

Elementi innovativi e trend della ricerca nel settore della digestione anaerobica

Ing. Isabella Pecorini

WVG-DIEF, Waste Valorization Group - Dipartimento di Ingegneria Industriale
Università degli Studi di Firenze



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DIEF
DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
INDUSTRIALE

Sommario

☐ Trend della ricerca

1. Digestione anaerobica di nuovi substrati, test BMP
2. Pre-trattamenti del substrato
3. Produzione di Bio-Idrogeno
4. Codigestione

☐ L'esperienza del WVG-DIEF

1. Applicazione test BMP
2. Applicazione microonde e autoclave su substrati lignocellulosici
3. Bio-Idrogeno da codigestione di fanghi e FORSU

Trend della ricerca

Obiettivi

- Test di tossicità dei substrati e studio degli inibenti
- Aumento produzione di biogas
- Aumento tenore di metano nel biogas
- Aumento della biodegradabilità dei substrati
- Velocizzazione dei processi
- Produzione di flussi di gas con maggiori efficienze energetiche (Bio-Idrometano)
- Valutazione della codigestione di più substrati

Trend della ricerca

- ✱ Digestione anaerobica di **nuovi substrati** - applicazione **BMP**
- ✱ **Pretrattamenti** del substrato in input al digestore
- ✱ Produzione di **Bio-Idrogeno**
- ✱ **Codigestione**

		Pre-trattamenti	Bio-Idrogeno	Codigestione	Nuovi Substrati	Altro
Waste Management (2013-2015)	n° pub.	6	6	22	8	13
	[%]	11%	11%	40%	15%	24%
Waste Management & Research (2013-2015)	n° pub.	1	2	4	6	4
	[%]	6%	12%	24%	35%	24%
Bioresource Technology (2014-2015)	n° pub.	45	28	26	29	28
	[%]	29	18	17	19	18
TOTALE	n° pub.	52	36	52	43	45
	[%]	23%	16%	23%	19%	20%

Trend della ricerca

Altri lavori in letteratura in ambito diverso dalle 4 macro-aree:

- ✿ Studio di nuovi parametri per misurare l'**alcalinità** del processo (*Martìn et al., 2013*);
- ✿ Studi sul **riuso** del **digestato** (*Mbaye et al., 2014*)
 - proprietà reologiche del digestato;
- ✿ Studi sul **trattamento** del **digestato** (es. deidratazione, *Murugesan et al., 2014*)
 - influenza degli AGV sulle flore batteriche metanigene e la loro resistenza,
- ✿ Studi sulle **flore batteriche metanigene** (*Franke-Whittle et al., 2014; Jang et al., 2014*);
 - de-idratazione del digestato attraverso l'utilizzo di popolazioni batteriche

Nuovi substrati – uso BMP

Test BMP

Al fine di valutare le rese di bio-metanizzazione di nuovi substrati si utilizza il **BMP (Biochemical Methane Potential) test**:

- ✱ Test veloce ed economico per valutare l'applicabilità del trattamento anaerobico ai substrati di interesse (*Labatut et al., 2011*);
- ✱ Elemento di base nello studio di fattibilità per la realizzazione di un digestore anaerobico (*Angelidaki et al., 2009, Soldano et al., 2011*);
- ✱ Esprime la quantità di metano potenzialmente ottenibile dalla degradazione anaerobica di una biomassa. Espresso in **$NL_{CH_4}/kgTVS_{sub}$** o **$Nm^3_{CH_4}/ton_{sub}$** a **condizioni standard**;

Nuovi substrati – BMP

Come si
analizza un
rifiuto???

Test BMP

È un **test batch** condotto in laboratorio simulando in ambiente controllato quanto avviene nel digestore anaerobico. Protocolli in letteratura:

- ✿ *Field et al., 1988;*
- ✿ *Hansen et al., 2004;*
- ✿ *UNI EN ISO 11734:2004 (per le acque);*
- ✿ *Angelidaki et al., 2006;*
- ✿ *Angelidaki et al., 2009.*



Il substrato è mescolato ad inoculo fresco proveniente da digestore anaerobico ed acqua e mantenuto a condizioni **mesofile** ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) o **termofile** ($55 \pm 2^\circ\text{C}$) fino a quando la produzione di biogas si esaurisce.

Nuovi substrati – BMP

Protocollo di Angelidaki et al., 2009

- Test in **triplicato**;
- **Pre-digestione** inoculo per terminare la carica organica residua (**2-7 giorni**);
- **Volume di inoculo** nel reattore: da **10%** a **80%** del totale;
- **Diluizione del substrato** nel reattore: da **5%** a **100%** (campione non diluito);
- Acqua aggiunta per ottenere la diluizione richiesta;
- Contenitori da **100 mL a 2 L**;
- Garantire **condizioni omogenee** (agitazione manuale o automatica);
- **Test blank** (solo inoculo) in parallelo per valutare la produzione di biogas residua dell'inoculo;
- **Test di controllo** (con substrato noto, es. cellulosa) in parallelo per valutare qualitativamente l'inoculo;

Nuovi substrati – BMP

Raccolta ed elaborazione dati

- Misura della pressione con **metodo manometrico** e **determinazione del volume di biogas** prodotto nello spazio di testa dei reattori tramite applicazione della legge dei gas perfetti:

$$V_{biogas,STP} = \frac{T_{ST} \cdot P_R \cdot V_R}{P_{SP} \cdot T_R}$$

- Misura del tenore di metano nel biogas tramite gas-cromatografia o analizzatore infrarosso e **determinazione del volume di metano** prodotto:

$$V_{CH_4} = V_{biogas,STP} \cdot CH_4(\%)$$

- Sottrazione fra il volume di metano prodotto nel reattore con substrato e quello con il solo inoculo, rapportato alla massa di solidi volatili di substrato analizzati:

$$BMP = \frac{V_{CH_4sub\&in} - V_{CH_4Blank}}{gVS_{sub}}$$

Nuovi substrati – BMP

Applicazioni del BMP in letteratura

- ✱ **Rifiuti con basso contenuto organico** smaltiti in discarica per la stima della produzione di gas da discarica (*Mou et al., 2014*);
- ✱ **Valutazione della stabilità biologica** di un rifiuto per l'ammissibilità allo smaltimento in discarica sulla base delle landfill directive tedesca e austriaca (*Cossu and Raga, 2008*);
- ✱ **Oli di laminazione** (rifiuti pericolosi). La digestione anaerobica li trasforma in fanghi producendo biogas come prodotto (*Ma et al., 2014*);
- ✱ **Rifiuti tessili**. Valutazione della biodegradabilità della cheratina della lana (*Kabir et al., 2013*);
- ✱ **Test tossicità**. Protocollo per indagare l'inibizione del processo da eccessiva produzione di acetato, metanolo, AGV (*Angelidaki et al., 2006*).

Pretrattamenti del substrato

Applicazione dei pretrattamenti

La fase limitante del processo di digestione anaerobica è la **fase idrolitica** a causa di (*Ariunbaatar et al., 2014*):

- ✗ Formazione composti inibenti;
- ✗ Eccessiva formazione di AGV;
- ✗ Difficoltà di degradazione di molecole complesse (es. lignina nella FORSU).

I pre-trattamenti agiscono **solubilizzando la materia organica** del substrato riportando i seguenti vantaggi:

- ✓ Accelerazione della fase idrolitica (*Rani et al., 2013*);
- ✓ Aumento delle rese di metano (*Lissens et al., 2004*);
- ✓ Igienizzazione. Riduzione dei patogeni (*Coelho et al., 2011*).

