



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione delle condizioni di processo per la valorizzazione energetica di substrati di scarto biodegradabili attraverso decomposizione biologica per via anaerobica

G. D'Alessandro, G. Dottorini, M. Fabbricino, F. Liotta, L. Pontoni



OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI DI PROCESSO PER LA VALORIZZAZIONE ENERGETICA DI SUBSTRATI DI SCARTO BIODEGRADABILI ATTRAVERSO DECOMPOSIZIONE BIOLOGICA PER VIA ANAEROBICA

G. D'Alessandro, M. Fabbricino, F. Liotta, L. Pontoni (Università degli Studi di Napoli Federico II)
G. Dottorini (Università di Roma "La Sapienza")

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di Energia Elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili"

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Ottimizzazione delle condizioni di processo per la valorizzazione energetica di substrati di scarto lentamente biodegradabili attraverso decomposizione biologica per via anaerobica*"

Responsabile scientifico ENEA: Giulia Massini

Responsabile scientifico Università degli Studi di Napoli Federico II: Massimiliano Fabbricino

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 METODOLOGIA SPERIMENTALE.....	7
2.2 ANALISI DEI RISULTATI.....	10
2.3 MODELLAZIONE MATEMATICA.....	17
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	22
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	23

Sommario

Il documento illustra i risultati ottenuti nel corso di una ricerca sperimentale finalizzata ad ottimizzare le condizioni di processo per la valorizzazione energetica di due substrati di scarto lentamente biodegradabili, ovvero la paglia di grano (PG) e la paglia di fungaia (PF), scarto della produzione industriale di funghi commestibili, mediante Digestione Anaerobica. Nel dettaglio la ricerca ha riguardato la convenienza, sullo sviluppo del processo, del ricorso a configurazioni reattoristiche di tipo bi-stadio, anziché di tipo mono-stadio, nonché l'efficacia dell'utilizzo di inoculi costituiti da un pool batterico selezionato idrogeno produttore, noto come F210, e di una cultura di Funghi Anaerobici Ruminanti (ARF).

I risultati ottenuti hanno mostrato che gli inoculi consentono di aumentare in maniera consistente la produzione di metano, fino al 97% per la paglia di grano, e fino al 134% per la paglia di fungaia. I rendimenti migliori si sono avuti con una configurazione bi-stadio, che ha permesso, per entrambi i substrati, un incremento di circa il 20% della resa in metano rispetto alla configurazione mono-stadio. La presenza dell'inoculo batterico F210 ha consentito inoltre di raggiungere produzioni di idrogeno, al termine della prima fase, non del tutto irrilevanti, confermando la capacità di tale inoculo come idrogeno-produttore.

La sperimentazione eseguita sulla paglia di fungaia in assenza di inoculo fungino, unitamente al confronto dei dati relativi ai due substrati testati, ha mostrato come non sia possibile contare sulla capacità idrolitica dei funghi aerobici per migliorare il processo degradativo dei residui di paglia, e come invece, proprio a causa della decomposizione in fase aerobica, la paglia di fungaia risulti molto sfruttata dal punto di vista delle trasformazioni successive, dando luogo a produzioni di metano più contenute rispetto a quelle ottenibili con la paglia di grano.

Il monitoraggio del processo, eseguito attraverso la misura degli intermedi di reazione, ha rivelato andamenti del tutto coerenti con lo sviluppo delle trasformazioni attese e con i valori misurati di produzione di biogas, confermando che il processo non ha subito nessuna inibizione, e si è svolto con regolarità.

I risultati sperimentali sono stati adoperati per la calibrazione e la validazione di un modello previsionale basato sulle cinetiche di disgregazione-trasformazione e passaggio di fase. Per entrambi i substrati i risultati della calibrazione e della validazione del modello sono stati assai soddisfacenti, arrivando a valori dell'indice di efficacia sempre superiori a 0,95. Ciò ha consentito di concludere che il modello proposto può essere adoperato per lo scale-up dei sistemi studiati, rappresentando un utile strumento per la gestione ed il controllo di impianti a piena scala.

1 Introduzione

La pratica della Digestione Anaerobica di scarti organici biodegradabili costituisce argomento di notevole rilevanza sia in campo ambientale che energetico, giacché consente di risolvere il problema dello smaltimento di rifiuti urbani, agricoli ed industriali attraverso la loro valorizzazione come fonte energetica non convenzionale e rinnovabile, minimizzando, al contempo, gli impatti sulle componenti aria, acqua, e suolo.

La produzione energetica derivante dall'utilizzo del biogas prodotto dalla digestione anaerobica delle biomasse non ha incidenza sull'emissione di gas climalteranti, essendo a bilancio globale nullo in termini di rilascio di anidride carbonica, che al più è pari a quella che la biomassa ha sottratto dall'atmosfera nel corso del proprio ciclo vitale [1]. Essa, inoltre, non dà luogo a formazione di percolati che possano causare inquinamento indotto delle falde acquifere. Infine, essendo rivolta a scarti organici e non a materia vergine, non entra in competizione con altri possibili usi della risorsa organica o del territorio, evitando così di influire negativamente sui cicli economici legati alla produzione alimentare o allo sfruttamento delle aree agricole [2].

Nonostante questi vantaggi, tuttavia, l'applicazione a piena scala della digestione anaerobica di biomasse di scarto non è diffusa come potrebbe, e sono ancora necessari studi a carattere scientifico a scala banco, prodromi alla completa ingegnerizzazione del processo. Nel caso di rifiuti agricoli o agroindustriali la motivazione è da ricercare nella struttura stessa del substrato. La qualifica di scarto, infatti, implica che esso sia stato già sfruttato per usi diversi, ed è dunque frequente che la parte residua, di cui è costituito, sia troppo complessa per essere soggetta ad ulteriori trasformazioni: di conseguenza è raro che un naturale processo di decomposizione anaerobica di biomasse di scarto, non adeguatamente assistito e coadiuvato, possa essere efficace al punto da permettere una sufficiente produzione di metano e quindi di energia che ne consenta l'applicazione in impianti a scala reale.

Per superare queste limitazioni è dunque necessario individuare le modalità di conduzione del trattamento che permettano di massimizzare la produzione di biogas, senza per questo comportare un incremento dei costi operativi o una maggiore complessità gestionale.

Tra le diverse biomasse di scarto, quelle a matrice lignocellulosica svolgono senz'altro un ruolo primario. Gli inventari disponibili in diverse parti del mondo attestano, infatti, che gli scarti lignocellulosici costituiscono lo stock energetico potenziale principale nel campo dei rifiuti [3-6]. Tuttavia la loro struttura, costituita da cellulosa, emicellulosa e lignina, rigidamente legate tra di loro, ne rende complessa l'idrolisi [7-9], che costituisce il primo step per lo sviluppo delle successive reazioni proprie della digestione anaerobica, tanto che negli ambienti naturali solo pochi microrganismi ne completano la degradazione [10-11]. E' pertanto necessario trovare adeguate soluzioni che accelerino questo stadio, consentendo peraltro di mantenere un adeguato equilibrio tra le fasi successive, affinché non si instaurino fenomeni inibitori che possano rallentare o arrestare del tutto la produzione di biogas [12].

A riguardo le strategie messe a punto sono rivolte da un lato alla individuazione di idonei pretrattamenti di natura fisica, chimica e biologica, che facilitino l'avviamento del processo di idrolisi [2, 8, 13-19], e dall'altro all'utilizzo di inoculi microbici [11, 20-25] che, addizionati in una delle fasi del trattamento, consentano di accelerare le cinetiche di trasformazione e di aumentare la resa in termini di produzione di biogas. A ciò si aggiunge l'adozione di configurazioni impiantistiche che permettano di regolarizzare lo sviluppo del processo [20, 23, 26-27], tenuto conto del fatto che nel corso delle trasformazioni successive si producono una serie di intermedi il cui accumulo potrebbe alterare il percorso degradativo desiderato che porta alla metanazione.

I principali pretrattamenti testati con efficacia riguardano la degradazione meccanica, l'adozione di ultrasuoni, di microonde o di processi elettrocinetici, oltre che l'idrolisi termica, l'ossidazione acida o alcalina, i processi termochimici e l'aggiunta di enzimi [18]. Il ricorso a tali pretrattamenti, tuttavia, va valutato caso per caso, giacché l'impiego di ciascuno di essi implica costi energetici e di impianto che non sempre sono giustificati dall'incremento di produzione di biogas [18].

Per quanto concerne l'impiego di inoculi microbici, invece, la scelta è incentrata prevalentemente su microrganismi e funghi ruminanti in colture pure, o sull'impiego di fango attivo, deiezioni animali e digestato prodotto dal trattamento di queste ultime [11, 17]. In questo caso i costi di impianto e di esercizio non subiscono variazioni importanti, sebbene, ancora una volta, l'efficacia vada valutata caso per caso, giacché la risposta dei diversi substrati non è sempre la stessa [2].

In merito alle configurazioni impiantistiche, infine, oltre al ricorso sporadico a soluzioni tipo UASB o SBR [28], nella maggior parte dei casi si ricorre a reattori con flusso a mescolamento completo o a pistone, valutando l'opportunità di mantenere separate le prime due fasi del processo (idrolisi ed acidogenesi con produzione di idrogeno) dalle successive, in relazione alle specifiche cinetiche di processo che si registrano al variare dei substrati e degli eventuali inoculi impiegati.

Nel presente studio l'attenzione è rivolta all'ottimizzazione del processo di Digestione Anaerobica di due substrati lignocellulosici di scarto particolarmente resistenti alla degradazione, ovvero la paglia di grano e la paglia di fungaia, valutando la convenienza del ricorso ad inoculi selezionati e l'opportunità di svolgere il processo in due stadi separati anziché in uno stadio unico, al fine di massimizzare la produzione di biogas.

La scelta di queste due particolari biomasse è di interesse non solo per i substrati in quanto tali, ma anche perché lo studio del processo degradativo che li riguarda può fornire utili indicazioni nelle più frequenti applicazioni della digestione anaerobica che sono quelle riferite a scarti e deiezioni di allevamenti bovini/ovini/bufalini. Il confronto tra la paglia di grano e quella di fungaia, inoltre, permette di operare un paragone tra due substrati di analoga struttura e composizione iniziale, uno dei quali, però, è stato già soggetto all'azione di funghi aerobici, essendo stata sfruttata per la produzione industriale di funghi commestibili.

Allo scopo di accelerare le cinetiche di processo, viene valutata l'efficacia di un potenziamento dei primi due stadi della digestione tramite l'impiego di un pool batterico fermentante, denominato F210, selezionato nei laboratori Enea, e di ceppi di Funghi Anaerobi Ruminanti (ARF). Nel caso della paglia di fungaia, inoltre, nell'ipotesi che questa, prima di divenire biomassa di scarto, sia già stata soggetta, come detto, all'azione di biodegradazione fungina, viene testato anche l'impiego di solo inoculo batterico.

Per entrambi i substrati viene valutata la fattibilità di un processo di digestione eseguito in due fasi successive. Nella prima fase gli stadi di idrolisi e di produzione di idrogeno vengono avviati e portati a regime prima di provvedere all'inoculo con una comunità batterica produttrice di metano. I risultati ottenuti sono poi messi a confronto con quelli ottenuti senza integrazione della comunità metanigena e con quelli ottenuti effettuando l'integrazione della comunità contestualmente all'avvio del processo. Tale operazione è finalizzata a comprendere se la cooperazione di più specie microbiche e fungine, operanti tutte nello stesso tempo, possa essere da preferire, in termini di resa di metano, rispetto allo sviluppo di processi idrolitici e fermentativi eseguiti in serie con inoculi differenti, ed è fondamentale per la definizione della configurazione impiantistica ottimale da impiegare a piena scala.

I risultati ottenuti sono anche adoperati per definire e calibrare un modello matematico predittivo della produzione di biogas, da adoperare in fase di gestione degli impianti, per controllarne il regolare funzionamento e ottimizzarne la conduzione.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologia Sperimentale

Le attività sperimentali sono state svolte a scala banco, utilizzando reattori in vetro temperato funzionanti in modalità batch. Ciascuna prova è stata eseguita in triplo per minimizzare l'errore sperimentale e ridurre la variabilità dovuta alla disomogeneità dei substrati. Le prove sono state suddivise in due serie successive realizzate in collaborazione con l'ENEA: la prima serie è stata effettuata nei laboratori dell'Università di Napoli su reattori del volume utile di 120 mL, e la seconda su reattori del volume utile di 1200 mL presso i laboratori ENEA, allo scopo di verificare l'attendibilità dei risultati a seguito dello scale-up, ed avere al contempo a disposizione due serie omogenee di dati sperimentali con i quali effettuare sia la calibrazione che la validazione di un modello matematico di simulazione dei processi testati nel corso della ricerca.

