trattamenti si è avuto un incremento della produzione di biogas del 20% e una riduzione del carico inquinante, inteso sia in termini di COD che di polifenoli, del 50%; mentre attraverso i post-trattamenti applicati ad un refluo oleario precedentemente digerito si è avuto un ulteriore incremento della produzione di biogas del 30% e un ulteriore abbattimento del carico inquinante del 25%.