Pretrattamenti del substrato

Pretrattamenti della FORSU (Ariunbaatar, 2014):

✱ Pretrattamenti chimici:

- **Alkali addition** (trattamento con Ca(OH)_2 , aumenta l'alcalinità del processo, solubilità COD e produzione di metano);
- **Ozonation** (l'ozono rimuove composti recalcitranti e tossici e aumenta la biodegradabilità dei rifiuti);

✱ Pretrattamenti biologici

- **Pretrattamenti enzimatici** (utilizzo di biomasse fungine *white rot* per la degradazione della lignina tramite la produzione di laccasi)

Pretrattamenti del substrato

Pretrattamenti della FORSU (Ariunbaatar, 2014):

✱ Pretrattamenti fisici:

- **Mechanical pretreatments** (triturazione e frantumazione. Riduzione dimensioni e cristallinità dei materiali lignocellulosici per aumentarne la superficie specifica)
- **Thermal and hydrothermal pretreatments** (trattamento termico, autoclave, wet oxidation. Si altera la struttura della frazione particolata per renderla solubile e maggiormente degradabile).
- **Microwave irradiation** (distruzione della struttura recalcitrante dei materiali lignocellulosici. Aumento solubilità COS, proteine e carboidrati).
- **Ultrasounds** (formazione di bolle di cavitazione il cui collasso genera la disintegrazione di substrati particolati complessi e radicali liberi capaci di ossidare composti tossici. La cavitazione è efficace a basse frequenze 20-40 kHz promuovendo la solubilizzazione della materia organica)

Pretrattamenti del substrato

Trattamenti maggiormente studiati

Termico:

- Trattamento termico a temperatura costante.
- **Potenza applicata: 700 - 900 W** (Kuglarz et al., 2013);
- **Temperatura: 30°C** (Kuglarz et al. 2013) – **190°C** (Bougrier et al., 2007);
- **Tempo: 2 min** (Kuglarz et al., 2013) – **72 h** (Ferrer et al., 2008).

**Diverso da igienizzazione
– 70 °C per 1 h**

Autoclave:

- Trattamento idro-termico. Aumento di temperatura e pressione (Tampio et al., 2014);
- **Pressione: 1 bar** (Heerah et al., 2008) – **28.7 bars** (Wilson and Novak, 2009);
- **Temperatura: 95°C** (Heerah et al. 2008) – **220°C** (Wilson and Novak, 2009);
- **Tempo: 15-30 min** (Marchesi et al., 2013) – **2 h** (Wilson and Novak, 2009).

Microonde:

- Radiazione elettromagnetica **2450 MHz** di frequenza (Appels et al., 2013);
- **Potenza applicata: 440-500 W** (Rani et al., 2013) – **1250 W** (Coelho et al., 2011);
- **Temperatura: 30°C** (Kuglarz et al., 2013) – **175°C** (Marin et al., 2010);
- **Tempo: 1-10 min** (Rani et al., 2013) – **40 min** (Marin et al., 2010).

Pretrattamenti del substrato

Risultati raggiunti

Termico:

- ✓ Aumento produzione di metano del **25%** (190°C, 15 min) (*Bougrier et al., 2007*);
- ✓ Aumento di produzione di biogas del **30%** (70°C, 9h) (*Ferrer et al., 2008*);
- ✓ Aumento del tenore di metano da 64% a **69%** (70°C, 9h) (*Ferrer et al., 2008*);
- ✓ Aumento COD e carboidrati solubili del **381%** e del **308%** (96°C, 80 min) (*Eskicioglu et al., 2006*);

Autoclave:

- ✓ Aumento TVS solubili del **15%** (130°C, 1,7 bar, 15 min) (*Passos et al., 2015*);
- ✓ Aumento produzione di metano del **17%** (130°C, 1,7 bar, 15 min) (*Passos et al., 2015*);
- ✓ Aumento AGV del **42%** (175°C, 5 bar, 60 min) (*Zhou et al., 2013*);
- ✓ Aumento tenore di metano da 50% a **65%** (95°C, 1 bar, 45 min) (*Hererah et al., 2008*).

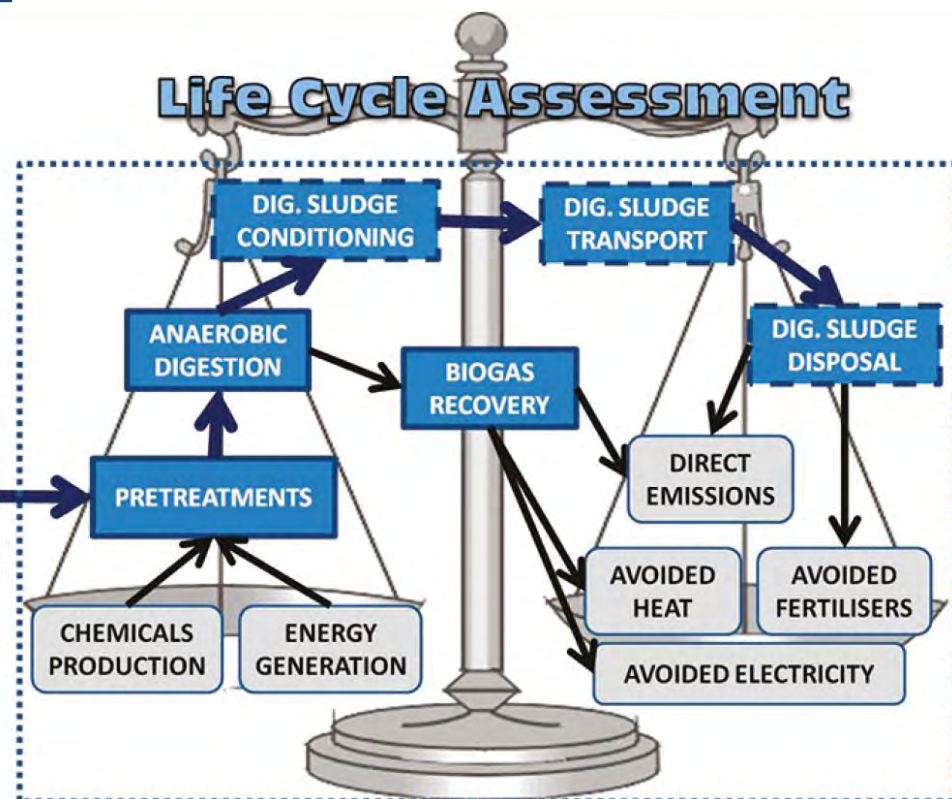
Microonde:

- ✓ Aumento rimozione TVS del **26%** (96°C, 5 min) (*Eskicioglu et al., 2007*);
- ✓ Aumento COD solubile del **19%** (630 W, 12 min) (*Rani et al., 2013*);
- ✓ Aumento produzione di biogas del **35%** (630 W, 12 min) (*Rani et al., 2013*);
- ✓ Aumento produzione di metano del **35%** (900 W, 70°C, 4 min) (*Kuglarz et al., 2013*).

Pretrattamenti del substrato

Aspetti negativi dei pretrattamenti

- ✗ Possibile formazione di composti recalcitranti come i **composti di Maillard** per trattamenti ad elevate temperature ($> 180^{\circ}\text{C}$) (Bougrier et al., 2008, Tampio et al., 2014);
- ✗ Formazione eccessiva di NH_4^+ per $T > 150^{\circ}\text{C}$ dovuta alla solubilizzazione delle proteine (Novak and Wilson, 2009);
- ✗ **Bilancio energetico negativo** a scala di laboratorio (Kuglarz et al., 2013).

