

ANALISI SPERIMENTALE SULLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA DI SACCHETTI IN CARTA O IN BIOPLASTICA PER LA RACCOLTA DEL RIFIUTO ALIMENTARE

Valeria Venturelli*, Giovanni Dolci, Arianna Catenacci, Francesca Malpei, Mario Grosso

Politecnico di Milano, DICA – Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Sez. Ambientale.

Sommario – In Italia, la quantità di bioplastiche compostabili (conformi allo standard tecnico UNI EN 13432:2002) raccolte con il rifiuto organico è in costante crescita (+210% negli ultimi tre anni). La legislazione italiana prevede che questi manufatti debbano essere accettati da tutti gli impianti di trattamento biologico, siano essi aerobici o anaerobici. Tuttavia, lo standard richiede la sola valutazione della degradabilità aerobica, mentre non è generalmente necessario testare il comportamento in condizioni anaerobiche. Questo aspetto è analizzato nel presente articolo, con la valutazione della degradabilità anaerobica di uno specifico manufatto in bioplastica, ovvero i sacchetti utilizzati per la raccolta del rifiuto alimentare, il cui utilizzo è ampiamente diffuso in Italia. In dettaglio, sono state eseguite prove di biometanazione (BMP – Biochemical Methane Potential) in condizioni termofile su quattro tipologie di sacchetti in bioplastica, includendo sia quelli specificamente progettati per la raccolta del rifiuto alimentare sia gli shopper, che possono essere riutilizzati allo stesso scopo dopo il primo utilizzo per il trasporto della spesa. Le prove sono state effettuate confrontando il comportamento dei sacchetti in bioplastica con quello di un sacchetto in carta specificamente realizzato per la raccolta del rifiuto alimentare. I risultati delle prove indicano una buona degradabilità (>71%) dei sacchetti in bioplastica. Tuttavia, essi sono caratterizzati da particolari cinetiche di degradazione, con un andamento a gradini o una prolungata fase di latenza iniziale, che ne limitano la conversione in metano nel caso di alimentazione continua. Al contrario, prospettive molto interessanti sono offerte dal sacchetto in carta, che mostra, in aggiunta a una buona degradabilità anaerobica (74%), una cinetica di degradazione molto rapida.

Parole chiave: prove di BMP, sacchetto per la raccolta del rifiuto alimentare, carta, bioplastica, digestione anaerobica.

EVALUATION OF THE ANAEROBIC DEGRADATION OF FOOD WASTE COLLECTION BAGS MADE OF PAPER OR BIOPLASTIC

Abstract – In Italy, the amount of compostable bioplastics (fulfilling the technical standard UNI EN 13432:2002) collected with the organic waste is constantly growing (+210% in the last three years). The Italian market of biodegradable and compostable bioplastics was originally driven by bags used for food waste collection, for shopping at the groceries and for containing loose foods like fruit and vegetables at the supermarket. In recent years there was a robust growth

of the sector of other packages as well as rigid items such as disposable tableware. According to the Italian legislation, these items must be accepted by all biological treatment plants (both aerobic and anaerobic). Anyway, the standard UNI EN 13432:2002 requires only the assessment of the aerobic degradability, while it is generally not necessary to test the behaviour under anaerobic conditions. This aspect is in contrast with the increasing diffusion of anaerobic digestion plants observed in recent years. In particular, in Italy, about 2.9 million tonnes of food waste were sent to anaerobic digestion or integrated (anaerobic/aerobic) plants in the year 2019, compared to only 1.7 million tonnes sent to composting. For this reason, the present research was performed with the aim to assess the anaerobic degradability of bioplastic bags for the food waste collection (typically employed in Italy for this purpose) at the laboratory scale. In detail, BMP (Biochemical Methane Potential) tests were performed under thermophilic conditions on four commercial types of bioplastic bags, including both bags specifically designed for the food waste collection and shoppers, that can be reused for the same purpose after being used for the overall shop at the supermarkets. Both types are made with the Mater-Bi® polymer, a compostable bioplastic according to the UNI EN 13432:2002 standard, whose composition is 70% polybutylene adipate terephthalate, 20% starch, and 10% additives. The tests were performed comparing the behaviour of bioplastic bags to that of a paper bag specifically designed for the food waste collection. Results of BMP tests indicated a maximum anaerobic degradability for bioplastic bags in the range 71% – 93%, resulting for three out of the four tested bags higher than that of the paper bag, equal to 74%. As regards the kinetic behaviour, three out of the four bioplastic bags showed stepped degradation trends, similarly to what typically observed for the anaerobic degradation of starch-based biopolymers. The stepped trend was modelled by means of the combination of two Gompertz models. The degradation kinetic of the fourth bioplastic bag, described by means of a Gompertz model, was also peculiar, since it showed a lag phase lasting up to more than 10 days. As regards the examined paper bag, the kinetic described by a Gompertz model was very fast and characterised by a very short lag phase (about 1 day). The degradation kinetic modelling was useful to estimate the anaerobic degradability of bags when digested under continuous feeding conditions (i.e. conditions similar to the real management at full-scale anaerobic digestion plants). The particular degradation kinetics of bioplastic bags limit their conversion into methane in these conditions. In particular, assuming an anaerobic digestion process characterised by a hydraulic retention time of 21 days (a typical value in full-scale digesters treating the food waste

* Per contatti: Via Golgi, 39. 20133, Milano, 20133.
Tel. 02.23996418. E-mail: valeria.venturelli@mail.polimi.it

under thermophilic conditions), the degradability (in the range 44% – 69%) resulted sensibly lower than that of the examined paper bag, equal to 70%, in contrast to what observed in terms of maximum degradabilities.