I reattori sono stati mantenuti tutti in condizioni di mescolamento completo. Il processo è stato sviluppato in mesofilia, alla temperatura di 38°C, immergendo i reattori in un bagno termostato. Le condizioni anaerobiche sono state garantite dall'utilizzo di un sistema di chiusura ermetica dei reattori dopo il riempimento, e dal flussaggio con azoto dei reattori stessi in modo da eliminare l'aria dallo spazio di testa. Prima dell'utilizzo, inoltre, i reattori già contenenti le aliquote di substrato sono stati sterilizzati a secco in autoclave per ridurre la preventiva idrolisi delle paglie. Allo scopo di assicurare condizioni ottimali di pH, in tutte le prove il substrato è stato diluito in tampone fosfato (0,1 M).

Come già indicato in precedenza i substrati testati nella campagna sperimentale sono stati due, ovvero la Paglia di Grano (PG) e la Paglia di Fungiaia (PF). Tali substrati sono stati adeguatamente caratterizzati in termini di solidi totali (ST) e solidi volatili (SV) in modo da garantire che tutti i test potessero essere svolti in condizioni note e controllate di carico organico e contenuto di solidi. I risultati della caratterizzazione sono riassunti in Tabella 2.1.1.

Tabella 2.2.1. Caratteristiche dei substrati adoperati

	ST (%)	SV (%)
Paglia di grano	92,4	84,7
Paglia di fungaia	26,1	20,2

Per le diverse condizioni di prova sono stati adoperati tre inoculi microbici distinti, ovvero un inoculo metanigeno (IM), e due inoculi, rispettivamente, da un pool batterico che favorisce l'idrogeno produzione (F210), e da una mix di due ceppi puri di Funghi Anaerobi Ruminali (ARF) con ottime capacità idrolitiche (*Neocallimastix sp* e *Orpinomyces sp*).

I reattori sono stati allestiti in condizioni wet (o ad umido), mantenendo quindi una concentrazione di solidi sospesi totali non superiore al 5%. Per alcuni di essi si è scelta una configurazione bi-fase, mantenendo separate le fasi di idrogeno-produzione e quella di metano-produzione, e provvedendo quindi all'aggiunta degli inoculi microbici e fungini 72 h prima dell'inoculo con comunità metanigena, ottenuta da un impianto pilota configurato CSTR, funzionante presso il C.R. ENEA Casaccia. Per gli altri reattori si è adottata invece una configurazione mono-fase, provvedendo all'aggiunta contemporanea di tutti gli inoculi.

Nel dettaglio le condizioni di funzionamento testate sono state le seguenti (Figura 2.2.1): i) trattamento della PG con solo IM; ii) trattamento, per 72 h, della PG con gli inoculi F210 ed ARF per accelerare e potenziare l'idrolisi e la produzione di idrogeno, e successiva aggiunta dell'IM; iii) trattamento della PG con aggiunta contemporanea degli inoculi F210, ARF e IM; iv) trattamento della PF con solo IM; v) trattamento, per 72 h, della PF con gli inoculi F210 ed ARF, e successiva aggiunta dell'IM; vi) trattamento, per 72 h, della PF con il solo inoculo F210, nell'ipotesi che il substrato fosse già stato soggetto alla degradazione fungina per la sua stessa provenienza, e successiva aggiunta dell'IM; vii) trattamento del solo IM (prova di bianco). Non è stato necessario effettuare prove di bianco su reattori contenenti unicamente tampone fosfato e inoculi puri, perché prove sperimentali preliminari hanno dato risultati nulli. L'inoculo batterico F210 è stato caratterizzato microbiologicamente presso l'ENEA [29].

prove	substrati	inoculi al t ₀	inoculo IM dopo 168 ore	configurazione processo
A	PG	IM		monofase
B	PG	ARF + F210	IM	bifase
C	PG	ARF + F210 + M		monofase
D	/	IM		monofase
E	PF	IM		monofase
F	PF	ARF + F210	IM	bifase
G	PF	F210	IM	bifase
H	PF	FR + F210 + M		monofase

Figura 2.2.1. Disegno sperimentale

In Tabella 2.2.2 è riassunto il contenuto dei reattori da 120 mL, nella prima serie di prove (A, B, C, D, E, F, G, H), mentre serie di prove (A1, B1, E1, F1, D1) sono state condotte (in ENEA) a scala 10x, utilizzando batch da 1200 mL mantenendo costanti i rapporti tra peso del substrato (gVS/L), volume di coltura e dimensione dei batch. In Tabella 2.2.3 è riassunto l'elenco delle prove successivamente ripetute in ENEA in reattori da 1200 mL per la validazione dei modelli cinetici.

Tabella 2.2.2. Contenuto dei reattori da 120 mL (prima serie di prove)

Test	Tampone (mL)	PG (g)	PF (g)	F210 (mL)	ARF (mL)	IM (ml)
A	50	0,472				12,5
B	40	0,472		5	5	12,5
C	40	0,472		5	5	12,5
D	50					12,5
E	50		1,980			12,5
F	40		1,980	5	5	12,5
G	45		1,980	5		12,5
H	40		1,980	5	5	12,5

Tabella 2.2.3 – Contenuto dei reattori da 1200 mL (seconda serie di prove)

Test	Tampone (mL)	PG (g)	PF (g)	F210 (mL)	ARF (mL)	IM (ml)
A1	500	4,72				125
B1	400	4,72		50	50	125
E1	500		19,80			125
F1	400		19,80	50	50	125

Il rapporto substrato e biomassa in gSV/L (F/M, Food to Microorganism ratio) è stato definito sulla base delle sperimentazioni riportate nel Rapporto AdP della precedente annualità, dove sono stati presentati i risultati delle prime sperimentazioni condotte con ARF su paglia, mirate alla produzione di metano. La prova D è stata allestita per verificare la biometanazione potenziale dell'inoculo IM.

Le misure effettuate nel corso del processo hanno riguardato, oltre al monitoraggio del pH, la caratterizzazione quantitativa e qualitativa del gas prodotto e la determinazione degli acidi volatili grassi a catena corta (AVS).

Per la misura quantitativa del gas si è adottato un sistema volumetrico a spostamento di liquido (Water Displacement) Esso prevede l'utilizzo di una siringa graduata su cui è montata una piccola valvola a farfalla per consentirne l'apertura e la chiusura. Durante la misura tale siringa viene riempita completamente del liquido barriera (acqua) e immersa in un *becher*. Il gas viene convogliato alla siringa attraverso un tubicino dotato di un sistema aperto/chiuso all'estremità, dove un ago sterile permette il passaggio del biogas dal reattore al sistema di misura. Il biogas viene così fatto gorgogliare nella parte di siringa immersa nel *becher* e, andando ad occuparne lo spazio di testa, crea una sovrappressione che spinge il liquido contenuto nella siringa stessa verso il basso fino a ristabilire l'equilibrio di pressione. Il volume di liquido spostato rappresenta la misura del biogas prodottosi nel reattore.

Per l'analisi qualitativa, invece, si è provveduto a prelevare, con altra siringa, il biogas dallo spazio di testa della siringa graduata attraverso la valvola a farfalla, e ad analizzarlo adoperando un gascromatografo Varian Star 3400 per determinare la concentrazione di metano, idrogeno ed anidride carbonica.

Contemporaneamente al campionamento del gas è stato effettuato anche un campionamento del digestato per l'analisi degli acidi volatili, eseguita con l'ausilio di un HPLC Knauer, dotato di detector Jasco RI-2031 Plus.

Complessivamente, considerando solo la prima serie di prove, sono state svolte all'incirca 300 analisi gascromatografiche, e 250 analisi per la misura degli acidi su 24 diversi reattori.

Tutte le analisi sono state effettuate seguendo metodiche standard. Nel corso dell'intera sperimentazione sono stati adoperati, per le determinazioni analitiche, reagenti a grado di laboratorio ed acqua ultrapura per eseguire ogni tipo di diluizione.

L'attività sperimentale descritta è stata preceduta da una serie assai numerosa di test (poco meno di 400), che hanno consentito di ottimizzare le condizioni di prova e di misura. Per esigenze di sintesi e linearità di esposizione i risultati ottenuti in tali prove preliminari non sono oggetto di esposizione del presente documento.

2.2 Analisi dei risultati

I risultati delle prove eseguite sui reattori da 120 mL, relativi alla produzione di gas, sono riassunti nelle Tabelle 2.2.1 e 2.2.2 e nelle Figure 2.2.1 e 2.2.2. In particolare in Tabella 2.2.1 sono riportati i dati della produzione di idrogeno al termine della Fase 1, in termini di: i) percentuale rilevata nel gas prodotto; ii) produzione complessiva; iii) resa per grammo di substrato ($\text{mL}\cdot\text{gSV}^{-1}$). In Tabella 2.2.2, invece, sono riportati gli stessi dati riferiti alla produzione di metano al termine del processo. Ovviamente i dati di Tabella 2.2.1 sono limitati alle prove bi-fase, mentre quelli di Tabella 2.2.2 includono anche le prove mono-fase.

Tabella 2.2.1. Produzione di idrogeno al termine della Fase 1 nelle prove in configurazione bi-fase: sono riportate le concentrazioni percentuali e le produzioni cumulative

Prova	H ₂ (%)	H ₂ (mL)	H ₂ ($\text{mL}\cdot\text{gSV}^{-1}$)
B	3,6±0,4	36,2±4,4	90,5
F	2,7±0,3	28,3±5,0	19,5
G	0,8±0,1	7,8±1,7	70,1

Tabella 2.2.2. Produzione di metano al termine delle prove in configurazione bi- e mono-fase: sono riportate le concentrazioni percentuali e le produzioni cumulative

Prova	CH ₄ (%)	CH ₄ (mL)	CH ₄ (mL·gSV ⁻¹)
A	28,7±3,8	460±60	1148±60
B	46,1±3,2	906±51	2262±51
C	40,8±1,2	789±19	1973±19
E	20,6±1,8	281±20	703±21
F	34,2±1,0	658±73	1645±73
G	25,7±2,7	384±37	960±37
H	30,3±3,4	510±41	1275±41

Come si può osservare dai dati riportati, negli esperimenti in cui è stato adoperato l'inoculo F210 unitamente all'inoculo ARF si è avuta una maggiore produzione di idrogeno, la quale è stata più contenuta in presenza di soli funghi anaerobici ruminali, a conferma del fatto che questi ultimi contribuiscono sicuramente al processo idrolitico del substrato, ma apportano un contributo assai parziale alla fase specifica di idrogeno-produzione.

L'integrazione della comunità metanigena con entrambi gli inoculi, F210 idrolitico e acidogenico, e ARF prevalentemente idrolitico, ha anche garantito un deciso incremento della produzione di metano, che è stata poi massimizzata nelle configurazioni bi-fase, come mostrato dai valori dell'indice di incremento percentuale (Δ%) riportato in Tabella 2.2.3, e calcolato come:

$$\Delta\% = \frac{P_{\text{inoculo}} - P_0}{P_0} \cdot 100 \tag{2.2.1}$$

in cui:

P_{inoculo} = produzione di metano (mL) nella prova con inoculo ARF e/o F210;

P_0 = produzione di metano (mL) nella prova senza inoculo ARF e/o F210.