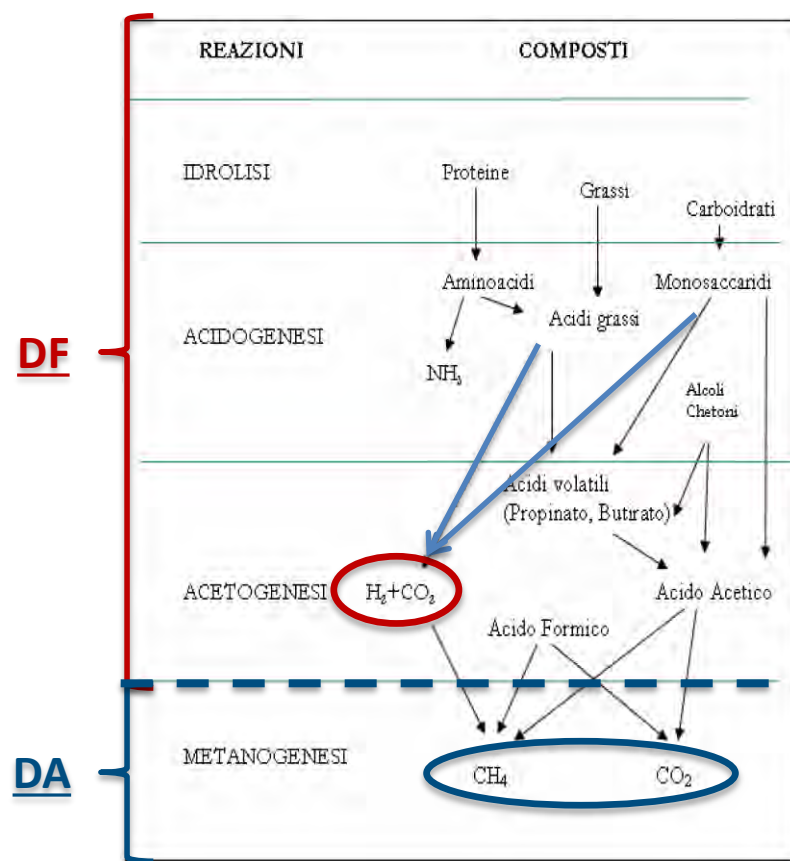


Carballa et al., 2011

Produzione di Bio-Idrogeno

Il processo di Dark Fermentation

- La DA può essere sfruttata per la produzione di H_2 (**PCI 142 KJ/g** Cappai et al., 2014).
- Necessario isolare la fase fermentativa da quella metanigena in un processo a 2 fasi: **Dark Fermentation** + **Digestione Anaerobica**
- L' H_2 della prima fase può essere usato da solo o in miscela con il gas in uscita dalla seconda
- Prima fase: 60% H_2 , 40% CO_2** (Van Ginkel, 2005)
- Miscela DF+DA: Bio-idrometano** (Chinellato et al., 2013):
 - 5-10% H_2
 - 30-40% CO_2
 - 50-65% CH_4

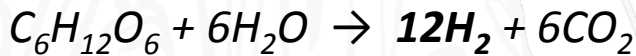


Produzione di Bio-Idrogeno

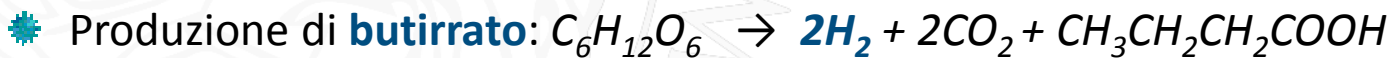
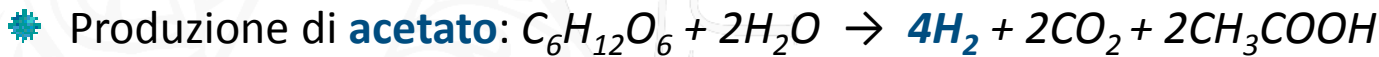
Il processo di Dark Fermentation

Le vie metaboliche che si stabiliscono nella fase fermentativa possono promuovere o inibire il processo.

Conversione teorica del **glucosio**:



Conversione reale limitata dalla formazione dei prodotti della fermentazione:



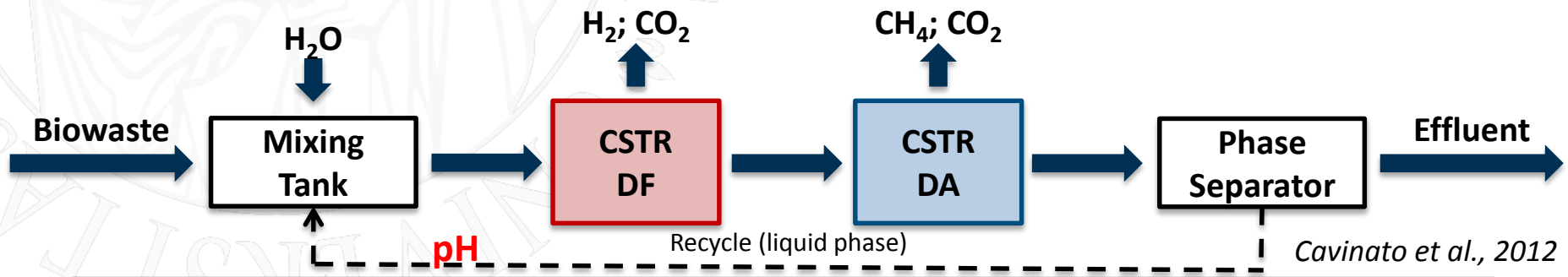
Le produzioni di **propionato**, **etanolo** e **acido lattico** sono invece associate a vie metaboliche **consumatrici di idrogeno** (la loro presenza è indice di batteri idrogenofili - *De Gioannis, 2013*).

Per selezionare le flore batteriche idonee si controllano i **parametri di processo**.

Produzione di Bio-Idrogeno

Ottimizzazione del processo

- ✱ **Evitare** la crescita di popolazioni batteriche metanigene idrogenofile (Cooney et al., 2007):
 - Selezione del ceppo batterico di partenza (**Clostridium o Bacillus**);
 - Pretrattamento inoculo per inibire le flore metanigene (**shock termico o acido**);
- ✱ **Controllo pH:** 4,5-6 (De Gioannis et al., 2013) aggiustato chimicamente o **riciclando l'uscita** della prima fase in testa al processo (Cavinato et al., 2012);
- ✱ **Rapporto C/N:** 47-200 (Lin and Lay, 2004; Argun et al., 2004).



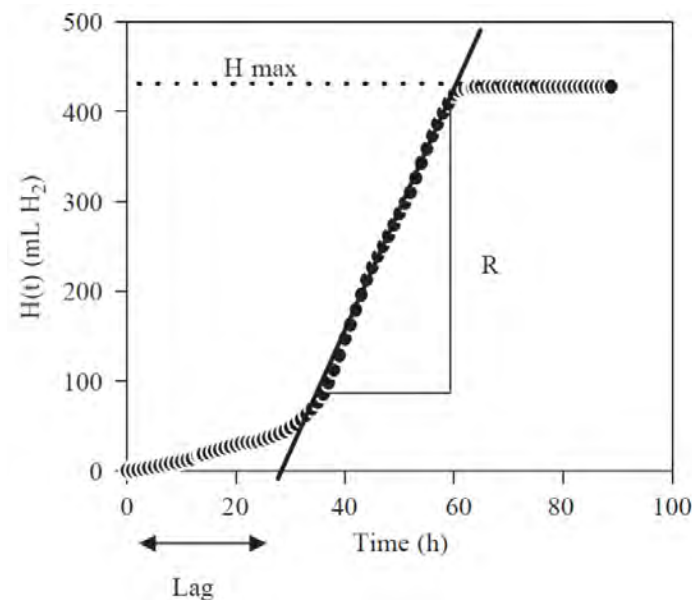
Cavinato et al., 2012

Produzione di Bio-Idrogeno

BHP (Biochemical Hydrogen Potential) test e cinetica:

- Test batch analogo a BMP. Si valuta la **produzione cumulata di H_2** da un substrato di interesse;
- Cinetica più rapida rispetto alla produzione di metano nella fase metanigena;
- Il picco di produzione avviene nelle prime **48 h** con una fase di latenza di **1-20 h**. Il test si protrae fino a che non si esaurisce la produzione di idrogeno (circa **7-10 giorni**);
- Cinetica descritta dall'**equazione modificata di Gompertz** in funzione di:
 - H : produzione potenziale di H_2 (mL H_2);
 - R : massimo tasso di produzione di H_2 (mL H_2 /h);
 - λ : fase di acclimatazione (h).