Keywords: *BMP tests, food waste collection bag, paper, bioplastic, anaerobic digestion.*

Ricevuto il 7-6-2021. Modifiche sostanziali richieste il 7-9-2021. Modifiche sostanziali richieste il 27-9-2021. Accettazione il 7-10-2021.

1. INTRODUZIONE

Le bioplastiche costituiscono una categoria di polimeri caratterizzati da biodegradabilità, biogenicità o da entrambe le proprietà. La prima, riconosciuta in accordo con gli standard europei UNI EN 13432:2002 per gli imballaggi e UNI EN 14995:2007 per gli altri manufatti (UNI EN, 2002; UNI EN, 2007), descrive la capacità del materiale di essere degradato da parte di microorganismi, mentre la seconda indica la rinnovabilità della materia prima di cui il materiale è composto.

In Italia, il mercato delle bioplastiche biodegradabili e compostabili deve il suo primo sviluppo ai sacchetti per la raccolta del rifiuto organico domestico e a quelli monouso per il trasporto a casa della spesa, in seguito all'emanazione di normative che ne hanno imposto l'utilizzo in luogo dei sacchetti in plastica tradizionale (Decreto Legislativo 205/2010, Legge 28 del 24 marzo 2012).

Successivamente, la Legge 123 del 13 agosto 2017 ha esteso l'obbligo di utilizzo di manufatti biodegradabili e compostabili ai sacchetti ultraleggeri (spessore inferiore a 15 micrometri), includendo quelli forniti come imballaggio primario per alimenti sfusi (ad esempio nei supermercati per i reparti ortofrutta). Recente è inoltre l'immissione sul mercato di imballaggi in bioplastica biodegradabile e compostabile (soprattutto nel settore alimentare) e di manufatti monouso, tra cui si annoverano principalmente le stoviglie.

La progressiva introduzione di tali manufatti ha portato a un consistente incremento della quantità di rifiuti in bioplastica compostabile conferiti con il rifiuto organico. Tale materiale costituisce attualmente il 3,9% in peso del rifiuto organico (periodo 2019/2020), in consistente crescita rispetto all'1,5% del periodo 2016/2017 (CIC-COREPLA, 2020).

In merito al destino dei manufatti in bioplastica quando questi sono conferiti con il rifiuto organico agli impianti di trattamento biologici, è importante sottolineare che si riscontrano alcune criticità primariamente associate ai pretrattamenti meccanici utili alla rimozione degli elementi in plasti-

ca tradizionale, incompatibili con i processi biologici. In particolare, gran parte dei manufatti in bioplastica viene scartata (Utilitalia, 2020) congiuntamente alla plastica tradizionale, che risulta presente ancora in quantità consistenti nel rifiuto organico (CIC-COREPLA, 2020), confluendo nel flusso di scarto destinato a recupero energetico o spesso tutt'ora inviato a smaltimento in discarica. Questo è particolarmente rilevante nei pretrattamenti degli impianti di digestione anaerobica (Utilitalia, 2020) per i quali, negli ultimi anni, è stata rilevata una sempre più crescente diffusione. Infatti, considerando la sola frazione umida del rifiuto organico, costituita principalmente da scarti e residui alimentari e quindi nominata in seguito come rifiuto alimentare, nel 2019, 2,9 milioni di tonnellate sono state trattate in impianti di digestione anaerobica o integrati (digestione anaerobica seguita da post-compostaggio), rispetto alle sole 1,7 milioni di tonnellate conferite agli impianti di compostaggio (ISPRA, 2020).

I problemi e i costi associati allo scarto dei manufatti in bioplastica sono amplificati dal fatto che parte del rifiuto organico rimane adeso ai materiali scartati, che quindi esercitano un effetto di trascinamento sul rifiuto. Pertanto, si osserva un aumento rilevante degli scarti, che risultano fino a quattro volte superiori rispetto ai materiali da separare (Utilitalia, 2020; CIC-COREPLA, 2020). L'effetto di trascinamento del rifiuto organico va quindi a incrementare il flusso di scarto che deve essere trasportato e smaltito, aumentando i costi e gli impatti ambientali associati a tali attività. In aggiunta, poiché il rifiuto organico rimosso non prende parte al processo biologico, si ha una diminuzione della sua efficienza che, per il processo di digestione anaerobica, corrisponde a una minore produzione di biogas e quindi di biometano.