Tabella 2.2.3. Incremento della produzione di metano in presenza di inoculo ARF e/o F210

	Prova A	Prova B	Prova C	Prova E	Prova F	Prova G	Prova H
Δ%	-	97	72	-	134	37	82

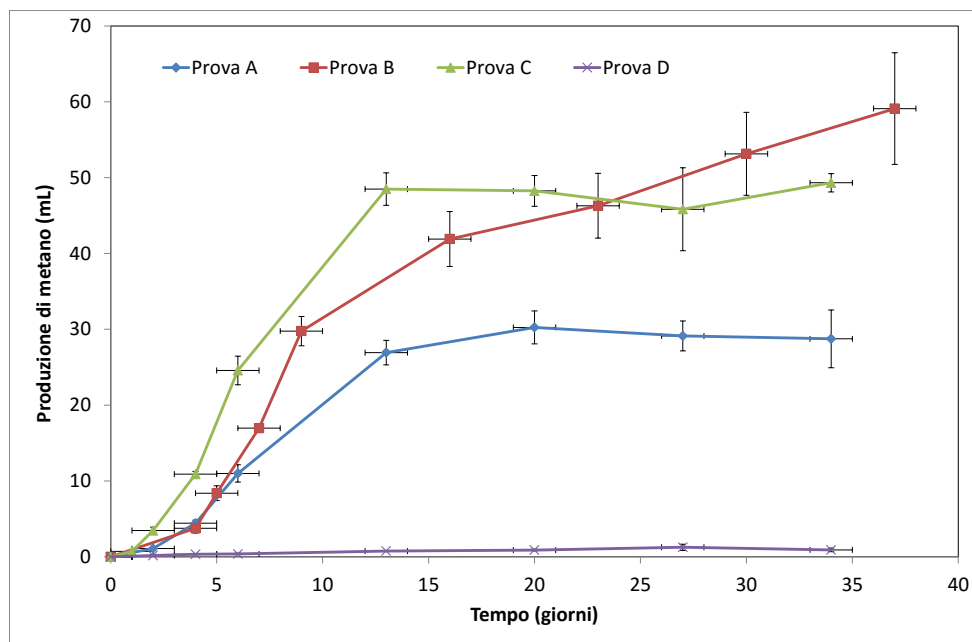


Figura 2.2.1. Produzione cumulativa di metano da paglia di grano nel corso delle prove sperimentali

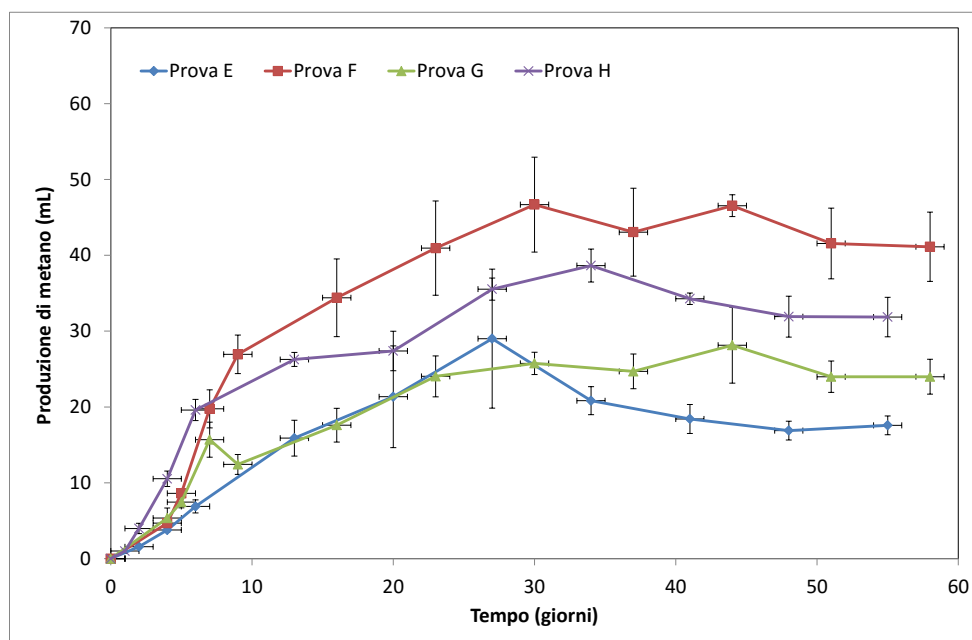


Figura 2.2.2. Produzione cumulativa di metano da paglia di fungaia nel corso delle prove sperimentali

La presenza del solo inoculo ARF ha causato un incremento meno sensibile del rendimento del processo, concordemente con quanto previsto dall'esame dei valori relativi alla produzione di idrogeno. Confrontando invece le produzioni di metano per i due substrati si evince che questa è stata sempre più elevata per la paglia di grano, così come è stata più elevata, per questo substrato, l'ottimizzazione del processo dovuta all'introduzione degli inoculi F210 e ARF. Si può dunque ipotizzare che per la paglia di fungaia la pregressa azione dei funghi aerobici (*Pleurotus*) abbia favorito la degradazione del substrato lignocellulosico più facilmente disponibile utilizzato per la produzione dei corpi fruttiferi e pertanto abbia concentrato nelle paglie residue la frazione più resistente alla degradazione. In altre parole nella paglia di fungaia residuano componenti poco sfruttabili dall'azione microbica, e quindi meno valorizzabili dal punto di vista energetico.

Va segnalato che in tutte le prove il processo si è svolto con regolarità: il pH è andato oscillando tra valori compresi tra 6,5 e 7,0, raggiungendo, al termine degli esperimenti, un valore di 6,5, e nessuna traccia di metano è stata rilevata nel corso della prima Fase d volta a produrre idrogeno, a conferma del fatto che negli inoculi non erano attivi batteri metanigeni.

Le Figure 2.2.1 e 2.2.2 illustrano le cinetiche di produzione di metano rispettivamente per le prove su paglia di grano e su paglia di fungaia. Come si può facilmente notare i trend sono sostanzialmente confrontabili a prescindere dal substrato considerato e dalla configurazione adottata, e presentano, dopo una fase di ritardo, un andamento crescente con velocità via via ridotta, fino al raggiungimento di un valore pressoché asintotico. Tale andamento viene usualmente descritto dalla legge di Gompertz espressa dall'equazione:

$$M(t) = M_{max} \cdot \exp\left\{-\exp\left[\frac{r_M}{M_{max}} \cdot (\lambda_M - t)\right]\right\} \quad (2.2.1)$$

in cui:

$M(t)$ = produzione di metano al tempo t (mL);

M_{max} = massima produzione di metano (mL);

r_M = tasso di produzione di metano ($mL \cdot h^{-1}$);

λ_M = tempo di ritardo nella produzione di metano (h);

I valori dei parametri della Legge di Gompertz ottenuti dal fitting dei dati sperimentali con i dati teorici sono riassunti in Tabella 2.2.4. In tutti i casi il coefficiente di correlazione tra dati teorici e dati sperimentali, R^2 , è risultato maggiore di 0,95.

Tabella 2.2.4. Parametri della legge di Gompertz

	Prova A	Prova B	Prova C	Prova E	Prova F	Prova G	Prova H
M_{max} (mL)	10	28	24	6	23	10	16
R_M ($mL \cdot h^{-1}$)	2,7	1,8	5,0	0,01	5,0	2,3	0,01
R^2	0,97	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97

I dati relativi alla produzione ed alla speciazione di acidi volatili nel corso del processo di trasformazione sono riportati nelle Figure 2.2.3-2.2.8. Per facilità di lettura le Figure riportano solo i valori medi ottenuti dalle tre repliche.

Com'è possibile osservare la concentrazione di acido lattico si mantiene sempre molto bassa, indicando una buona transizione tra la fase di acido-produzione e quella di metano-produzione. L'unica eccezione è costituita dalla prova C, eseguita in mono-fase sulla paglia di grano, suggerendo che la presenza degli inoculi F210 e ARF, favorendo la biodegradabilità di questo substrato, fa sì che il processo di digestione sia nel complesso, limitato dalle cinetiche della metano-produzione: ciò non si verifica, invece, per la paglia di fungaia che, come già evidenziato, è costituita da componenti già parzialmente sfruttate dalla biodegradazione di funghi aerobici, e quindi è meno disponibile per successive trasformazioni.

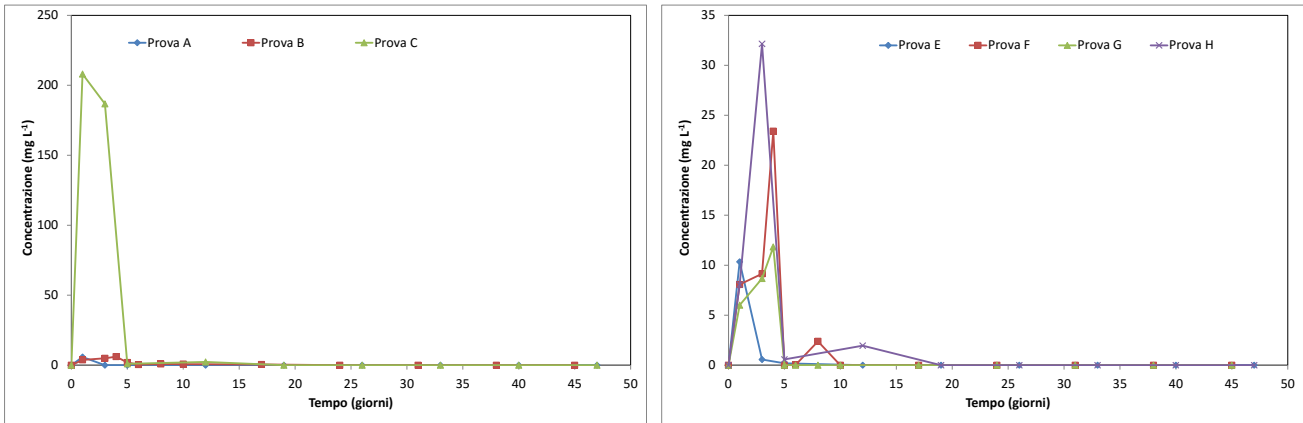


Figura 2.2.3. Concentrazione di acido lattico rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di grano e paglia di fungaia

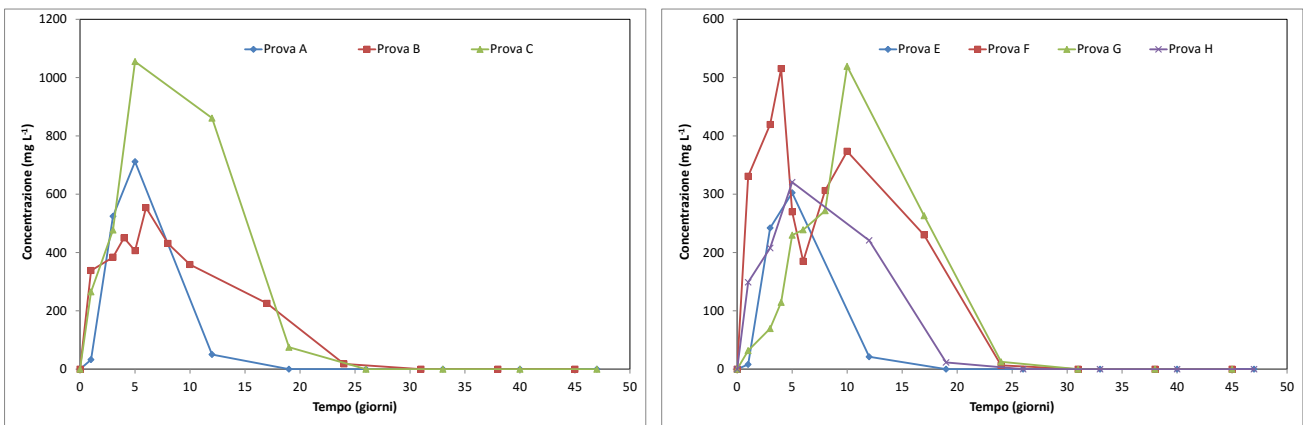


Figura 2.2.4. Concentrazione di acido acetico rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di grano e paglia di fungaia

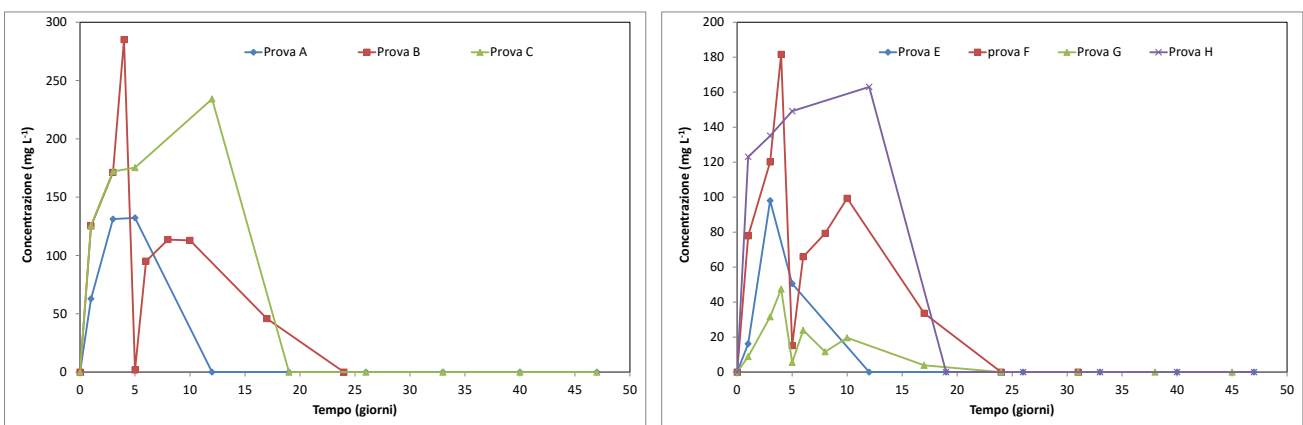


Figura 2.2.5. Concentrazione di acido propionico rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di grano e paglia di fungaia