Van Ginkel et al., 2005



$$H(t) = H \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R \cdot e}{H} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Produzione di Bio-Idrogeno

BHP (Biochemical **Hydrogen** Potential) test e cinetica:

✿ Valori BHP in letteratura per substrati ricchi di **carboidrati**:

Articolo	Substrato	pH testato	pH ottimale	Produzione di H ₂
<i>Cappai et al., 2010</i>	Food Waste	4.5 – 6.5	6.5	3.4 – 44 ml/gVS _{added}
<i>Cappai et al., 2014</i>	Food Waste	4.5 – 8.5	6.5	117.6 ml/gVS _{added}
<i>Dong et al., 2009</i>	Riso	5.5	-	134 ml/gVS _{added}
<i>Dong et al., 2009</i>	Patate	5.5	-	106 ml/gVS _{added}
<i>Kim et al., 2009</i>	Food Waste	5.0	-	153.5 ml/gVS _{added}
<i>Kim et al., 2011a</i>	FW e fanghi	6.0	-	162 ml/gVS _{added}
<i>Kim et al., 2011b</i>	Food Waste	6.0	-	137.2 ml/gVS _{added}
<i>Shin et al., 2004</i>	Food Waste	4.5 – 6.5	4.5	46.3 ml/gVS _{added}
<i>Zhu et al., 2008</i>	Food Waste	5.5 – 6.0	5.5 – 6.0	112 ml/gVS _{added}

Codigestione Anaerobica

Applicazione della codigestione

La codigestione è il trattamento anaerobico di una mistura di almeno due differenti tipi di substrati. I profitti ottenibili dal processo di codigestione sono principalmente:

- Aumento del tenore di CH_4 nel biogas;
- Aumento della stabilità del processo;
- Bilanciare i parametri di processo per ottimizzare le rese. Es. codigestione fra **FORSU** e **fanghi**.

FORSU	Parametro	Fanghi
↓	Macro e micro nutrienti	↑
↑	Rapporto C/N	↓
↑	Sostanze biodegradabili	↓
↑	Sostanza secca	↓

Codigestione Anaerobica

Codigestione di FORSU e fanghi

Borowski, 2015 confronta le rese di 2 reattori CSTR ($V = 5L$):

Parametri	1. FORSU	2. FORSU + fanghi
Temperatura [°C]	35 ± 1	35 ± 1
SRT [d]	20	20
OLR [$\text{kgVS}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$]	0.85 ± 0.21	2.11 ± 0.30
Fanghi:FORSU [TS:TS]	-	1:1
C/N	32.18	20.09
VFA [$\text{g}_{\text{ac}}/\text{m}^3$]	903 ± 458	1397 ± 389
CH ₄ [%]	58 ± 2	64 ± 1
GPR [$\text{cm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{d}$]	266 ± 114	1043 ± 233
SGP [$\text{dm}^3/\text{kgVS}_{\text{fed}} \cdot \text{d}$]	315 ± 135	494 ± 110



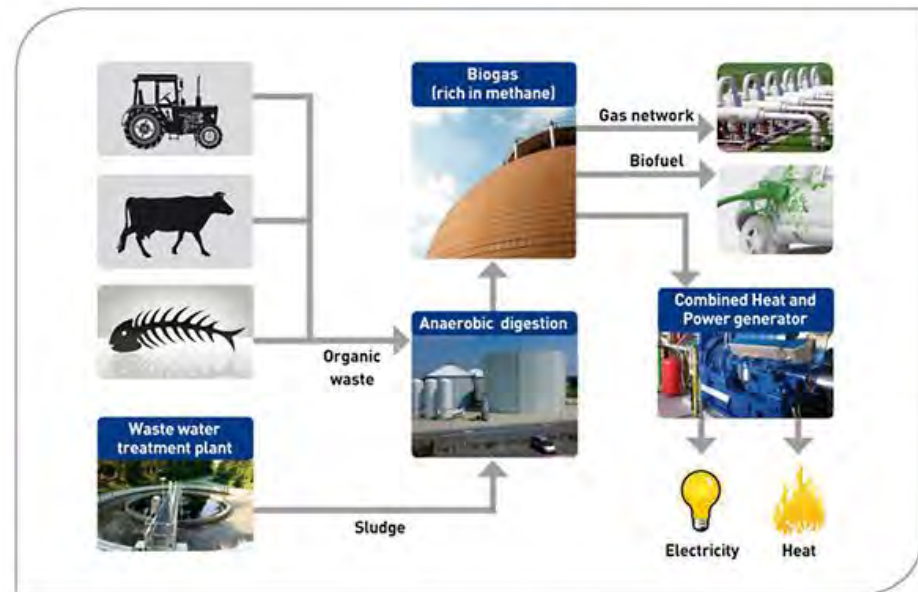
+ 10%
+ 292%
+ 57%

Codigestione Anaerobica

Recenti applicazioni della codigestione in letteratura

In letteratura si valuta la codigestione di **nuovi substrati da inserire in filiere di trattamento già affermate.**

- ❖ Fanghi e frazione biodegradabile dei pannolini (*Torrijos et al., 2014*);
- ❖ Fanghi industriali (da cartiere, industria chimica e petrolchimica) e fanghi di depurazione acque reflue (*Mahanty et al., 2014*);
- ❖ Scarti da itticoltura e scarti da allevamenti bovini (*Solli et al., 2014*);
- ❖ Scarti del macello carni e scarti della lavorazione delle patate (*Bayr et al., 2014*);



Test di tossicità e eventuali inibenti

L'esperienza del **WVG-DIEF**

WVG - Waste Valorization Group
DIEF - Dipartimento di Ingegneria
Industriale Università degli Studi di
Firenze

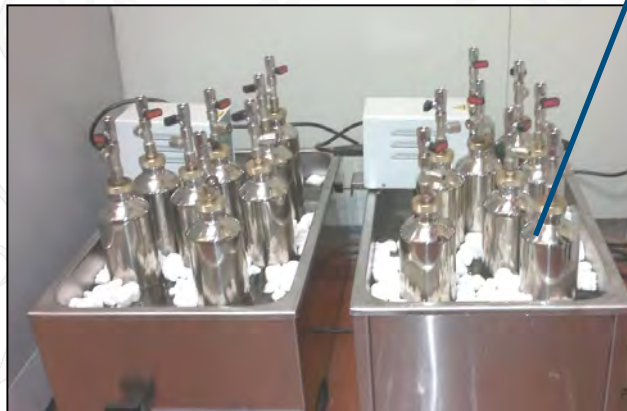
PIN S.c.r.l. – Polo Universitario di
Prato
Laboratorio **“WASTE Analysis
Research and Technology”**



L'esperienza del **WVG-DIEF**

1. Applicazione BMP

- Metodo modificato di *Ponsà et al., 2008* e protocollo di *Angelidaki et al., 2009*
- Bagno termostato a 37°C – 55°C
- Reattori batch giornalmente miscelati ($V = 1\text{L}$)
- Tappi a tenuta (2 bar) sviluppati presso DIEF
- Misure periodiche di **pressione** e tenore di **CH₄**
- Valore a 21 giorni (**BMP₂₁**) e ultimo (**BMP_f**)