Nonostante tali criticità, il conferimento delle bioplastiche compostabili con il rifiuto organico è stato confermato dalle modifiche al Decreto Legislativo 152/2006, recentemente introdotte con il Decreto Legislativo 116/2020. Pertanto, tali manufatti dovranno sempre essere accettati da tutti gli impianti biologici, siano essi aerobici o anaerobici. Nell'ipotesi che in futuro i pretrattamenti degli impianti biologici siano capaci di discernere fra manufatti in plastica e in bioplastica (o che i primi non vengano più conferiti con il rifiuto organico), e che più in generale le bioplastiche siano compatibili con le configurazioni impiantistiche, è necessario che queste ultime siano degradabili nei differenti processi biologici. In base allo standard tecnico

UNI EN 13432:2002 (UNI EN, 2002), è d'obbligo effettuare prove di degradabilità aerobica dei materiali, mentre non è necessario testare anche la biodegradabilità e la disintegrabilità anaerobica a meno di casi particolari (non ulteriormente specificati). In tali condizioni, lo standard impone che la percentuale di biodegradazione sia almeno il 50% in termini di produzione di biogas rispetto al valore massimo in un periodo di massimo due mesi, superiore ai tempi di residenza idraulici tipici degli impianti (generalmente compresi tra 20 e 30 giorni). Tuttavia, poiché come già evidenziato si tende sempre più a conferire il rifiuto alimentare a impianti di digestione anaerobica, è importante verificare il comportamento delle bioplastiche anche in queste condizioni. In aggiunta ai diversi manufatti sempre più diffusi sul mercato, ciò è primariamente vero per i sacchetti, in cui il rifiuto alimentare è contenuto.

In Italia, ad esclusione dei materiali impropri (per esempio le plastiche convenzionali), la maggior parte del rifiuto alimentare viene raccolta in sacchetti in bioplastica compostabile, la cui degradabilità anaerobica è stata studiata nel presente lavoro. In parti-

colare, sono stati testati sia sacchetti in bioplastica specificamente realizzati e venduti per la raccolta del rifiuto alimentare (di seguito sacchetti dedicati) sia sacchetti utilizzati per contenere i prodotti acquistati nei supermercati (di seguito shopper), che vengono spesso riutilizzati per la raccolta del rifiuto alimentare. Entrambe le tipologie di sacchetti sono realizzate in Mater-Bi®, una bioplastica compostabile secondo lo standard UNI EN 13432:2002 e costituita per il 70% da polibutilene adipato co-terefthalato (PBAT), per il 20% da amido e per il 10% da additivi (Elfehri Borchani et al., 2015).

La degradazione dei substrati organici in condizioni anaerobiche viene generalmente indagata mediante prove di biometanazione (BMP, Biochemical Methane Potential – potenziale biochimico di metanazione). Nella letteratura scientifica, alcuni recenti studi hanno effettuato prove di BMP su film di Mater-Bi® (Battista et al., 2021; Dolci et al., 2021; Calabrò et al., 2020; Vasmara e Marchetti, 2016), prodotti in Mater-Bi® (Cazaudehore et al., 2019) o film realizzati con miscele a base di amido ad esso assimilabili (Zhang et al., 2018; El-Mashad et al., 2012). In Tabella 1 sono riportati i substrati

Tabella 1 – Descrizione e risultati degli studi della letteratura scientifica relativi a prove di BMP su Mater-Bi® o bioplastiche a base di amido

Riferimento	Bioplastiche testate	Risultati delle prove di BMP su Mater-Bi® e bioplastiche a base di amido
Battista et al. (2021)	Piatto in fibre cellulosiche di canna da zucchero Posate in bioplastiche di amido Shopper in Mater-Bi® Oggetti in acido polilattico (PLA) Granuli di poliidrossialcanoati (PHA)	Shopper in Mater-Bi® Condizioni mesofile: 201 NmLCH ₄ /gSV
Calabrò et al. (2020)	Sacchetto in Mater-Bi® Tappo biogenico per bottiglia di vino Piatto a base di cellulosa	Sacchetto in Mater-Bi® Estremamente variabile Condizioni mesofile: fino a 152 NmLCH ₄ /gSV Condizioni termofile: fino a 186 NmLCH ₄ /gSV
Cazaudehore et al. (2019)	Capsule di caffè realizzate con tre differenti bioplastiche (Mater-Bi®, Vegemat®, Eco-vio®)	Capsula di Mater-Bi® Condizioni mesofile: 68 NmLCH ₄ /gSV Condizioni termofile: 247 NmLCH ₄ /gSV
Dolci et al. (2021)	Sacchetto dedicato in Mater-Bi® Shopper in Mater-Bi®	Condizioni mesofile: 42 – 57 NmLCH ₄ /gSV (sacchetto dedicato in Mater-Bi®) 60 – 86 NmLCH ₄ /gSV (shopper in Mater-Bi®) Condizioni termofile: 263 NmLCH ₄ /gSV (sacchetto dedicato in Mater-Bi®) 127 NmLCH ₄ /gSV (shopper in Mater-Bi®)
Zhang et al. (2018)	4 tipologie di film a base di cellulosa Film in diacetato di cellulosa 2 tipologie di film a base di amido Film in PLA Pellet a base di PLA	Condizioni mesofile: 113 NmLCH ₄ /gSV (film a base di amido 1) 69 NmLCH ₄ /gSV (film a base di amido 2) In aggiunta, le due bioplastiche a base di amido esaminate hanno mostrato una degradazione minima nelle prove in semi-continuo in cui sono state alimentate giornalmente insieme a rifiuto alimentare
Vasmara e Marchetti (2016)	Film in Mater-Bi® PLA rigido	Film in Mater-Bi® Condizioni mesofile: 33 NmLCH ₄ /gSV Condizioni termofile: 113 NmLCH ₄ /gSV
El-Mashad et al. (2012)	Film ottenuto da amido di mais Cannuccia/tazza in PLA Film in PHA	Film ottenuto da amido di mais Condizioni termofile: 187 NmLbiogas/gSV