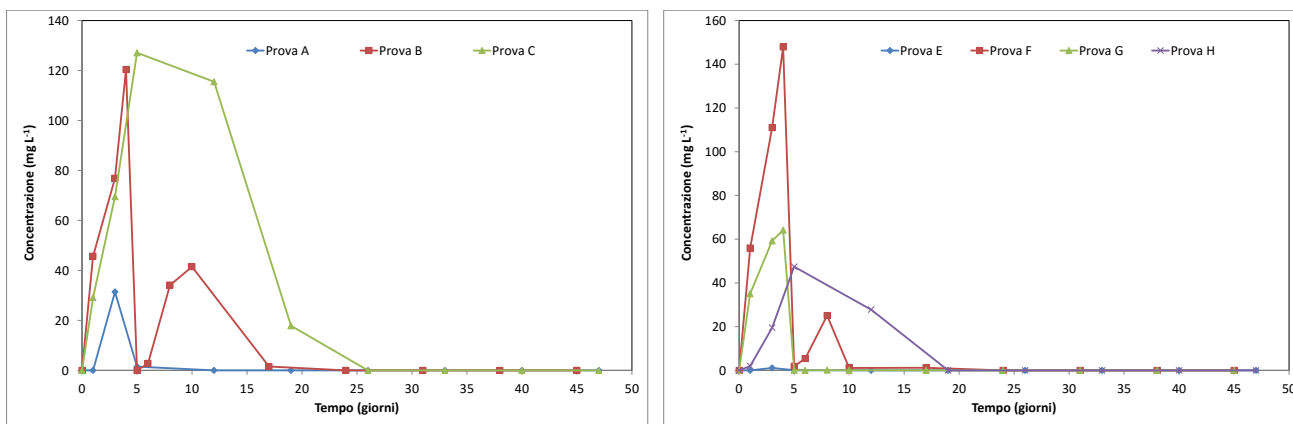


Figura 2.2.6. Concentrazione di acido butirrico rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di grano e paglia di fungaia

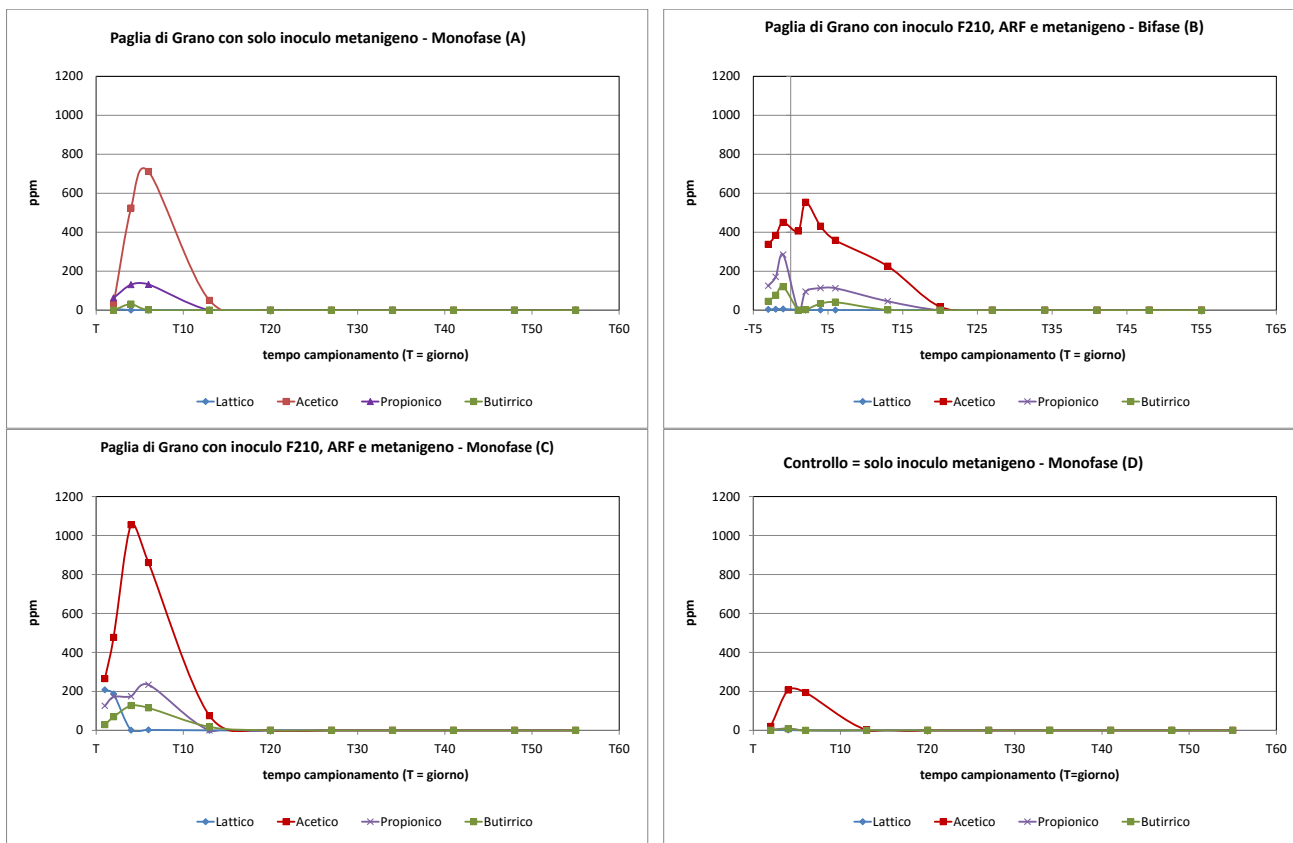


Figura 2.2.7. Andamento delle concentrazioni di acidi volatili grassi rilevate nel corso delle diverse prove sperimentali su paglia di grano e controllo

Così come accade per l'acido lattico, anche per l'acido acetico si rivela un unico picco di concentrazione particolarmente elevato per la prova C, attribuibile a considerazioni analoghe a quelle appena effettuate. I picchi di acido acetico sono due, ma più contenuti, nelle prove B ed F: il primo corrispondente al termine dell'acido-produzione, ed il secondo all'inizio della metano-produzione. La mancanza di un secondo picco evidente nel corso dell'altra prova bi-fase eseguita sulla paglia di fungaia (prova G), testimonia, a sua volta, che solo la co-presenza degli inoculi F210 e ARF determina una distinzione netta tra la prima fase idrolitica (con picco di produzione di acidi e di idrogeno) e la fase metanigena (con picco di produzione di acido acetico associato alla produzione di metano), ottimizzando la prima e favorendo la produzione di idrogeno.

Per quanto attiene gli andamenti degli altri acidi monitorati, ovvero il propionico ed il butirrico, si osserva, per le prove bi-fase, un picco in corrispondenza dell'ultimo giorno della Fase 1, ed un successivo consumo nei giorni immediatamente successivi all'introduzione dell'inoculo metanigeno. Questo andamento è connesso alla produzione di acidi ad opera dei ceppi microbici e fungini responsabili della idrogeno-produzione, ed al successivo consumo degli stessi ad opera dei batteri metanigeni, cui è associata invece la metano-produzione.

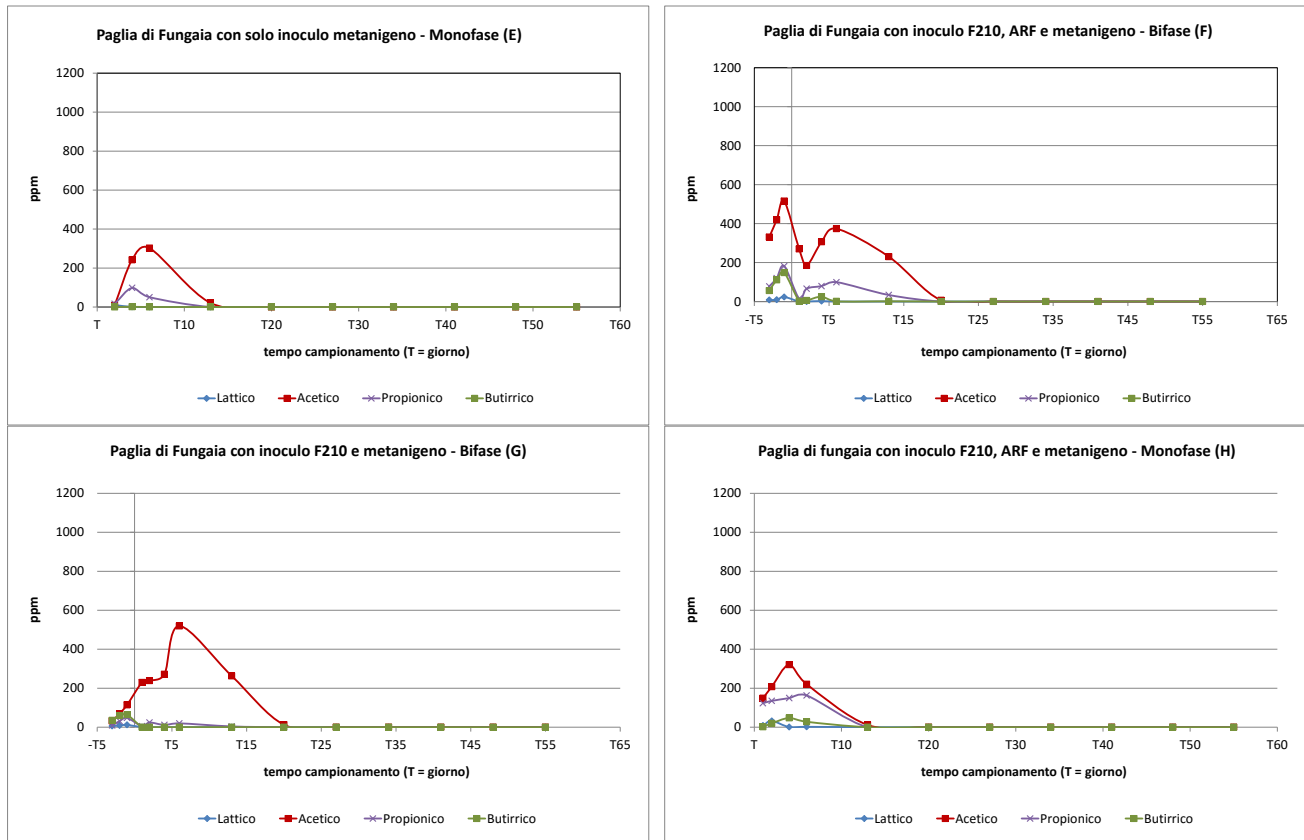


Figura 2.2.8. Andamento delle concentrazioni dei vari acidi volatili grassi rilevate nel corso delle prove sperimentali su paglia di fungaia

Qualche ulteriore considerazione meritano le prove mono-fase con solo inoculo metanigeno, che in genere hanno portato a concentrazioni più basse degli acidi monitorati. In particolare la prova E ha avuto una produzione di acido propionico e butirrico diversa rispetto all'altra prova mono-fase su paglia di fungaia, che porterebbe a concludere che la presenza dei ceppi batterici e fungini puri determina un accumulo degli acidi volatili grassi a catena più lunga.

Un quadro sintetico e confermativo delle considerazioni fin qui riportate si rileva dall'osservazione delle Figure 2.2.9 e 2.2.10 che illustrano l'andamento delle concentrazioni medie di acidi volatili totali grassi (TVFA), confrontandole con le corrispondenti produzioni di metano (Figure 2.2.1 e 2.2.2).

Per quanto attiene la paglia di grano si nota che la produzione maggiore di TVFA si ottiene nella prova C, cui è associata anche la produzione giornaliera più elevata di metano tra il 10° ed il 15° giorno di prova. Al contrario alla prova A corrisponde una minore produzione di TVFA associata ad una produzione giornaliera di metano più ridotta. Ciò conferma che l'assenza dei ceppi F210 e ARF determina una produzione più bassa di metano, alla quale è associata una produzione più bassa di acidi. Nel corso della prova B, invece, si notano due picchi di produzione, il primo relativo alla fase idrolitica ed il secondo alla fase metanigena. Si osserva infatti che al 5° giorno si verifica una brusca riduzione di TVFA, corrispondente all'introduzione di batteri metanigeni, che determina anche una più elevata produzione di CH₄. Tale andamento dimostra che la configurazione bi-fase riduce gli accumuli di TVFA, ottimizzando il processo, e favorendo la produzione di

metano e quindi la valorizzazione energetica del substrato, più di quanto non faccia la configurazione mono-fase.