Stainless steel
bottles (1L, 2 bar
proof pressure)

Pressure
gauge

Biogas
sampler



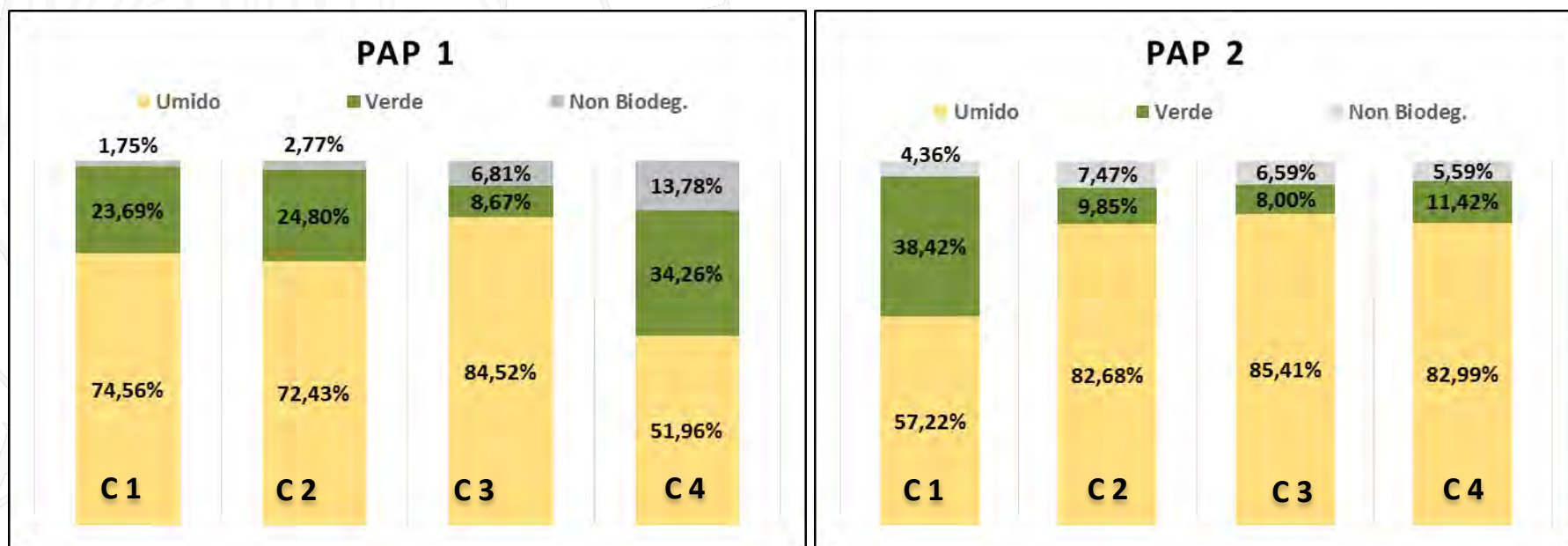
Gas Composition
analysis InfraRed gas
analyzer ECOPROBE5
(RS Dynamics)

L'esperienza del **WVG-DIEF**

1. Applicazione BMP

b) Caratterizzazione indici energetici della FORSU da raccolta differenziata

- Test di metanazione con frequenza quadrimestrale su 2 bacini di raccolta PaP per valutare la fluttuazione potenziale in un digestore a scala industriale. Frazioni RD studiate: **Umido**, **Verde** e **Frazione non biodegradabile**.

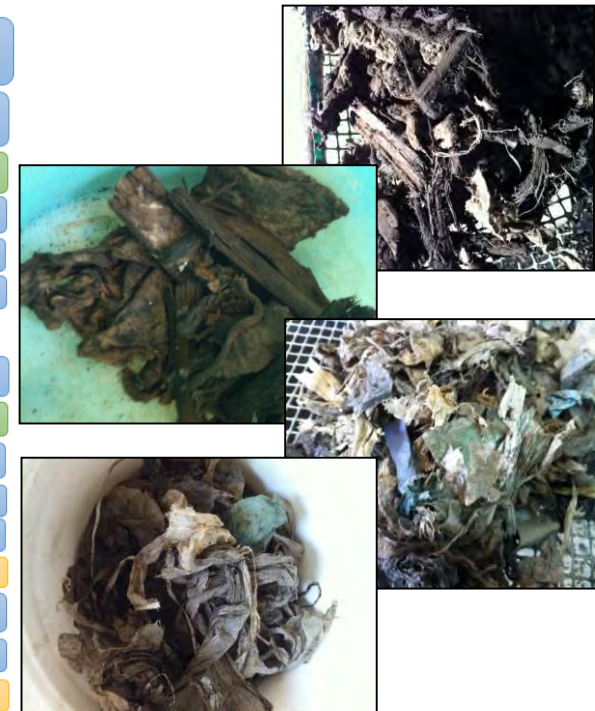
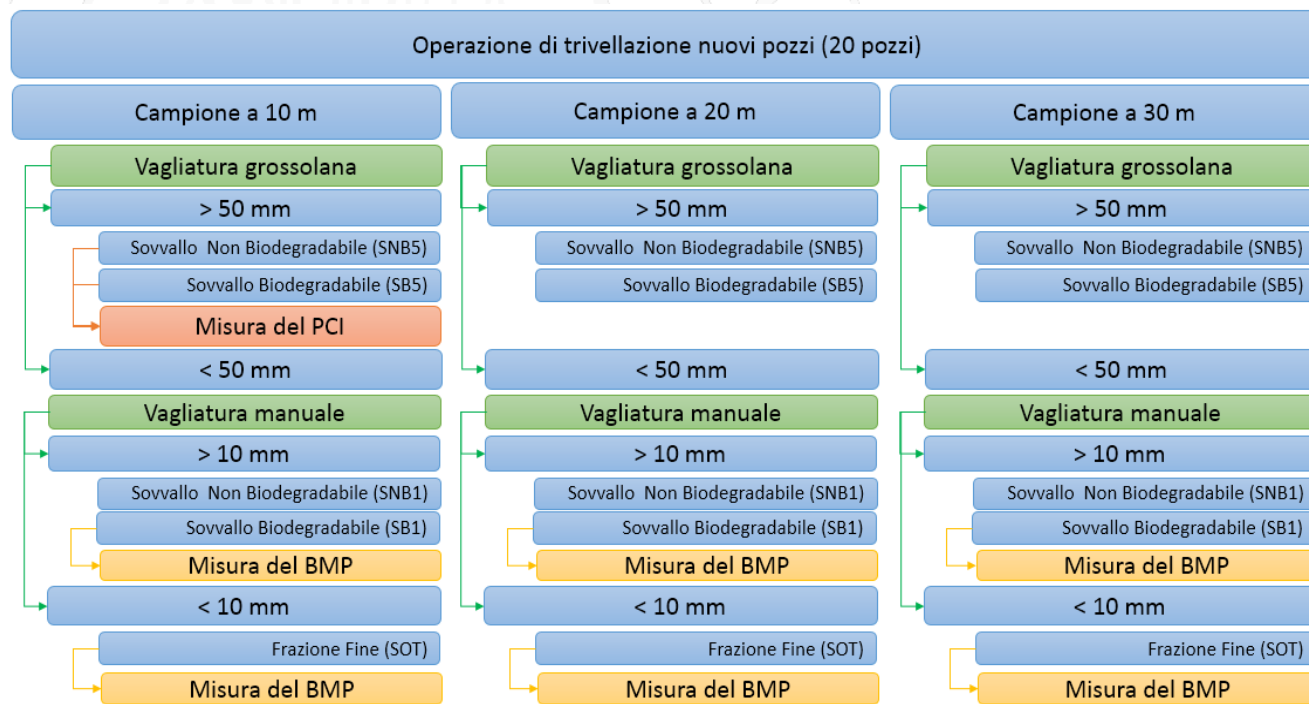