testati nei predetti studi e i risultati delle prove di BMP su Mater-Bi® e bioplastiche a base di amido. In questi studi, è stata osservata una degradabilità anaerobica del Mater-Bi® generalmente molto limitata in condizioni mesofile. In particolare, la produzione di metano inferiore, pari a 33 NmLCH₄ per grammo di solidi volatili (SV), è stata osservata da Vasmara e Marchetti (2016). Risultati di poco superiori sono stati ottenuti da Dolci et al. (2021) – fra 42 e 86 NmLCH₄/gSV, Cazaudehore et al. (2019) – 68 NmLCH₄/gSV e Zhang et al. (2018) – fra 69 e 113 NmLCH₄/gSV. Inoltre, Dolci et al. (2021) ha osservato una degradabilità anaerobica del substrato su base COD (Chemical Oxygen Demand) compresa nell'intervallo 9% – 15%. Solo Battista et al. (2021) ha ottenuto una produzione finale di metano significativamente più elevata (201 NmLCH₄/gSV), corrispondente tuttavia a tempi di prova estremamente lunghi (250 giorni). Rispetto a quanto ottenuto in condizioni mesofile, in condizioni termofile è stata riscontrata una maggiore degradabilità anaerobica per gli stessi substrati. In particolare, le produzioni di metano inferiori sono state ottenute da Vasmara e Marchetti (2016) – 113 NmLCH₄/gSV e El-Mashad et al. (2012) – 187 NmLbiogas/gSV. In studi più recenti sono state osservate produzioni di metano comprese fra 127 e 263 NmLCH₄/gSV, corrispondenti a una degradabilità anaerobica nell'intervallo 22% – 57% (Dolci et al., 2021), 186 NmLCH₄/gSV (Calabrò et al., 2020) e 247 NmLCH₄/gSV (Cazaudehore et al., 2019). La degradabilità del polimero Mater-Bi® sembra quindi essere significativamente influenzata dalla temperatura. Infatti, in prove di BMP termofile su sacchetti in Mater-Bi® (Dolci et al., 2021) sono state ottenute produzioni ultime di metano considerevolmente differenti rispetto a quanto osservato in condizioni mesofile (+48% e +520% per i due sacchetti analizzati). Queste differenze sono confermate dai risultati ottenuti da Cazaudehore et al. (2019) e Vasmara e Marchetti (2016), che hanno osservato incrementi in condizioni termofile rispetto a quelle mesofile rispettivamente del 260% e del 240%. Pertanto, mentre le condizioni mesofile sono risultate meno efficaci nella degradazione del polimero Mater-Bi®, le condizioni termofile sembrano offrire maggiori opportunità. Conseguentemente, nel presente lavoro è stata svolta un'approfondita analisi del comportamento degradativo dei sacchetti in Mater-Bi® durante il processo di digestione anaerobica in condizioni termofile, tramite prove di BMP. Tali prove sono state effettuate allo scopo di analizzare e comparare il comportamento dei sac-

chetti in bioplastica per la raccolta del rifiuto alimentare con quello di un sacchetto alternativo realizzato in carta riciclata e dotato di un fondello in cartoncino da inserire nel sacchetto prima del suo utilizzo in modo da incrementare la resistenza del fondo.

Per quanto riguarda il comportamento di tali sacchetti in carta in condizioni anaerobiche, prove di BMP precedentemente svolte su di essi (Dolci et al., 2021) hanno mostrato una buona degradabilità anaerobica sia in condizioni mesofile (produzione di metano compresa fra 235 e 272 NmLCH₄/gSV, corrispondente a una degradabilità anaerobica nell'intervallo 55% – 66%) che in condizioni termofile (262 NmLCH₄/gSV, corrispondente a una degradabilità anaerobica pari a 64%). Inoltre, tale materiale risulta compatibile con i pretrattamenti degli impianti biologici per il trattamento del rifiuto organico, che non ne operano la rimozione. Di conseguenza, non sussistono nemmeno le criticità associate all'effetto di trascinamento che invece interessano i manufatti in bioplastica.

2. MATERIALI E METODI

La degradazione anaerobica dei sacchetti per la raccolta del rifiuto alimentare è stata studiata mediante prove di BMP. In particolare, sono stati testati quattro sacchetti in bioplastica e uno in carta. I sacchetti in bioplastica esaminati includono due sacchetti dedicati, specificamente realizzati e venduti per la raccolta del rifiuto alimentare, in seguito denominati BDB1 (Bioplastic Dedicated Bag 1) e BDB2 (Bioplastic Dedicated Bag 2), e due shopper, utilizzati per contenere i prodotti acquistati nei supermercati e riutilizzabili per la raccolta del rifiuto alimentare, in seguito denominati BSB1 (Bioplastic Shopper Bag 1) e BSB2 (Bioplastic Shopper Bag 2).

Il sacchetto in carta, in seguito denominato PB (Paper Bag), è stato appositamente concepito per la raccolta del rifiuto alimentare.

La Figura 1 (a pagina seguente) riporta i sacchetti selezionati.

2.1. Caratterizzazione e pretrattamento dei sacchetti

Prima di essere utilizzati nelle prove, i sacchetti sono stati caratterizzati e pretrattati.