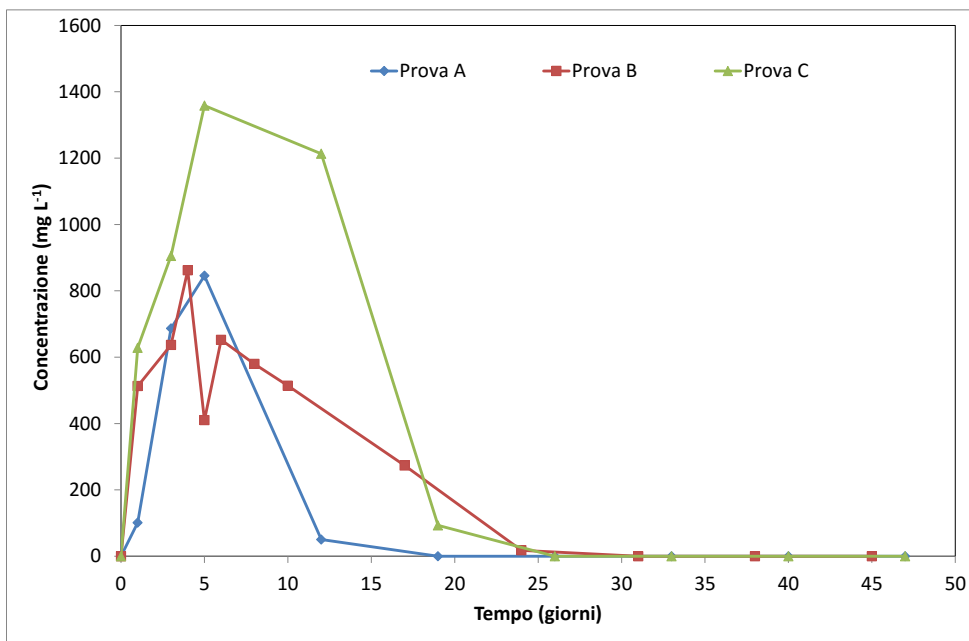


Figura 2.2.9. Concentrazione di TVFA rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di grano

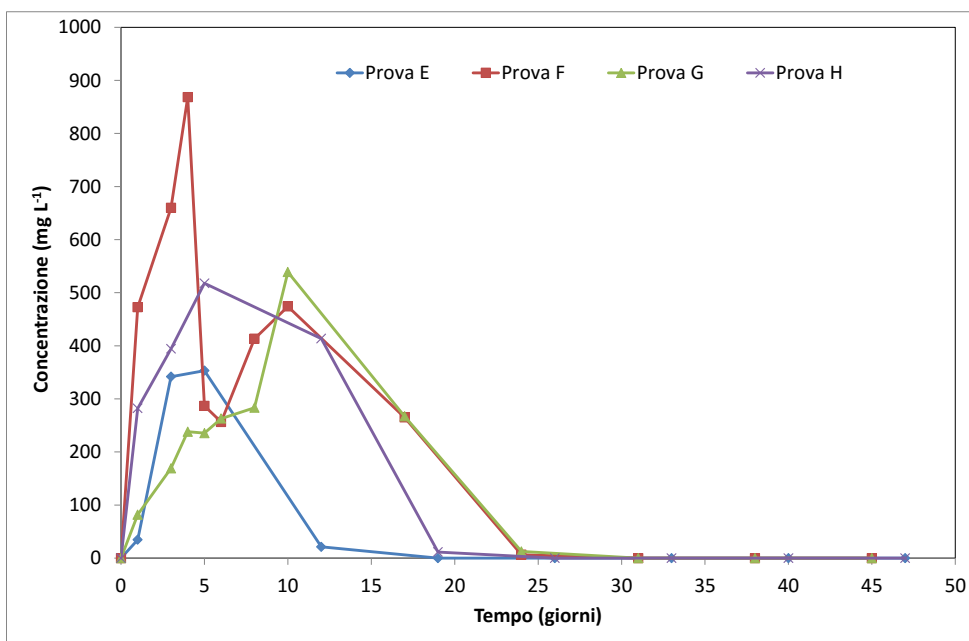


Figura 2.2.10. Concentrazione di TVFA rilevata nel corso delle prove sperimentali su paglia di fungaia

Per quanto attiene invece la paglia di fungaia si osserva che la produzione maggiore di TVFA si ha nel corso della prova F, durante la quale si registra la produzione giornaliera più elevata di metano tra il 5° ed il 25° giorno di misura. Una riduzione di entrambe le produzioni si ottiene invece nella prova G, caratterizzata dall'assenza dell'inoculo fungino. Ciò è in particolare evidente nella Fase 1, che presenta un picco di produzione di TVFA nella prova F, assente nella prova G. La prova H, infine, eseguita in mono-fase, ha una produzione di TVFA più contenuta e traslata temporalmente, a causa dell'assenza della fase di dark fermentation, ed una ulteriore riduzione si verifica nella prova E, anch'essa eseguita in mono-fase ma senza la presenza delle due colture pure.

2.3 Modellazione Matematica

I risultati ottenuti dalle prove di biometanazione, ed in particolare quelli relativi alla produzione di metano, sono stati adoperati per la calibrazione e la validazione di un modello matematico predittivo, utile in fase di gestione e di controllo degli impianti a piena scala.

Il modello, di tipo differenziale, descrive in maniera semplificata, attraverso equazioni di bilancio di massa, le diverse fasi del processo di trasformazione delle biomasse lignocellulosiche. Poiché le cinetiche considerate dal modello sono, oltre a quella di Bioconversione, quella di Disintegrazione e quella di passaggio di fase dei gas (Gas-Transfer), esso è indicato come modello BDG-T.

Nel dettaglio le equazioni su cui si basa il modello sono le seguenti:

$$\frac{dC}{dt} = -k_d \cdot C \quad (2.3.1)$$

$$\frac{dS_H}{dt} = -(1 - Y_H) \cdot k_{m,H} \cdot \frac{S_H}{k_s + S_H} \cdot X_H + \alpha \cdot k_d \cdot C - k_{LH} \cdot (S_H - 16 \cdot k_H \cdot p_H) \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (2.3.2)$$

$$\frac{dS_M}{dt} = (1 - Y_H) \cdot k_{m,H} \cdot \frac{S_H}{k_s + S_H} \cdot X_H + (1 - \alpha) \cdot k_d \cdot C - k_{LM} \cdot (M - 64 \cdot k_M \cdot p_M) \cdot \frac{V_L}{V_G} \quad (2.3.3)$$

$$\frac{dM}{dt} = \beta \cdot k_{LM} \cdot (M - 64 \cdot k_M \cdot p_M) \cdot \frac{V_L}{V_G} - \left(\frac{p_{gas} - p_{gas,lim}}{p_{gas}} \right) \cdot M \quad (2.3.4)$$

in cui:

C = concentrazione di substrato;

k_d = costante di disgregazione;

S_H = concentrazione di idrogeno in fase liquida;

Y_H = coefficiente di resa microbica;

$k_{m,H}$ = massimo tasso di crescita della biomassa idrogenotrofa;

k_s = costante di semisaturazione dell'idrogeno;

X_H = concentrazione biomassa idrogenotrofa;

α = coefficiente di partizione disgregazione/idrogenotrofi;

k_{LH} = costante di trasferimento dell'idrogeno dalla fase liquida a quella gassosa;

k_H = costante di Henry per l'idrogeno;

p_H = pressione parziale dell'idrogeno;

V_L = volume della fase liquida;

V_G = volume dello spazio di testa;

S_M = concentrazione di metano in fase liquida;

k_{LM} = costante di trasferimento del metano dalla fase liquida a quella gassosa;

k_M = costante di Henry per il metano;

p_M = pressione parziale del metano;

M = concentrazione di metano in fase gassosa;

β = coefficiente di gas-transfer;

p_{gas} = somma delle pressioni parziali dei gas;

$p_{gas,lim}$ = valore della pressione limite.

La prima equazione esprime la cinetica di disintegrazione del substrato a mezzo di una espressione del primo ordine, come riportato in letteratura [30]. Nel caso della degradazione anaerobica di substrati lignocellulosici tale cinetica è considerata come quella più lenta, e quindi come quella limitante dell'intera trasformazione [31-33]. Rispetto ad essa le cinetiche di acidogenesi e acetogenesi sono molto più veloci, e vengono quindi trascurate dal modello anche nella scrittura delle successive equazioni di bilancio.

Sulla base di tale presupposti la seconda equazione descrive la produzione dell'idrogeno in fase liquida derivante dalla biotrasformazione del substrato, ammettendo che essa possa essere espressa direttamente in funzione della cinetica di disgregazione, a mezzo di un parametro correttivo che tenga conto del fatto che solo una parte del substrato è convertito in idrogeno (α), mentre la parte restante ($1-\alpha$) contribuisce alla produzione di metano. Nell'equazione di bilancio, inoltre, compare un termine che descrive la metanogenesi idrogenotrofa, ovvero la conversione in metano di parte dell'idrogeno in forma solubile. Tale processo viene modellato a mezzo di una cinetica alla Monod, inserendo una opportuna costante di semisaturazione (k_s). L'ultimo termine che contribuisce al bilancio, infine, è relativo al gas-transfer, ovvero al passaggio dell'idrogeno dalla fase solubile a quella gassosa in funzione della pressione parziale dei diversi gas presenti nel sistema. In maniera simile la terza equazione descrive la produzione di metano in fase liquida effettuando un bilancio tra l'aliquota che deriva dalla biotrasformazione, quella che deriva dalla metanogenesi idrogenotrofa (che questa volta da un apporto positivo all'accumulo di metano), e quella che deriva dal passaggio del metano dalla fase liquida a quella gassosa. La quarta equazione, infine, descrive la produzione di metano in fase gassosa, derivante unicamente dal processo di gas-transfer.

Nel modello è omessa la simulazione della produzione dell'idrogeno in fase gassosa per ridurre il numero di parametri da calibrare.

Complessivamente i parametri del modello così formulato risultano numerosi, ma molti di essi possono essere desunti dalla letteratura vigente (Tabella 2.3.1). Si è quindi scelto di operare la calibrazione di soli tre parametri, particolarmente significativi per le specifiche caratteristiche del substrato e delle modalità di esecuzione delle prove, ovvero: 1) la costante di disintegrazione; 2) il coefficiente di partizione disgregazione/idrogenotrofi; 3) il coefficiente di gas transfer.

Tabella 2.3.1. Parametri del modello BDG-T desunti dalla letteratura

Parametro	Unità di misura	Valore
$k_{m,H}$	d^{-1}	0,35
k_s	$kg\ COD \cdot d^{-1}$	0,0006
Y_H	-	0,009
k_{LH}	d^{-1}	3,84
k_{LM}	d^{-1}	2,16
k_H	$mol \cdot bar^{-1}$	0,00078
k_M	$mol \cdot bar^{-1}$	0,0014
$p_{gas,lim}$	bar	1,25

Allo scopo si sono assunte, come note, le coppie di valori puntuali della produzione di metano nel tempo, ($t, M(t)$), desumendoli dall'insieme della prima serie di prove, ovvero quelle effettuate su reattori da 120 mL, e sono stati fatti variare i parametri sopra elencati minimizzando la differenza tra i valori simulati e quelli misurati attraverso la stima del coefficiente di correlazione lineare, R^2 .

I risultati della calibrazione sono riassunti in Tabella 2.3.2, mentre in Figura 2.3.1 e Figura 2.3.2 sono riportati, in maniera comparativa, i dati della produzione di metano derivanti dalla simulazione matematica e dalle prove sperimentali eseguite, rispettivamente, sulla paglia di grano e su quella di fungaia. Come si può desumere dalla Tabella citata, per entrambi i substrati si è ottenuta un'ottima correlazione tra i dati sperimentali e quelli del modello, registrando valori di R^2 superiori a 0,94 per tutte le condizioni esaminate.

Tabella 2.3.2. Risultati della calibrazione del modello di BDG-T

	Prova A	Prova B	Prova C	Prova E	Prova F	Prova G	Prova H
K_d (d^{-1})	0,58	0,70	0,73	0,50	0,60	0,62	0,65
β	1	10	2	1	8	5	2
α	0,10	0,11	0,12	0,10	0,11	0,12	0,11
R^2	0,94	0,95	0,95	0,96	0,97	0,98	0,98

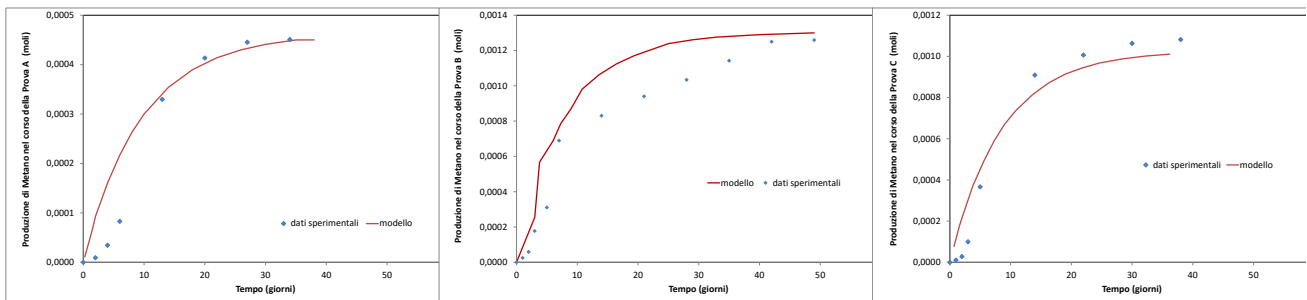


Figura 2.3.1. Confronto tra i risultati sperimentali e quelli derivanti dal modello di BDG-T per i reattori da 120 mL alimentati con paglia di grano