L'esperienza del **WVG-DIEF**

1. Applicazione BMP al landfill mining

c) Studio sperimentale del potenziale di produzione residua di biogas di discarica

- ✱ Ricostruzione della curva di produzione residuale di gas di discarica e definire il potenziale metanigeno dei rifiuti conferiti



L'esperienza del **WVG-DIEF**

1. Applicazione BMP

d) Ammissibilità in discarica di rifiuti stabilizzati ad elevato contenuto di DOC e TOC

- ✱ Il DM 27 settembre 2010 – Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica individua **TOC** e **DOC** come parametri indice della stabilità e biodegradabilità di un rifiuto;
- ✱ TOC e DOC non esaustivi per letteratura (*Binner and Zach, 1997; Cossu and Raga, 2008*) e landfill directive austriaca e tedesca. **Test GB (produzione biogas e non solo metano) necessario** a valutare la biodegradabilità (limite ammissibilità: **20 $NI_{biogas}/kgTS$** a 21 giorni);
- ✱ **Studio produzione cumulata di biogas** su 15 campioni di rifiuti stabilizzati ad elevato contenuto di TOC e DOC.

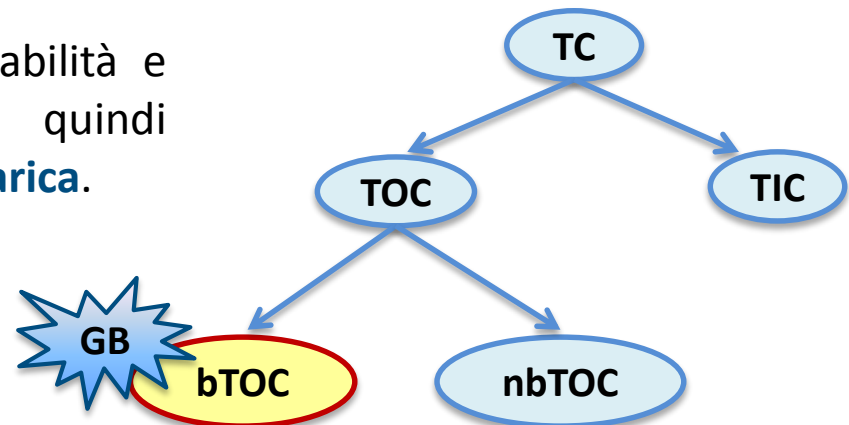


L'esperienza del **WVG-DIEF**

1. Applicazione BMP

d) Ammissibilità in discarica di rifiuti stabilizzati ad elevato contenuto di DOC e TOC

- ✱ Valori elevati di produzione di biogas indici di un elevato contenuto biodegradabile di carbonio organico;
- ✱ Valori modesti di produzione di biogas indici di un'elevata frazione recalcitrante alla biodegradazione;
- ✱ **GB test** efficaci per indagare la **frazione biodegradabile di carbonio organico**;
- ✱ **GB test** idoneo per indagare la stabilità e biodegradabilità di un rifiuto e quindi determinarne l'**ammissibilità in discarica**.



L'esperienza del **WVG-DIEF**

2. Pre-trattamenti del substrato

a) Microonde (MW) e autoclavaggio (A) su FORSU con alto contenuto lignocellulosico

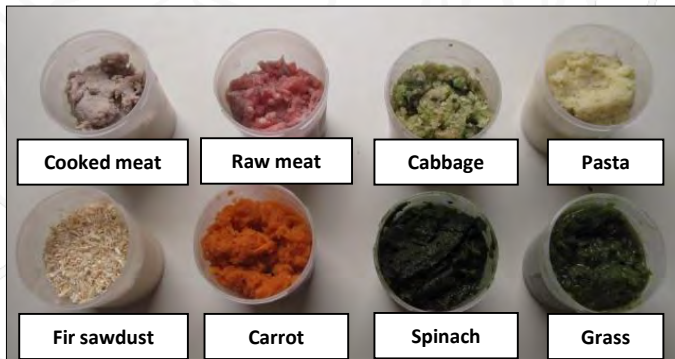
MW:

- Microonde (2450 MHz, **850 W**);
- T = **96 °C**;
- Campione trattato = **500 g**;
- t = **4 min.**

A:

- Autoclavaggio (**400 W**);
- T - p = **134°C - 2 bars**;
- Campione trattato = **1700 g**;
- t = **15 min** di rampa e **30 min** a condizioni costanti.

	M1	M2
Fir sawdust	10%	25%
Grass	30%	20%
Carrot	10%	10%
Cabbage	10%	10%
Spinach	10%	10%
Cooked meat	7.5%	5%
Raw meat	7.5%	5%
Pasta	15%	15%



Progetto ENERBIO: Energie rinnovabili a scala locale: biogas da rifiuti



POR FSE
2007-2013
Fondo Sociale Europeo
Programma Operativo
Regione Toscana



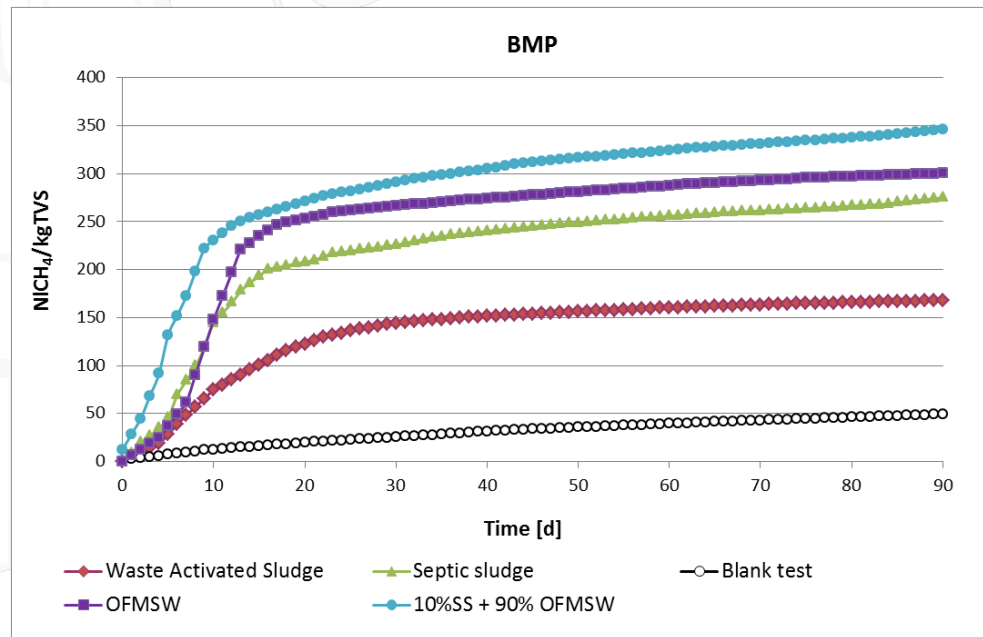
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE
DIEF
DIPARTIMENTO
DI INGEGNERIA
INDUSTRIALE