Tutti i sacchetti in bioplastica utilizzabili per la raccolta del rifiuto alimentare (dedicati e shopper) sono prodotti mediante l'estrusione di granuli di Mater-Bi®.



Figura 1 – Sacchetti esaminati nelle prove di BMP: BSB1 (A), BSB2 (B), BDB1 (C), BDB2 (D) e PB (E)

Essi possono tuttavia presentare diverse caratteristiche (colore, spessore) che possono influenzare la loro degradazione in condizioni anaerobiche. Infatti, nonostante esista un unico produttore del granulo di Mater-Bi[®], in Italia sono presenti 8 e 12 sacchettifici che producono rispettivamente sacchetti dedicati e shopper. Ciascuno di essi impiega differenti coloranti e inchiostri non noti. Per considerare questa variabilità, sono stati selezionati sacchetti in bioplastica di diverso spessore (gli shopper sono più spessi dei sacchetti dedicati, in ragione della loro funzione primaria) e colore (rosso, giallo, trasparente con un laccio verde in bioplastica per la chiusura, verde).

Il sacchetto in carta esaminato, realizzato con fibre riciclate, è costituito da un sacchetto principale e da un fondello in cartoncino, fornito separatamente, da inserire al suo interno prima dell'utilizzo (22% in peso su base umida).

Per tutte le prove, i sacchetti sono stati tagliati manualmente in pezzi quadrati di lato 1 cm, come mostrato nella Figura MS1 del Materiale Supplementare (MS).

Per tutti i sacchetti sono stati determinati il peso su base umida, i solidi totali (ST), i SV e il COD.

2.2. Caratterizzazione dell'inoculo

Come inoculo è stato utilizzato un digestato proveniente da un impianto che effettua digestione anaerobica termofila in condizioni umide di rifiuto alimentare e fango derivante da un impianto di trattamento delle acque reflue. Prima dell'utilizzo nelle prove, il digestato è stato preincubato per 5 giorni

alla temperatura di prova (50°C) e caratterizzato in termini di ST, SV, COD e azoto totale Kjeldahl (TKN). Sono inoltre stati determinati l'azoto ammoniacale (NH₄⁺), il pH, l'alcalinità totale (AT) e gli acidi grassi volatili (AGV) come suggerito da Holliger et al. (2016) per le prove di BMP.

2.3. Prove di BMP

I quattro sacchetti in bioplastica e il sacchetto in carta sono stati testati in triplo in reattori miscelati di volume pari a 600 mL, con un volume operativo di 480 mL. Le prove sono state condotte in condizioni termofile (50 ± 0,5°C), mantenute per mezzo di un bagno termostatico.

Le prove di BMP sono state allestite rispettando un rapporto inoculo/substrato (I/S) pari a 2 gSV/gSV. In aggiunta a inoculo e substrato, in ciascun reattore sono state dosate tre soluzioni di minerali contenenti macronutrienti e micronutrienti (OECD, 2006) e acqua di rete per il raggiungimento del volume operativo.

Inoltre, come bianco, sono stati allestiti tre reattori senza substrato.

Il pH iniziale in ogni reattore è risultato compreso nell'intervallo 8,0 – 8,5. Per ottenere condizioni anaerobiche, prima delle prove è stato flussato N₂ in ogni reattore per alcuni minuti (Holliger et al., 2016; VDI, 2016).

Per la misura del metano prodotto durante le prove è stato impiegato il sistema volumetrico AMPTS (Automatic Methane Potential Test System II, Bioprocess Control[®]).

Per il sacchetto in carta, il BMP finale è stato definito come la media della produzione cumulata netta di metano in condizioni normali dei triplicati nel giorno in cui la produzione netta giornaliera di ciascuno degli ultimi 3 giorni è inferiore all'1% della corrispondente produzione cumulata netta (Koch et al., 2019) e, in ogni caso, considerando una durata minima di 21 giorni (UNI/TS, 2018).

Per le prove di BMP sui sacchetti in bioplastica, è stata considerata una durata minima di 40 giorni, in linea con quanto riportato nella letteratura scientifica dove sono stati osservati andamenti a gradini delle curve delle prove di BMP effettuate su biopolimeri a base di amido (Dolci et al., 2021; Cho et al., 2011; Mohee et al., 2008; Russo et al., 2009). Il pH a fine prova è risultato compreso nell'intervallo 7,5 – 8,0 in ogni reattore.

Al termine delle prove, il digestato di ogni reattore è stato vagliato con setacci di maglia 2 mm, 0,50 mm e 0,25 mm per trattenere gli eventuali residui.