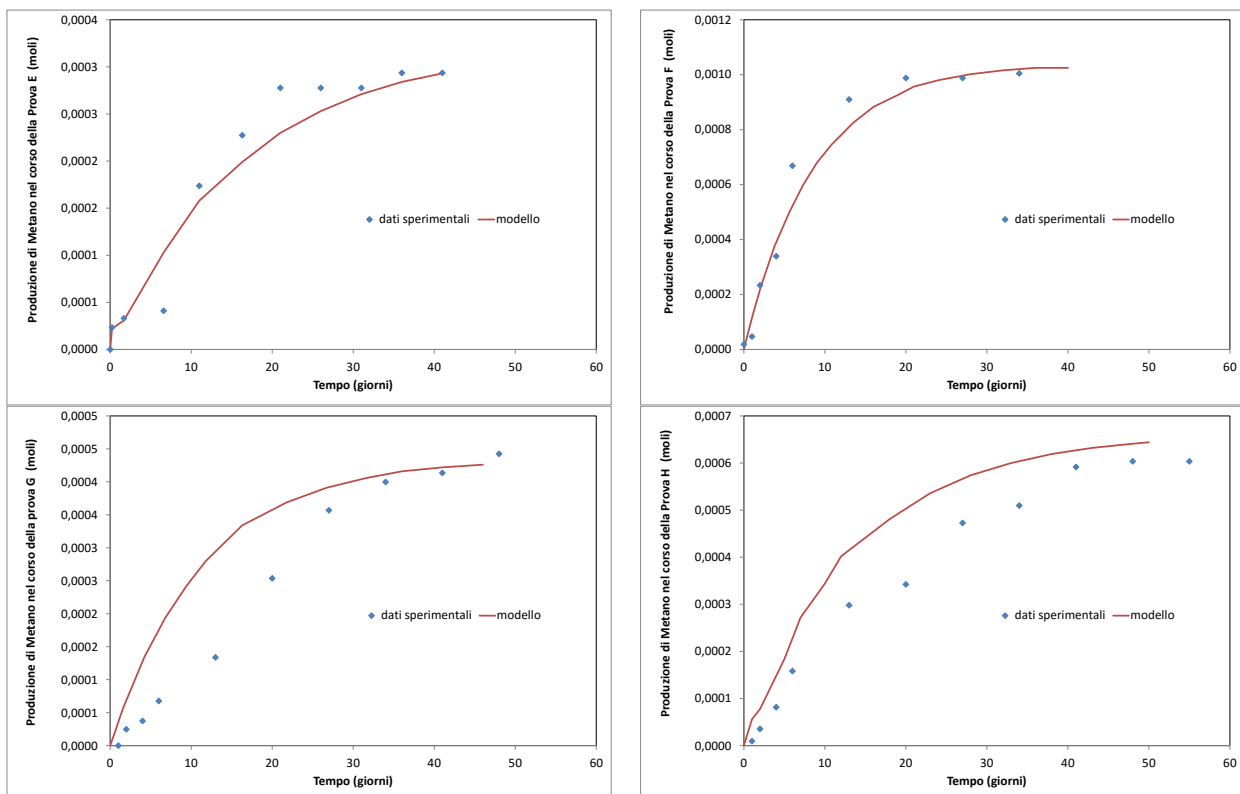


Figura 2.3.2. Confronto tra i risultati sperimentali e quelli derivanti dal modello di BDG-T per i reattori da 120 mL alimentati con paglia di fungaia

Analizzando nel dettaglio i risultati ottenuti è possibile notare come la costante di disintegrazione mostri una variabilità ridotta nelle diverse prove, e vada aumentando nei casi in cui sono presenti gli inoculi

selezionati, a conferma del fatto che i ceppi batterici e fungini adoperati hanno accelerato la cinetica di disintegrazione. Anche il coefficiente α è risultato praticamente invariante da una prova all'altra, dal momento che l'aliquota di substrato convertita in metano e quella convertita in idrogeno non dipende ovviamente dalla configurazione di processo o dalla presenza di inoculi particolari. Al contrario si è registrata una notevole variabilità del coefficiente β in funzione delle condizioni di prova, coerentemente con il fatto nelle prove bi-fase si hanno pressioni parziali diverse per effetto della maggiore produzione di idrogeno e metano.

Tabella 2.3.3. Risultati della validazione eseguita sui reattori da 1200 mL del modello BDG-T

	Prova A1	Prova B1	Prova E1	Prova F1
EM	0,99	0,98	0,98	0,94
IC	0,99	0,97	0,98	0,94

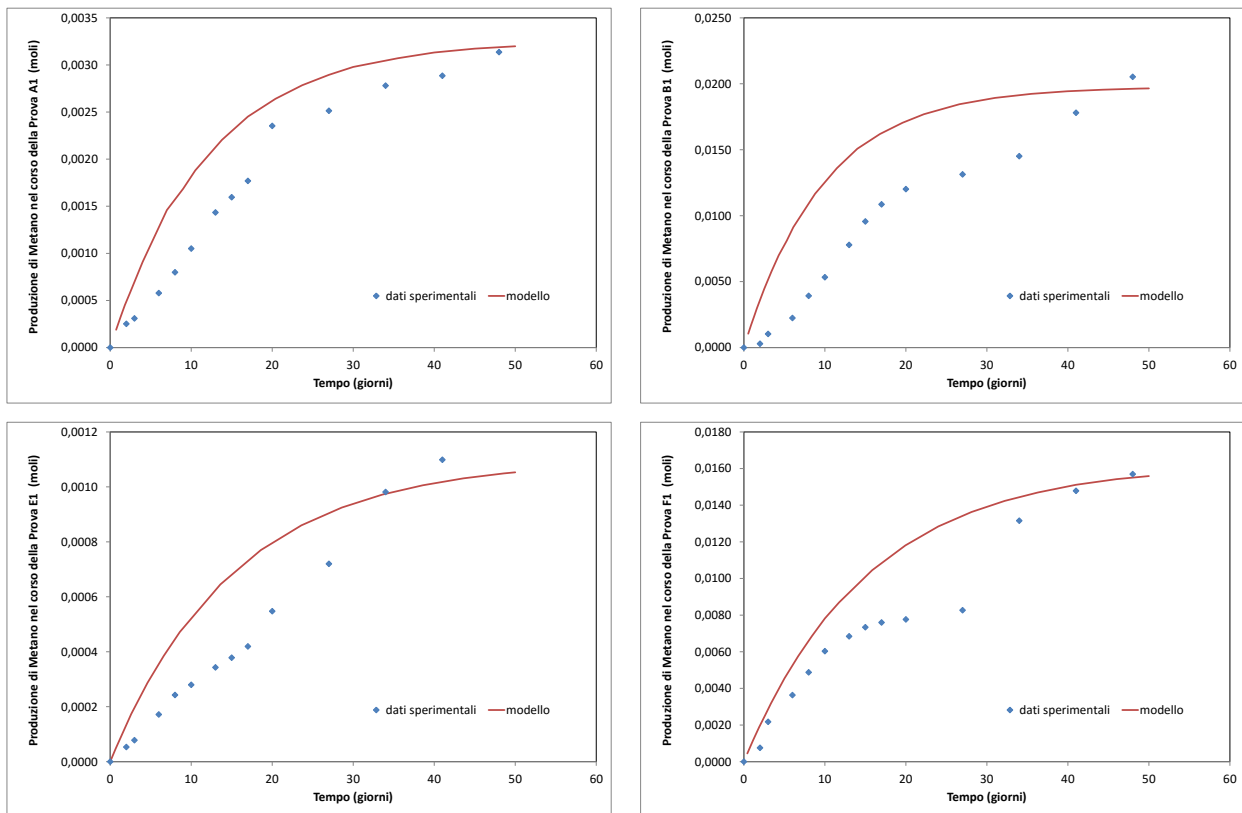


Figura 2.3.3. Confronto tra i risultati sperimentali e quelli derivanti dal modello di BDG-T per i reattori da 1200 mL alimentati con paglia di grano o con paglia di fungaia

Una volta effettuata la calibrazione del modello si è proceduto alla sua validazione adoperando i risultati della serie di prove eseguite su reattori a scala maggiore. Allo scopo si sono assunti i parametri del modello di letteratura, riportati in Tabella 2.3.1, e quelli derivanti dalla calibrazione, riassunti in Tabella 2.3.2, e si sono calcolate, a mezzo delle equazioni 2.3.1-2.3.4 i valori della produzione di metano, confrontandoli con quelli derivanti dalle prove sperimentali. L'efficacia della validazione è stata stimata sulla base di due parametri definiti rispettivamente efficienza del modello (EM) e indice di corrispondenza (IC), pari a:

$$EM = 1 - \frac{\sum_1^k (y_i - y'_i)^2}{\sum_1^k (y_i - y_M)^2} \quad (2.3.5)$$

$$IC = 1 - \frac{\sum_1^k (y_i - y'_i)^2}{\sum_1^k (|y'_i - y_M| + |y_i - y_M|)^2} \quad (2.3.6)$$

con:

k = numero totale dei valori misurati;

y_i = valore simulato;

y'_i = valore misurato.

y_M = media dei valori osservati.

I valori ottenuti per tali parametri sono riassunti in Tabella 2.3.3 e consentono di concludere che il modello BDG-T è in grado di riprodurre in maniera attendibile i dati relativi alla produzione di metano nel corso del processo di digestione analizzato, come evidente anche dalla Figura 2.3.3 che mostra il confronto tra i risultati sperimentali e quelli del modello.

3 Conclusioni

Gli studi effettuati negli ultimi anni, unitamente alle applicazioni impiantistiche realizzate in tutto al mondo, hanno mostrato che la possibilità di valorizzazione energetica di scarti organici biodegradabili attraverso digestione anaerobica è una realtà praticabile ed una interessante alternativa ai tradizionali processi di natura chimica e termica. Tuttavia, soprattutto per substrati di scarto a lenta biodegradabilità quali le biomasse lignocellulosiche, la completa ingegnerizzazione del processo richiede ancora che vengano effettuate ricerche a scala di laboratorio perché si possa ottimizzare la trasformazione, e rendere competitiva, dal punto di vista economico, la produzione di metano da digestione anaerobica di questi substrati: ciò allo scopo di poter realizzare impianti la cui applicazione nel campo della produzione energetica sia conveniente a prescindere da eventuali incentivazioni che ne riconoscano i vantaggi per la salvaguardia dell'ambiente, ed il ruolo fondamentale che essa può avere nella protezione delle risorse naturali.

Lo studio descritto è da inserire, proprio, in tale contesto evolutivo/conoscitivo. Esso, infatti, ha analizzato le modalità di ottimizzazione del processo di digestione anaerobica della paglia di grano e di quella di fungaia attraverso due strade parallele e complementari. La prima è stata quella di investigare la convenienza del ricorso ad una configurazione bi-fase dei reattori, anziché ad una tradizionale configurazione mono-fase. La seconda, invece, è stata quella di indagare la possibilità di massimizzazione della produzione di biogas attraverso l'utilizzo di un pool batterico selezionato e di funghi anaerobici ruminanti, aventi la funzione di accelerare l'idrolisi e la produzione di idrogeno, che, di norma, costituiscono le fasi limitanti della trasformazione di biomasse lignocellulosiche.

I risultati ottenuti hanno mostrato che:

- il processo di digestione anaerobica di paglia di grano e di paglia di fungaia si svolge in maniera stabile, confermando che entrambe le biomasse possono essere adoperate per la produzione di metano;
- a parità di condizioni di svolgimento del processo la produzione di metano ottenibile dalla paglia di fungaia è meno rilevante di quella ottenibile dalla paglia di grano, a causa del fatto che il substrato è stato già parzialmente sfruttato dai funghi aerobici;
- l'utilizzo di inoculi puri costituiti dal pool batterico F210 e da funghi anaerobici ruminanti incrementa notevolmente la produzione di metano, fino ad oltre il 100%, favorendo le fasi di idrolisi e di idrogeno produzione;
- la presenza di funghi anaerobici ruminanti è essenziale per ottimizzare il processo di digestione non solo della paglia di grano, ma anche della paglia di fungaia, indice del fatto che i funghi aerobici non contribuiscono all'idrolisi del substrato, ma ne determinano un consumo, a scapito delle trasformazioni successive;
- per aumentare ulteriormente la produzione di metano il processo deve essere condotto in reattori bi-fase. In tali condizioni, infatti, la resa si incrementa anche del 50% rispetto alla configurazione mono-fase;
- è possibile simulare il processo di produzione di metano adottando un modello differenziale basato sulle equazioni di disgregazione, trasformazione e trasferimento di fase. Il modello, calibrato sulla base dei dati sperimentali ottenuti su reattori da 120 mL, e validato su reattori da 1200 mL, è presumibilmente adoperabile, quindi, anche su reattori a scala reale.

Sulla base di tali risultati è possibile ipotizzare, come interessanti sviluppi della ricerca, lo scale-up delle prove, e la ulteriore validazione del modello su impianti piena scala. Ulteriori sviluppi potranno riguardare l'esecuzione di prove su scarti di allevamenti ovini, bovini e/o bufalini, ricchi dei substrati già adoperati, che sono presenti nei residui delle lavorazioni e nelle deiezioni animali. Al contempo potrà essere importante verificare la convenienza della conduzione del processo in condizioni semi-dry o addirittura dry, o valutare la possibilità di produrre idrogeno anziché metano inibendo la biomassa metanigena. Infine andranno valutate le modalità di up-grading del biogas, per la eliminazione dell'anidride carbonica, in modo da facilitarne la valorizzazione energetica.