L'esperienza del **WVG-DIEF**

3. Codigestione e produzione di Bio-Idrogeno

a) Bio-Idrogeno da codigestione di FORSU e fanghi

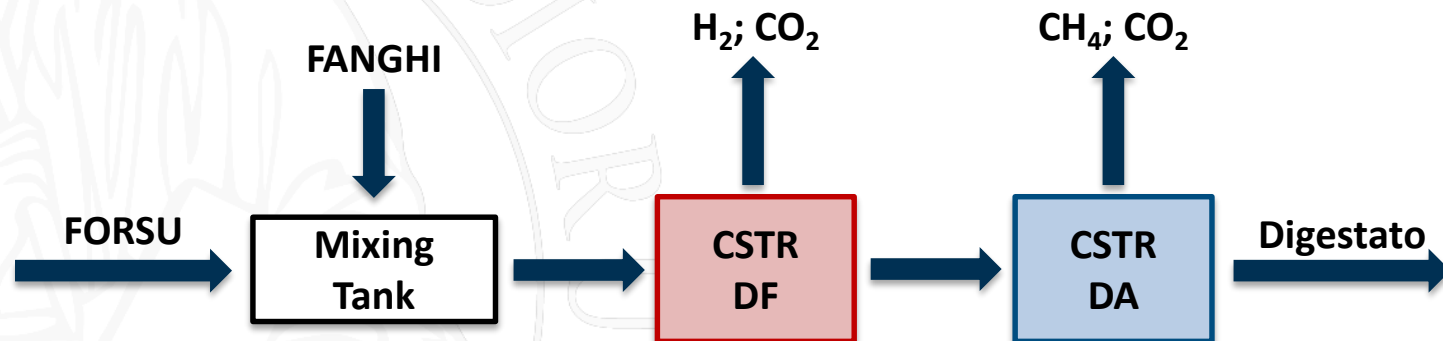
- ✦ Studio preliminare di **codigestione** di **FORSU** e **fanghi**;
- ✦ **Ottimizzazione delle rese di metano**;



L'esperienza del WVG-DIEF

3. Codigestione e produzione di Bio-Idrogeno

a) Bio-Idrogeno da codigestione di FORSU e fanghi



- Massimizzazione produzione di **Bio-Idrogeno** e di **Biogas** dalle 2 fasi;
- Ottimizzazione rapporto **C/N**;
- Studio e controllo degli **inibenti**;
- Studio delle proprietà fertilizzanti del **digestato** da codigestione.

Bibliografia

- Angelidaki, I., Alves, M., Campos, L., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P. and Van Lier, J.B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*, 59.5, 927-934.
- Angelidaki, I., Alves, M., Campos, L., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P. and Van Lier, J.B. (2006). Anaerobic biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI) Task Group Meeting 9th to 10th October 2006, Prague.
- Appels, L., Degrève, J., Van der Bruggen, B., Van Impe, J. and Dewil, R. (2010). Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 101, 5743-5748.
- Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F. and Lens, P. N. L. (2014). Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic waste. *Applied Energy* 123, 143-156.
- Argun, H., Kargi, F., Kapdan, I. K. and Oztekin, R. (2008). Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1813-1819.
- Binner, E., Lechner, P., Widerin, M. and Zach, A. (1997). Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of waste. *Proceedings Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium*, 13-17 October 1997. CISA, Italy.
- Borowski S. (2015). Co-digestion of the hydromechanically separated organic fraction of municipal solid waste with sewage sludge. *J. of Env. Man.* 147, 87-94.
- Bougrier, C., Delgenès, J.P. and Carrère, H. (2007). Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal* 35, 20-27.
- Bougrier, C., Delgenès, J.P., Carrère, H. (2008). Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 139, 236–244.
- Cappai, G., De Gioannis, G., Friargiu, M., Massi, E., Muntoni, A., Polettini, A., Pomi, R. and Spiga, D. (2014). An experimental study on fermentative H₂ production from food waste as affected by pH. *Waste Management* 34, 1510-1519.
- Cavinato, C., Giuliano, A., Bolzonella, D., Pavan, P. and Cecchi, F. (2012). Bio-hydrogen production coupled with anaerobic digestion process: a long-term pilot scale experience. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11549-11555.
- Cesaro, A. and Belgiorno, V. (2014). Pretreatment method to improve anaerobic biodegradability of organic municipal solid waste fractions. *Chemical Engineering Journal* 240, 24-37.
- Chinellato, G., Cavinato, C., Bolzonella, D., Heaven, S. and Banks, C. J. (2013). Biohydrogen production from food waste in batch and semi-continuous conditions: evaluation of a two-phase approach with digestate recirculation for pH control. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4351-4360.
- Coelho, N.M.G., Droste, R.L. and Kennedy K.J. (2011). Evaluation of continuous mesophilic, thermophilic and temperature phased anaerobic digestion of microwaved activated sludge. *Water research* 45, 2822-2834.
- Cooney, M., Mynard, N., Cannizzaro, C. and Benemann, J. (2007). Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. *Bioresource Technology*, 98, 2641-2651.
- Cossu, R. and Raga, R. (2008). Test methods for assessing the biological stability of biodegradable waste. *Waste Management* 28, 381-388.
- De Gioannis, G., Muntoni, A., Polettini, A. and Pomi, R. (2013). A review of dark fermentative hydrogen production from biodegradable municipal waste fractions. *Waste Management* 33, 1345-1361.

Bibliografia

- Eskicioglu, C., Terzian, N., Kennedy, K.J., Droste, R.L., and Hamoda, M., (2007). Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge. *Water Res.* 41, 2457-2466.
- Ferrer, I., Ponsá, S., Vázquez, F. and Font, X. (2008). Increasing biogas production by thermal (70°C) sludge pre-treatment prior thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal* 42, 186-192.
- Field, J., Sierra, R., Lettinga, G., (1988). Ensayos anaerobios. *Proc. of 4th Symp. on Wastewater Anaerobic Treatment*, Valladolid, Spain, 52-81.
- Franke-Whittle I. H., Walter, A., Ebner, A., Insam H. (2014). Investigation into the effect of high concentrations of VFA in anaerobic digestion on methanogenic communities. *Waste management* 34, 2080-2089.
- Hansen, T.L., Schmidt, J.E., Angelidaki, I., Marca, E., Jansen, J.C., Mosbæk, H. and Christensen, T.H. (2004). Measurement of methane potentials of solid organic waste. *Waste Management* 24 (4), 393-400.
- Heerah A.S., Mudhoo, A., Mohee, R. and Sharma, S.K. (2008). Steam pre-treatment of lignocellulosic wastes for biomethanogenesis: a preliminary study. *Rasayan J. Chem*, Vol.1, No.3, 503-514.
- Jang, H. M, Kim, J.H., Ha, H.J. H., Park, J.M. (2014). Bacterial and methanogenic archaeal communities during the single-stage anaerobic digestion of high strength food waste. *Bioresource technology*, 165, 174-182.
- Kabir, M. M., Forgács, G. and Horváth, I. S. (2013). Enhanced methane production from wool textile residues by thermal and enzymatic pretreatment. *Process Biochemistry* 48, 575-580.
- Kim, D. H., Kim, S. H., Kim, K. Y. and Shin, H. S. (2010). Experience of a pilot-scale hydrogen-producing anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) treating food waste. *International Journal Hydrogen Energy* 35, 1590-1594.
- Kim, D. H., Kim, S. H., Kim, H. W., Kim, M. S. and Shin, H. S. (2011a). Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance. *Bioresource technology* 102, 8501-8506.
- Kim, D. H., Kim, S. H., Kim, H. W., Kim, M. S. and Shin, H. S. (2011b). Effect of initial pH independent of operational pH on hydrogen fermentation of food waste. *Bioresource technology* 102, 8646-8652.
- Kuglarz, M., Karakashev, D. and Angelidaki, I. (2013). Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge from municipal wastewater treatment plants. *Bioresource technology* 134, 290-297.
- Labatut R. A., Angenent L.T., Scott N.R., 2011, Biochemical methane potential and biodegradability of complex organic substrates. *Bioresource Technology*, Vol. 102 (3), pp. 2255-2264.
- Lin, C. Y. and Lay, C. H. (2004). Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 41-45.
- Lissens, G., Thomsen, A.B., De Baere, L., Verstraete, W. and Ahring, B. (2004). Thermal wet oxidation improves anaerobic digestion of raw and digested biowaste. *Environmental Science and Technology* 38, 3418-3424
- Ma, H., Li, Z., Yin, F., Kao, W., Yin, Y. And Bai, X. (2014). Study of anaerobic treatment of hazardous steel-mill waste rolling oil (SmWRO) for multi-benefit disposal route. *Bioresource Technology* 151, 106-112..