Tabella 2 – Modelli adattati ai risultati delle prove di BMP

Modello	Equazione
Primo ordine (modello A)	$M_t = S_0 \times (1 - \exp(-k_H \times t))$
Due passi (modello B)	$M_t = S_0 \times \left(1 + \frac{k_H \times \exp(-k_{VFA} \times t) - k_{VFA} \times \exp(-k_H \times t)}{k_{VFA} - k_H}\right)$
Due compartimenti (modello C)	$M_t = S_0 \times (1 - \alpha \times \exp(-k_F \times t) - (1 - \alpha) \times \exp(-k_S \times t))$
Due compartimenti e due passi (modello D)	$M_t = S_0 \times \left(\alpha \times \left(1 + \frac{k_F \times \exp(-k_{VFA} \times t) - k_{VFA} \times \exp(-k_F \times t)}{k_{VFA} - k_F}\right) + (1 - \alpha) \times \left(1 + \frac{k_S \times \exp(-k_{VFA} \times t) - k_{VFA} \times \exp(-k_S \times t)}{k_{VFA} - k_S}\right)\right)$
Gompertz (modello E)	$M_t = S_0 \times \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu_{max} \times \exp(1)}{S_0} \times (\lambda - t) + 1\right)\right)$
“Doppio Gompertz” (modello F)	$M_t = \begin{cases} S_{0,1} \times \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu_{max,1} \times \exp(1)}{S_{0,1}} \times (\lambda_1 - t) + 1\right)\right) & \text{se } t \leq t^* \\ S_{0,1} \times \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu_{max,1} \times \exp(1)}{S_{0,1}} \times (\lambda_1 - t^*) + 1\right)\right) + \\ + S_{0,2} \times \exp\left(-\exp\left(\frac{\mu_{max,2} \times \exp(1)}{S_{0,2}} \times (\lambda_2 + t^* - t) + 1\right)\right) & \text{se } t > t^* \end{cases}$

M_t è il BMP al tempo t (NmLCH₄/gSV); S_0 è il BMP finale (NmLCH₄/gSV); k_H , k_{VFA} , k_F e k_S sono costanti cinetiche (1/giorno); α è la frazione rapidamente degradabile del substrato degradabile; μ_{max} è il massimo tasso di produzione di metano (NmLCH₄/(gSV×giorno)); λ è la durata della fase di latenza (giorni). Per quanto riguarda il modello “Doppio Gompertz”, il modello Gompertz è applicato due volte per descrivere l’andamento dei dati nei due intervalli di tempo. t^* è l’istante di tempo che separa gli intervalli di validità dei due modelli Gompertz che costituiscono l’intero modello (giorni).

2.3.1. Analisi cinetica

I dati delle prove di BMP sono stati quindi analizzati in termini cinetici. In particolare, per ogni substrato, sono stati inizialmente individuati gli istanti di tempo corrispondenti al raggiungimento del 50% e del 90% del BMP finale. Successivamente, differenti modelli cinetici sono stati adattati ai dati sperimentali e comparati per mezzo di diversi criteri di efficienza.

In particolare, sono stati identificati 6 modelli per l’adattamento ai risultati delle prove di BMP (Tabella 2).

I modelli A, B, C e D sono frequentemente utilizzati nella letteratura scientifica per descrivere i risultati di prove di BMP e sono basati su una descrizione biochimica del processo di digestione anaerobica. Sebbene esso sia costituito dalla successione di quattro fasi (idrolisi, acidogenesi, acetogenesi e metanogenesi), i modelli biochimicamente basati considerano la sequenza di solo una reazione di acidificazione (comprendente idrolisi e acidogenesi), in cui avviene la degradazione del substrato e la produzione di AGV, e una di meta-

nazione (acetogenesi e metanogenesi), in cui gli AGV sono convertiti a metano (Brulé et al., 2014). Il modello A è il modello più utilizzato nella letteratura scientifica per l’adattamento ai risultati di prove di BMP (Pererva et al., 2020). Esso può descrivere con efficacia i dati di produzione cumulata di metano derivanti da un processo di digestione anaerobica in condizioni batch in cui il processo limitante è l’idrolisi del substrato, modellizzata come una reazione del primo ordine.

Il modello C è stato utilizzato per descrivere dati di produzione cumulata di metano da un processo di digestione anaerobica in condizioni batch di substrati particolati, caratterizzati da una composizione chimica eterogenea, in cui il processo limitante è l’idrolisi del substrato. In particolare, il processo è modellizzato come la simultanea degradazione del primo ordine delle frazioni rapidamente e lentamente degradabili (Brulé et al., 2014).

Se l’idrolisi del substrato non costituisce la fase limitante del processo di digestione anaerobica in condizioni batch, e si verifica quindi l’accumulo temporaneo di AGV nel reattore durante la prova,

può essere utilizzato il modello B, che descrive il processo come la sequenza delle due reazioni di acidificazione e metanazione, assunte del primo ordine (Shin e Song, 1995).

Il modello D è il risultato della combinazione dei modelli B e C e permette di descrivere dati di produzione cumulata di metano da digestione anaerobica in condizioni batch di substrati particolati (Brulé et al., 2014), in cui l'idrolisi del substrato non costituisce il processo limitante.

Il modello E è utilizzato in letteratura per l'adattamento a risultati di prove di BMP con una fase di latenza iniziale (Carrère et al., 2020).

Il modello F è stato sviluppato in questa sede per l'adattamento ai risultati delle prove di BMP caratterizzati da un pronunciato andamento a due gradini, in cui ogni gradino presenta una fase di latenza iniziale. Quindi, la formulazione matematica è una funzione definita a tratti, che sfrutta il modello Gompertz per l'adattamento ai dati in entrambi gli intervalli di tempo.

Con l'ausilio del software MATLAB R2020a, i modelli descritti sono stati adattati ai risultati delle prove di BMP dei substrati esaminati, calcolando le stime dei parametri all'ottimo.