4 Riferimenti bibliografici

1. J. Mata-Alvarez, S. Mace, P. Llabres "Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives", *Bioresource Technology*, 74 (2000), 3-16.
2. L. Yang, F. Xu, X. Ge, Y. Li "Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44 (2015), 824-834.
3. R.D. Perlack, L.L. Wright, R.L. Graham, B.J. Stokes, D.C. Erbach "Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-to annual supply", (2005), US DOE and USDA, USA.
4. D. Jiang, D.F. Zhuang, J.Y. Fu, Y.H. Huang, K.G. Wen "Bioenergy potential from crop residues in China: availability and distribution", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012), 1377-1382.
5. F. Xu, Z-W. Wang, Y. Li "Predicting the methane yield of lignocellulosic biomass in mesophilic solid-state anaerobic digestion based on feed stock characteristics and process parameters", *Bioresource Technology*, 173 (2014), 168-176.
6. C. Sawatdeenarunat, K.C. Surendra, D. Takara, H. Oechsner, S.K. Khanal "Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities", *Bioresource Technology*, 178 (2015), 178-186.
7. P. McKendry "Energy production from biomass (Part I): overview of biomass", *Bioresource Technology*, 130 (2013), 418-423.
8. S.K. Khanal "Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications", (2008), Jhon Wiley & Sons Inc., Ames, Iowa.
9. J.C. Frigon, S.R. Guiot "Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review", *Biofuels, Bioproduction, Biorefinery*, 4 (2010), 447-458.
10. Z-B. Yue, W-W. Li, H-Q. Yu "Application of rumen microorganisms for anaerobic bioconversion of lignocellulosic biomass", *Bioresources Technology*, 128 (2013), 738-744.
11. A. Lazuka, L. Auer, S. Bozonnet, D.P. Morgavi, M. O'Donohue, G. Hernandez-Raquet "Efficient anaerobic transformation of raw wheat straw by a robust cow rumen-derived microbial consortium", *Bioresource Technology*, 196 (2015), 241-249.
12. D. Brown, L. Shi, Y. Li "Comparison of solid state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production", *Bioresource Technology*, 124 (2012), 379-386.
13. A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", *Bioresources Technology*, 100 (2009), 10-18.
14. Z. Yue, C. Teater, J. MacLellan, Y. Liu, W. Liao "Development of a new bioethanol feedstock – Anaerobically digested fiber from confined dairy operations using different digestion configurations", *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011), 1946-1953.
15. J. Gao, L. Chen, K. Yuan, H. Huang, Z. Yan "Ionic liquid pretreatment to enhance the anaerobic digestion of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, 150 (2013), 352-358.
16. Z.H. Ruan, M. Zanotti, Y. Zhong, W. Liao, C. Ducey, Y. Liu "Co-hydrolysis of lignocellulosic biomass for microbial lipid accumulation", *Biotechnology Bioengineering*, 150 (2013), 1039-1049.
17. J. Zhu, C. Wan, Y. Li "Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment", *Bioresource Technology*, 101 (2010), 7523-7528.
18. P.W. Harris, B.K. McCabe. "Review of pre-treatments used in anaerobic digestion and their potential application in high-fat cattle slaughterhouse wastewater", *Applied Energy*, 155 (2015), 560-575.
19. K.C. Surendra, S.K. Khanal "Effects of crop maturity and size reduction on digestibility and methane yield of dedicated energy crop", *Bioresource Technology*, 178 (2015), 187-193.
20. S. Barnes, J. Keller "Anaerobic rumen SBR for degradation of cellulosic material", *Water Science & Technology*, 50 (2004), 305-311.
21. Z-B. Yue, H-Q Yu, Z-L. Wang "Anaerobic digestion of cattail with rumen culture in the presence of heavy metals", *Bioresource Technology*, 98 (2007), 781-786.
22. C. O'Sullivan, P.C. Burrell, M. Pasmore, W.P. Clarke, L.L. Blackal "Application of flowcell technology for monitoring biofilm development and cellulose degradation in leachate and rumen systems", *Bioresource Technology*, 100 (2009), 492-496.

23. L.H. Li, D. Li, Y.M. Sun, L.L. Ma, Z.H. Yuan, X.Y. Kong "Effect of temperature and solid concentration on anaerobic digestion of rice straw in South China", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 7261-7266.
24. C. Zhang, G. Xiao, L. Peng, H. Su, T. Tan "The anaerobic co-digestion of food waste and cattle manure", *Bioresource Technology*, 129 (2013), 170-176.
25. Y. Zhong, Z. Ruan, Y. Zhong, S. Archer, Y. Liu, W. Liao "A self-sustaining advanced lignocellulosic biofuel production by integration of anaerobic digestion and aerobic fungal fermentation", *Bioresources Technology*, 179 (2015), 173-179.
26. Z.H. Hu, H.Q. Yu, Z.B. Yue, H. Harada, Y.Y. Li "Kinetic analysis of anaerobic digestion of cattail by rumen microbes in a modified UASB reactor", *Biochemical Engineering Journal*, 37 (2007), 219-225.
27. A-S. Nizami, J.D. Murphy "What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? ", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), 1558-1568.
28. D. Li, S. Liu, L. Mi, Z. Li, Y. Yuan, Z. Yan, X. Liu "Effect of feedstock ratio and organic loading rate on the anaerobic mesophilic co-digestion of rice straw and cow manure", *Bioresources Technology*, 189 (2015), 319-326.
29. Di Bonito R., Marone A., Massini G., Patriarca C., Rosa S., Signorini A., Varrone C., Viola C., Izzo G., 2013 "Characterization by length heterogeneity (LH)-PCR of a hydrogen-producing community obtained in dark fermentation using coastal lake sediment as an inoculum". *Energy, Sustainability and Society*. 3(1). DOI: 10.1186/2192-0567-3-3.30.
30. F. Liotta, G. d'Antonio, G. Esposito, M. Fabbricino, L. Frunzo, E.D. van Hullebusch, NL Lens, F. Pirozzi "Effect of moisture on disintegration kinetics during anaerobic digestion of complex organic substrates", *Waste Management and Research*, 32 (2014), 40-48.
31. G. Esposito, L. Frunzo, A. Panico, G. d'Antonio "Mathematical modelling of disintegration – limited co-digestion of OFMSW and sewage sludge", *Water Science & Technology*, 58 (2008), 1513–1519.
32. G. Esposito, L. Frunzo, A. Panico, F. Pirozzi "Modelling the effect of the OLR and OFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor", *Process Biochemistry*, 46 (2011) 557–565.
33. G. Esposito, L. Frunzo, A. Panico, F. Pirozzi "Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors" *Waste Management*, 21 (2011), 2527–2535.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ARF = funghi anaerobici ruminali;
BDG-T = Bioconversione, Disintegrazione e Gas-Transfer;
EM = efficienza del modello;
IC = indice di corrispondenza;
PF = paglia di fungaia;
PG = paglia di grano;
 R^2 = indice di correlazione;
ST = solidi totali;
SV = solidi volatili;
TVFA = acidi volatili grassi totali;

CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ

Curriculum Vitae di Massimiliano Fabbricino

Massimiliano Fabbricino è Professore Associato di Ingegneria Sanitaria Ambientale presso il Dipartimento di Ingegneria Civile Edile ed Ambientale dell'Università di Napoli Federico II, dove è docente dei Corsi di "Rifiuti Solidi" e "Bonifiche dei Siti Contaminati". E' docente altresì presso il Dipartimento di Medicina e Scienze della Salute dell'Università degli Studi del Molise, ed è stato docente nel 2013 presso la University of Washington (Seattle - USA), e nel 2014 e nel 2015 presso la University of Sichuan (Chengdu – Cina). E' laureato con lode in Ingegneria Idraulica, e Specializzato con Lode in Ingegneria Sanitaria Ambientale presso l'Ateneo Federiciano. Ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Ingegneria Sanitaria Ambientale presso il Politecnico di Milano. E' stato, ed è tuttora Responsabile Scientifico di numerosi progetti di ricerca. E' risultato vincitore del Premio Fondazione Cortese nel 1996, del Premio dell'American Fulbright Commission for Research Activities nel 2002, e del Premio Endowed Visiting Professorship della University of Washington nel 2013. Si interessa di problematiche connesse con la valorizzazione di rifiuti e scarti domestici ed industriali, e di tematiche connesse con la protezione dell'ambiente e della salute ambientali in senso lato.

Elenco delle principali pubblicazioni degli ultimi 5 anni:

- 1) Yan M., Korshin G.V., Claret F., Croué J-P., Fabbricino M., Gallard H., Schafer T., Benedetti M.F. (2014) EFFECTS OF CHARGING ON THE CHROMOPHORES OF DISSOLVED ORGANIC MATTER FROM RIO NEGRO BASIN. *Water Research* (ISSN: 0043-1354).
- 2) Liotta F., Chatellier P., Esposito G., Fabbricino M., van Hullebusch E.D., Lense P.N.L. (2014) HYDRODYNAMIC MATHEMATICAL MODELING OF AEROBIC PLUG FLOW AND NON-IDEAL FLOW REACTORS: A CRITICAL AND HISTORICAL REVIEW. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (ISSN: 1064-3389).
- 3) d'Antonio L., Fabbricino M., Pirozzi F. (2014) EFFECT OF CR(III) ON PROCESS PERFORMANCES OF MBR SYSTEMS. *DESALINATION AND WATER TREATMENT* (ISSN: 1944-3994).
- 4) Liotta F., d'Antonio L., Esposito G., Fabbricino M., Frunzo L., van Hullebusch E.D., Lens P.N.L., Pirozzi F. (2014) EFFECT OF MOISTURE ON DISINTEGRATION KINETICS DURING ANAEROBIC DIGESTION OF COMPLEX ORGANIC SUBSTRATES. *Waste Management and Research* (ISSN: 0734-242X).
- 5) Achard P.O., Fabbricino M., d'Antonio L. (2013) RESOURCES RECOVERY, REUSE, RECYCLING AND CONVERSION IN ITALY. *The Journal of Solid Waste Technology and Management* (ISSN: 1088-1697).
- 6) Fabbricino M., Ferraro A., Del Giudice G., d'Antonio L. (2013) CURRENT VIEWS ON EDDS USE FOR EX-SITU WASHING OF POTENTIALLY TOXIC METAL CONTAMINATED SOILS. *Reviews in Environmental Sciences and Biotechnology* (ISSN: 1569-1705)
- 7) Fabbricino M., Naviglio B., Tortora G., d'Antonio L. (2013) AN ENVIRONMENTAL FRIENDLY CYCLE FOR CR(III) REMOVAL AND RECOVERY FROM TANNERY WASTEWATER. *Journal of Environmental Management* (ISSN: 0301-4797).
- 8) Tosti S., Accetta C., Fabbricino M., Sansovini M., Pontoni L. (2013) REFORMING OF OLIVE MILL WASTEWATER THROUGH A PD-MEMBRANE REACTOR. *Journal of Hydrogen Energy* (ISSN: 0360-3199).

- 9) Pontoni L., Fabbricino M. (2012) USE OF CHITOSAN AND CHITOSAN-DERIVATIVES TO REMOVE ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS – A MINI REVIEW. Carbohydrate Research (ISSN: 0008-6215).
- 10) Fabbricino M., d'Antonio L. (2012) USE OF SOLAR RADIATION FOR CONTINUOUS WATER DISINFECTION IN ISOLATED AREAS. Environmental Technology (ISSN: 0959-3330).
- 11) Fabbricino M. (2011) MODELLING INDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT AT REGIONAL SCALE. International Journal of Environment and Waste Management (ISSN: 1478-9876).
- 12) Tosti S., Fabbricino M., Moriani A., Agatiello G., Scudieri C., Borgognoni F., Santucci A. (2011) PRESSURE EFFECT IN ETHANOL STEAM REFORMING VIA DENSE PD-BASED MEMBRANES. Journal of Membrane Science (ISSN: 0376-7388).
- 13) Fabbricino M., Gallo R. (2010) CHROMIUM REMOVAL FROM TANNERY WASTEWATER USING GROUND SHRIMP SHELLS. Desalination and Water Treatment (ISSN: 1944-3994).
- 14) Yu J-J., Gu G-W., Esposito G., Fabbricino M., Wang S-P, Sun L-P. (2010) DETERMINATION OF TEXTILE DYEING WASTEWATER COD COMPONENTS BY COMPARISON WITH RESPIROMETRY AND FULL-SCALE DATA. Environmental Technology (ISSN: 0959-3330).