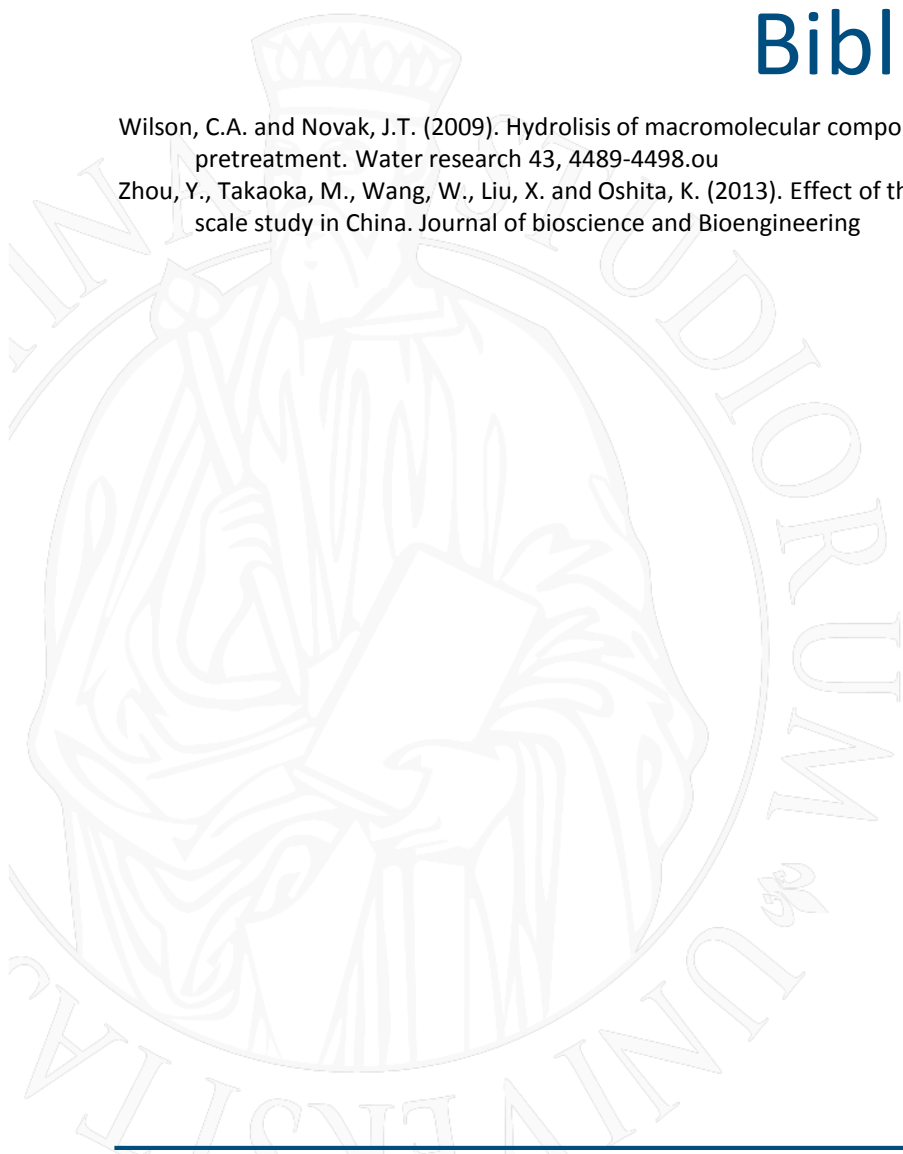
Bibliografia

- Marchesi, M., Araldi, F., Bertazzoni, B., Zagni, M., Lini, D., Navarotto, P., Baldini, C., Coppolecchia, D. and Borgonovo, F. (2013). Pretrattamenti delle matrici per l'alimentazione del digestore anaerobico. Quaderni della Ricerca n. 150, marzo 2013.
- Marin, J., Kennedy, K.J. and Eskicioglu, C. (2010). Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste. Waste Management 30, 1722-1779.
- Martín-González, L., Font, X. And Vicent, T. (2013). Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. Biochemical Engineering Journal 76, 1-5.
- Mbaye, S. Dieudé-Fauvel, E., Baudez J.C. (2014). Comparative analysis of anaerobically digested wastes flow properties. Waste Management, 34, 2057-2062.
- Menardo, S., Balsari, P., Dinuccio, E. and Gioielli, F. (2011). Thermal pre-treatment of solid fraction from mechanically-separated digested slurry to increase methane yield. Bioresource Technology 102, 2026-2032.
- Mou, Z., Scheutz, C. and Kjeldsen, P. (2014) Evaluating the biochemical methane potential (BMP) of low-organic waste at Danish landfills. Waste Management xxx, xxx-xxx.
- Murugesan, K., Balasubrami, R., Ammaiyappan S., Mayur B. Kurade, Shuk-man Y., Wong, J.W.C. (2014). Enhanced dewaterability of digested sewage sludge using Acidithiobacillus ferrooxidans culture as sludge conditioner. Bioresource Technology 169, 374-379.
- Passos F. and Ferrer, I. (2015) Influence of hydrothermal pretreatment on microalgal biomass anaerobic digestion and bioenergy production. Water research 68, 364-373.
- Ponsá, S., Gea, T., Alern, L., Cerezo, J. and Sanchez, A., (2008). Comparison of aerobic and anaerobic stability indices through a MSW biological treatment process. Waste Management 28, 2735-2742.
- Rani, R.U., Kumar, S.A., Kaliappan, S., Yeom, I. and Banu, J.R. (2013). Impacts of microwave pretreatments on the semi-continuous anaerobic digestion of dairy waste activated sludge. Waste Management 33, 1119-1127.
- Shahriari, H., Warith, M., Homoda, M. and Kennedy, K.J. (2012). Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste combining two pretreatment modalities, high temperature microwave and hydrogen peroxide. Waste Management 32, 41-52.
- Soldano, M., Fabbr, C., Labartino, N., And Piccinini, S. (2011). Valutazione del potenziale metanigeno di biomasse di scarto dell'industria agroalimentare.
- Tampio, E., Ervati, S., Paavola, T., Heaven, S., Banks, C. and Rintala, J. (2014). Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste. Waste Management 34, 370-377.
- Toreci, I., Kennedy, K.J. and Droste, R.L. (2008). Effect of high temperature microwave irradiation on municipal thickened waste activated sludge solubilisation. In: 11th Conference on Process Integration, Modelling and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES), 24th-28th August, Praha, Czech Republic.
- Van Ginkel, S. W., Oh, S.-E. and Logan B. E. (2005). Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. International Journal of Hydrogen Energy, 30, 1535-1542.
- UNI EN ISO 11734:2004

Bibliografia

Wilson, C.A. and Novak, J.T. (2009). Hydrolisis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment. Water research 43, 4489-4498.ou

Zhou, Y., Takaoka, M., Wang, W., Liu, X. and Oshita, K. (2013). Effect of thermal hydrolysis pre-treatment on anaerobic digestion of municipal biowaste: A pilot scale study in China. Journal of bioscience and Bioengineering



Grazie per l'attenzione

isabella.pecorini@unifi.it

DIEF, Department of Industrial Engineering, University of Florence

WVG – Waste Valorization Group