In dettaglio, per tutti i sacchetti in bioplastica, sono stati considerati i modelli A, B, C, D ed E. Inoltre, per i sacchetti in bioplastica i cui risultati delle prove di BMP sono caratterizzati da un marcato andamento a due gradini (BSB2, BDB1 e BDB2) è sta-

to considerato anche il modello F. Per il sacchetto in carta sono stati scelti i modelli A, B, C, D ed E. L'ottimizzazione è stata effettuata utilizzando il metodo dei minimi quadrati, l'algoritmo di punto interno predefinito, imponendo i vincoli fisici appropriati sui parametri dei modelli (ad esempio $0 < \alpha < 1$ e $k_F > k_S$) e scegliendo opportunamente le condizioni iniziali dei parametri.

Per ogni substrato testato è stato selezionato il modello migliore fra quelli considerati. La procedura di selezione ha previsto la comparazione dei modelli esaminati, a mezzo di 6 criteri di efficienza calcolati per ogni modello. I criteri di efficienza analizzati sono comunemente utilizzati nella letteratura scientifica e sono rilevanti per lo scopo dell'analisi (Tabella 3).

Il criterio MAE misura l'errore medio del modello; è auspicabile, pertanto, un basso valore di questo indicatore. Il criterio MAE è stato considerato nell'analisi in ragione della sua capacità di quantificare l'accordo complessivo fra i dati osservati e quelli stimati dal modello (Hauduc et al., 2015).

Il criterio REP rappresenta l'errore relativo sul BMP finale, mentre il criterio MSDE è una misura dell'errore sulla derivata. Come per il criterio MAE, sono desiderabili bassi valori di questi indicatori (Hauduc et al., 2015).

I criteri AIC, BIC e R^2_{adj} permettono di tenere in considerazione il numero di parametri del model-

Tabella 3 – Criteri di efficienza considerati nella procedura di selezione dei modelli

Criterio di efficienza	Equazione
Errore assoluto medio (MAE, Mean Absolute Error)	$MAE = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n y_i - \hat{y}_i $
Errore relativo nel picco (REP, Relative Error in Peak)	$REP = \frac{ \max(y_i) - \max(\hat{y}_i) }{\max(y_i)}$
Errore quadratico medio della derivata (MSDE, Mean Square Derivative Error)	$MSDE = \frac{1}{n-1} \times \sum_{i=2}^n ((y_i - y_{i-1}) - (\hat{y}_i - \hat{y}_{i-1}))^2$
Criterio di Nash-Sutcliffe, corretto considerando il numero di parametri (R^2_{adj})	$R^2_{adj} = 1 - \frac{n-1}{n-k-1} \times \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$
Criterio di informazione di Akaike (AIC, Akaike Information Criterion)	$AIC = \begin{cases} n \times \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + 2 \times k + \frac{2 \times k \times (k+1)}{n-k-1} & \text{se } \frac{n}{k} < 40 \\ n \times \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + 2 \times k & \text{se } \frac{n}{k} \geq 40 \end{cases}$
Criterio di informazione bayesiano (BIC, Bayesian Information Criterion)	$BIC = \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + k \times \ln(n)$
<i>n</i> è il numero di dati osservati; <i>k</i> è il numero di parametri del modello; <i>y_i</i> sono i dati osservati; <i>ŷ_i</i> sono i dati stimati dal modello; <i>ȳ</i> è la media dei dati osservati.	

lo, penalizzando un'eccessiva parametrizzazione (Pererva et al., 2020).

Il criterio R^2_{adj} confronta i residui del modello con i residui ottenuti per differenza con la media dei dati osservati (Hauduc et al., 2015). Per il criterio R^2_{adj} sono auspicabili valori prossimi a 1, poiché ciò implica che il modello considerato spiega integralmente la variabilità dei dati osservati.

I criteri di informazione AIC e BIC sono gli strumenti primari utilizzati per tenere in considerazione la complessità del modello (Pererva et al., 2020). Rispetto al criterio AIC, il criterio BIC penalizza più severamente i modelli più complessi (Wagenmakers e Farrell, 2004). In questo caso, sono desiderabili bassi valori dei criteri di informazione, corrispondenti al compromesso ottimale fra l'accordo del modello ai dati osservati e la sua complessità.

Infine, il modello selezionato per ogni substrato ha permesso di calcolare la sua degradabilità anaerobica in un digestore ideale, modellizzato come un reattore continuo a miscelazione completa (CSTR, Continuous Stirred-Tank Reactor), come funzione del suo tempo di residenza idraulico (HRT, Hydraulic Retention Time). Questa valutazione ha permesso una stima preliminare della degradabilità anaerobica dei substrati analizzati in condizioni più simili alla gestione reale.

Nella scelta dell'HRT per il calcolo della degradabilità anaerobica, sono state esaminate le linee guida per la progettazione e la gestione del processo di digestione anaerobica di rifiuto alimentare in condizioni termofile, che indicano valori tipici nell'intervallo 12 – 18 giorni (CITEC, 2007). È stato osservato, tuttavia, che tali impianti prevedono generalmente HRT di poco superiori (ad esempio, l'impianto da cui proviene l'inoculo opera con un HRT di 20 giorni). Tale variabilità è stata considerata nelle analisi.