Curriculum Vitae di Giorgio D'Alessandro

L'ingegnere Giorgio D'Alessandro ha conseguito la laurea in Ingegneria Civile ad Ottobre 2011 presso l'università degli Studi di Napoli "Federico II" con voti 110 e Lode/110, con tesi dal titolo "Effetto della granulometria nei processi di digestione anaerobica". Subito dopo la laurea, e fino al 2013, ha collaborato con l'Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale nell'ambito del progetto di Ricerca di Interesse Nazionale "PRIN MIUR 2009" avente ad oggetto "Stabilità biologica e disidratabilità dei fanghi prodotti da impianti MBR e da impianti a fanghi attivi tradizionali". Da Novembre 2013 a Gennaio 2015 ha lavorato presso la società di servizi ambientali "Agrdeco Srl" con le mansioni di Ingegnere Responsabile di Cantiere nell'ambito della commessa: "Gestione e attività di bonifica e rimozione dei sedimenti inquinati, sistemazione idraulica del bacino idrografico del fiume Sarno". Infine, nel 2015, ha collaborato con l'Università di Napoli "Federico II" eseguendo prove di digestione anaerobica su substrati lignocellulosici e biomasse opportunamente selezionate, allo scopo di valutarne la valorizzazione energetica in termini di produzione di biidrogeno e biometano.

Elenco Pubblicazioni

- 1) L. Pontoni, G. D'Alessandro, G. d'Antonio, G. Esposito, M. Fabbricino, L. Frunzo, F. Pirozzi, EFFECT OF ANAEROBIC DIGESTION ON RHEOLOGICAL PARAMETERS AND DEWATERABILITY OF AEROBIC SLUDGES FROM MBR AND CONVENTIONAL ACTIVATED SLUDGE PLANTS. Chemical Engineering Transactions, (2015) 43, pp. 2311-2316

Curriculum Vitae di Giulia Dottorini

La Dottoressa Giulia Dottorini ha conseguito la laurea triennale in Biotecnologie presso l'Università di Roma "Tor Vergata" nel Maggio 2012, con la votazione di 110 con Lode. Nell'anno 2014-2015 ha svolto il tirocinio formativo presso il Laboratorio Biomasse e Biotecnologie per l'Energia dell'ENEA-C.R.Casaccia, dove ha sviluppato competenze nell'ambito dell'ecologia funzionale e microbica. Le attività si sono concentrate sullo studio delle componenti microbiche metabolicamente attive nel processo di Digestione Anaerobica per la produzione di biogas da biomasse di scarto. Attualmente sta lavorando alla tesi di laurea specialistica in Biotecnologie Industriali e Ambientali, Università di Roma "La Sapienza".

Curriculum Vitae di Flavia Liotta

L'ingegnere Flavia Liotta si è laureata in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio con Indirizzo Protezione e Risanamento ambientale nel Settembre 2008 con voti 110/110 e lode.

Da Ottobre 2008 a Settembre 2010 ho svolto un'esperienza lavorativa come responsabile tecnico-commerciale dell'azienda CO2balance Italia srl del Gruppo Entsorga Spa. In particolare è stata responsabile della vendita di crediti di carbonio volontari di tipo VER per aziende non sottoposte al protocollo di Kyoto e responsabile della vendita e della gestione di un impianto di trattamento del biogas da discarica, atto alla riduzione delle emissioni di gas ad effetto serra provenienti dalle discariche di rifiuti solidi urbani e alla produzione di crediti di carbonio di tipo VER.

Ha conseguito, nel Dicembre 2013, il titolo di Dottore di Ricerca nell'ambito del Dottorato Internazionale EteCoS3 "Environmental Technologies for Soil, Solid and Sediments Contamination". Durante il Dottorato ho partecipato a corsi di perfezionamento sul tema della modellazione dei processi di trattamento di acque reflue e rifiuti ed a numerosi convegni internazionali sul tema delle Tecnologie Ambientali. Ha inoltre svolto 6 mesi di ricerca presso il Laboratorio dell'UNESCO-IHE situato a Delft, Olanda, e 6 mesi di ricerca modellistica presso l'Università di Paris Est e l'IFSTAAR, Francia.

Da Maggio 2014 a Maggio 2015 ho svolto una borsa di studio presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II" e la Società ABC Acqua Bene Comune. In particolare presso l'ABC ha svolto uno stage nell'area Qualità, Sicurezza e Ambiente volto all'ottimizzazione del sistema di monitoraggio della qualità dell'acqua distribuita nella rete idrica.

Elenco Pubblicazioni

- 1) Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). BIO-METHANE POTENTIAL TESTS TO MEASURE THE BIOGAS PRODUCTION FROM THE DIGESTION AND CO-DIGESTION OF COMPLEX ORGANIC SUBSTRATES. *The Open Environmental Engineering Journal*, 5, 1-8.
- 2) Esposito, G., Frunzo, L., Giordano, A., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). ANAEROBIC CO-DIGESTION OF ORGANIC WASTES. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11(4), 325-341.
- 3) Liotta F., Chatellier P., Esposito, G., Fabbricino M., van Hullebrush E., Lens P (2014). HYDRODYNAMIC MATHEMATICAL MODELING OF AEROBIC PLUG FLOW AND NON-IDEAL FLOW REACTORS- A CRITICAL AND HISTORICAL REVIEW. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2642-2673.
- 4) Liotta F., Chatellier P., Esposito, G., Fabbricino M., van Hullebrush E., Lens P, Pirozzi F (2014). CURRENT VIEWS ON HYDRODYNAMIC MODELS OF NON-IDEAL FLOW ANAEROBIC REACTORS. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, in press.
- 5) Liotta, F., d'Antonio, G., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., van Hullebusch, E. D., Lens, P.N.L. & Pirozzi, F. (2014). EFFECT OF MOISTURE ON DISINTEGRATION KINETICS DURING ANAEROBIC DIGESTION OF COMPLEX ORGANIC SUBSTRATES. *Waste Management & Research*, 32(1), 40-48.
- 6) Liotta, F., d'Antonio, G., Esposito, G., Fabbricino, M., van Hullebusch, E. D., Lens, P.N.L., Pirozzi, F., Pontoni, L. (2014). EFFECT OF TOTAL SOLIDS CONTENT ON METHANE AND VOLATILE FATTY ACID PRODUCTION IN ANAEROBIC DIGESTION OF FOOD WASTE. *Waste Management & Research*, 1-8
- 7) Liotta, F., G., Esposito, G., Fabbricino, M., Frunzo, L., van Hullebusch, E. D., Lens, P.N.L. & Pirozzi, F. (2014). MODIFIED ADM1 FOR DRY AND SEMI-DRY ANAEROBIC DIGESTION OF SOLID ORGANIC WASTE. *Environmental Technology*, DOI:10.1080/09593330.2014.96522.

- 8) Liotta, F., Esposito, G., Fabbricino, M., van Hullebusch, E. D., Lens, P. N., Pirozzi, F., & Pontoni, L. (2015). METHANE AND VFA PRODUCTION IN ANAEROBIC DIGESTION OF RICE STRAW UNDER DRY, SEMI-DRY AND WET CONDITIONS DURING START-UP PHASE. *Environmental Technology*, (ahead-of-print), 1-8

Curriculum Vitae di Ludovico Pontoni

Laureato con il Massimo dei voti in Scienze Chimiche presso l'università degli Studi di Napoli Federico II con tesi in Chimica Organica dal titolo "Caratterizzazione strutturale del lipopolisaccaride isolato da *Bradyrhizobium* sp. ORS 278" è attualmente al secondo anno del Dottorando di ricerca in Environmental Technologies for Contaminated Solids, Soils and Sediments (ETeCoS3) Erasmus Mundus Joint Doctorate, dottorato congiunto delle Università di Cassino e del Lazio Meridionale (Italy) – University of Paris Est (France) – UNESCO IHE Institute for Water Education (The Netherlands). Ha svolto dal 2010 al 2013 attività di ricerca presso il Laboratorio di Analisi e Ricerche Ambientali del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale dell'Università Federico secondo di Napoli, nell'ambito del progetto "STABULUM" sull'argomento: "Determinazioni analitiche a supporto del progetto stabulum e messa a punto di una procedura per la determinazione degli intermedi di reazioni di un processo di digestione anaerobica di substrati a diversa biodegradabilità presenti in fase liquida e gassosa". I principali argomenti di ricerca sviluppati sono stati: Analisi chimica ambientale, Digestione Anaerobica, Bonifica di suoli contaminati, Trattamento delle Acque. Nell'arco della esperienza formativa e professionale ha maturato un alto livello di conoscenza pratica e teorica delle strumentazioni di laboratorio con particolare riferimento alle seguenti tecniche analitiche e pratiche di laboratorio: UV-VIS/Fluorescenza UV; GC, GC-MS, IC, HPLC, Analisi Elementare (CHNS/O), NMR - mono e bidimensionale, AAS (FAAS, GFAAS, HGAAS), ICP-OES, ICP-MS, Tritrimetria, Gravimetria, Respirometria, Elettroforesi, Preparazione e derivatizzazione del campione (LLE, SPME, SPE, MWAE), Analisi di matrici complesse, Pratica base di microbiologia: Manipolazione, crescita e arricchimento di colture biologiche.

Elenco Principali Pubblicazioni:

- 1) L. Pontoni, M. Fabbricino, USE OF CHITOSAN AND CHITOSAN-DERIVATIVES TO REMOVE ARSENIC FROM AQUEOUS SOLUTIONS-A MINI REVIEW, *Carbohydrate Research*, (2012) 356, pp. 86-92
- 2) S. Tosti, C. Accetta, M. Fabbricino, M. Sansovini, L. Pontoni, REFORMING OF OLIVE MILL WASTEWATER THROUGH A PD-MEMBRANE REACTOR, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2013) 38, pp. 10252-10259
- 3) M. Race, L. Pontoni, M. Fabbricino, J. Nabelkova, F. Pirozzi LA VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE NEI SEDIMENTI DI PRAGA, *Eco*, (2013) 24, 32-35
- 4) F. Liotta, G. D'Antonio, G. Esposito, M. Fabbricino, E.D. Van Hullebusch, P.N.L. Lens, F. Pirozzi, L. Pontoni, EFFECT OF TOTAL SOLIDS CONTENT ON METHANE AND VOLATILE FATTY ACID PRODUCTION IN ANAEROBIC DIGESTION OF FOOD WASTE, *Waste Management and Research*, (2014) 32 (10), pp. 947-953.
- 5) L. Pontoni, G. D'Antonio, G. Esposito, M. Fabbricino, L. Frunzo, F. Pirozzi, THERMAL PRETREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATER FOR EFFICIENT METHANE PRODUCTION: CONTROL OF AROMATIC SUBSTANCES DEGRADATION BY MONITORING CYCLOHEXANE CARBOXYLIC ACID, *Environmental Technology (United Kingdom)*, (2015) 36 (14), pp. 1785-1794.
- 6) L. d'Antonio, M. Fabbricino, L. Pontoni, OPTIMIZATION OF THE TREATMENT CYCLE OF PRESSED-OFF LEACHATE PRODUCED IN A FACILITY PROCESSING THE ORGANIC FRACTION OF MUNICIPAL SOLID WASTE, *Environmental Technology (United Kingdom)*, (2015) 36 (11), pp. 1367-1372.

- 7) A. Ghimire, L. Frunzo, L. Pontoni, G. d'Antonio, P.N.L. Lens, G. Esposito, F. Pirozzi, DARK FERMENTATION OF COMPLEX WASTE BIOMASS FOR BIOHYDROGEN PRODUCTION BY PRETREATED THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTATE, *Journal of Environmental Management*, (2015) 152, pp. 43-48.
- 8) S. Tosti, C. Cavezza, M. Fabbicino, L. Pontoni, V. Palma, C. Ruocco, PRODUCTION OF HYDROGEN IN A PD-MEMBRANE REACTOR VIA CATALYTIC REFORMING OF OLIVE MILL WASTEWATER, *Chemical Engineering Journal*, (2015) 275, pp. 366-373.
- 9) L. Pontoni, G. D 'Alessandro, G. d 'Antonio, G. Esposito, M. Fabbicino, L. Frunzo, F. Pirozzi, EFFECT OF ANAEROBIC DIGESTION ON RHEOLOGICAL PARAMETERS AND DEWATERABILITY OF AEROBIC SLUDGES FROM MBR AND CONVENTIONAL ACTIVATED SLUDGE PLANTS, *Chemical Engineering Transactions*, (2015) 43, pp. 2311-2316.
- 10) L. Pontoni, A. Panico, E. Salzano, L. Frunzo, P. Iodice, F. Pirozzi, INNOVATIVE PARAMETERS TO CONTROL THE EFFICIENCY OF ANAEROBIC DIGESTION PROCESS, *Chemical Engineering Transactions*, (2015) 43, pp. 2089-2094
- 11) F. Liotta, G. Esposito, M. Fabbicino, E. D. van Hullebusch, P.N. Lens, F. Pirozzi, L. Pontoni, METHANE AND VFA PRODUCTION IN ANAEROBIC DIGESTION OF RICE STRAW UNDER DRY, SEMI-DRY AND WET CONDITIONS DURING START-UP PHASE, *Environmental Technology*, (2015) in press DOI: 10.1080/09593330.2015.1074288