In particolare, per determinare la relazione che lega l'HRT del reattore CSTR all'efficienza di conversione in esso conseguibile della frazione degradabile anaerobicamente di ogni substrato testato nelle prove di BMP, è stato considerato il bilancio di massa riferito al reattore CSTR e relativo alla frazione degradabile anaerobicamente di ogni substrato, riportato nell'Equazione 1, dove V è il volume del digestore, S_t e S_0 sono le concentrazioni della frazione degradabile anaerobicamente del substrato nel digestore al tempo t e nel flusso in ingresso q e dS_t/dt e $(dS_t/dt)_r$ sono il tasso di variazione complessivo della concentrazione della frazione degradabile anaerobicamente del substrato al

tempo t e quello dovuto al solo processo degradativo al tempo t .

$$\frac{dS_t}{dt} \times V = S_0 \times q - S_t \times q + \left(\frac{dS_t}{dt}\right)_r \times V \quad (1)$$

2.4. Metodi analitici

I ST e i SV sono stati determinati in doppio, secondo la procedura indicata in Standard Methods 2540 (Rice et al., 2017). Il COD totale e il TKN sono stati analizzati seguendo i metodi riportati in Standard Methods 5220 (Rice et al., 2017) e nella norma tecnica ISO 5663 (ISO, 1984), rispettivamente. Il pH è stato misurato a mezzo di una sonda multiparametrica portatile (Hach-Lange HQ40D). La concentrazione degli AGV è stata determinata secondo la procedura indicata in Standard Methods 5560 (Rice et al., 2017), utilizzando un gas cromatografo (Dani Master GC) collegato a un rivelatore a ionizzazione di fiamma. La AT è stata misurata mediante titolazione automatica con H_2SO_4 fino a un pH di 4,3 (Hach-Lange BIOGAS Titration Manager). L' NH_4^+ è stato misurato su campioni filtrati a 0,45 μm , utilizzando test in cuvetta spettrofotometrici (Hach-Lange).

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1. Caratterizzazione dei sacchetti

I risultati della caratterizzazione dei sacchetti sono riportati in Tabella 4 (a pagina seguente). Per il sacchetto in carta, sono state caratterizzate le singole componenti (sacchetto principale in carta e fondello in cartoncino). I parametri relativi al sacchetto nel suo complesso sono stati calcolati a partire da quelli delle sue componenti, considerando il loro rapporto in peso.

3.2. Caratterizzazione dell'inoculo

Il digestato utilizzato come inoculo nelle prove di BMP ha le seguenti caratteristiche: ST = $23,6 \pm 0,2$ g/kg, SV = $13,4 \pm 0,2$ g/kg, COD = $17,7 \pm 0,1$ g/kg, TKN = $2,10 \pm 0,11$ gN/kg, NH_4^+ = $1,22 \pm 0,05$ gN/L, pH = $8,0 \pm 0,1$, AT = $7,93 \pm 0,37$ gCaCO₃/L, AGV = 83 ± 22 mgCH₃COOH/L.

3.3. Prove di BMP

In Tabella 5 sono riportati, per ogni substrato testato nelle prove di BMP, la media e la deviazione

Tabella 4 – Risultati della caratterizzazione dei sacchetti

Parametri	BSB1	BSB2	BDB1	BDB2	PB	
					sacchetto principale	fondello
Peso (g/sacchetto)	14,3	13,1	10,3	7,08	16,7	4,73
ST (g/kg)	994 ± 1	983 ± 1	980 ± 2	981 ± 2	948 ± 1	952 ± 1
SV (g/kg)	799 ± 1	863 ± 1	977 ± 2	975 ± 1	861 ± 3	811 ± 2
COD (g/kg)	1360 ± 5	1420 ± 116	1640 ± 56	1580 ± 16	1040 ± 71	925 ± 99
TKN (gN/kg)	1,25 ± 0,20	1,13	0,810 ± 0,047	0,758	1,94 ± 0,14	2,13 ± 0,10

standard del BMP finale, il coefficiente di variazione, la degradabilità anaerobica su base COD, calcolata considerando una produzione teorica di metano di 330 NmLCH₄/gCOD (assumendo quindi che il 6% del COD venga utilizzato per la crescita batterica), la durata delle prove e i tempi corrispondenti al raggiungimento del 50% e del 90% del BMP finale. Le curve delle prove di BMP sono rappresentate in Figura 2.

Confrontando i risultati delle prove sui sacchetti, è possibile notare che i valori di BMP finale delle bioplastiche sono fra il 35% e il 71% più alti rispetto a quello del sacchetto in carta. Invece, in termini di degradabilità anaerobica, le differenze fra i sacchetti in bioplastica e quello in carta sono meno marcate (Tabella 5 a pagina seguente).

I risultati delle prove sui sacchetti in termini di BMP finale sono stati confrontati con la letteratura scientifica. In particolare, i BMP finali dei sacchetti in bioplastica (compresi nell'intervallo 392-497 NmLCH₄/gSV) sono risultati sensibilmente più elevati rispetto ai valori riportati nella letteratura scientifica per prove di BMP effettuate su Mater-Bi® in condizioni termofile: fra +49% e +89% dei risultati migliori ottenuti da Dolci et al. (2021), fra +59% e +101% rispetto al risultato di Cazaudehore et al. (2019) e almeno +111% in confronto alle prove di Calabrò et al. (2020). Poiché le prove sono state svolte in condizioni analoghe a quelle descritte in Dolci et al. (2021) in termini di strumentazione (AMPTS che garantisce un'elevata affidabilità della misura), inoculo e conduzione della prova, queste differenze sono potenzialmente attribuibili all'evoluzione nel

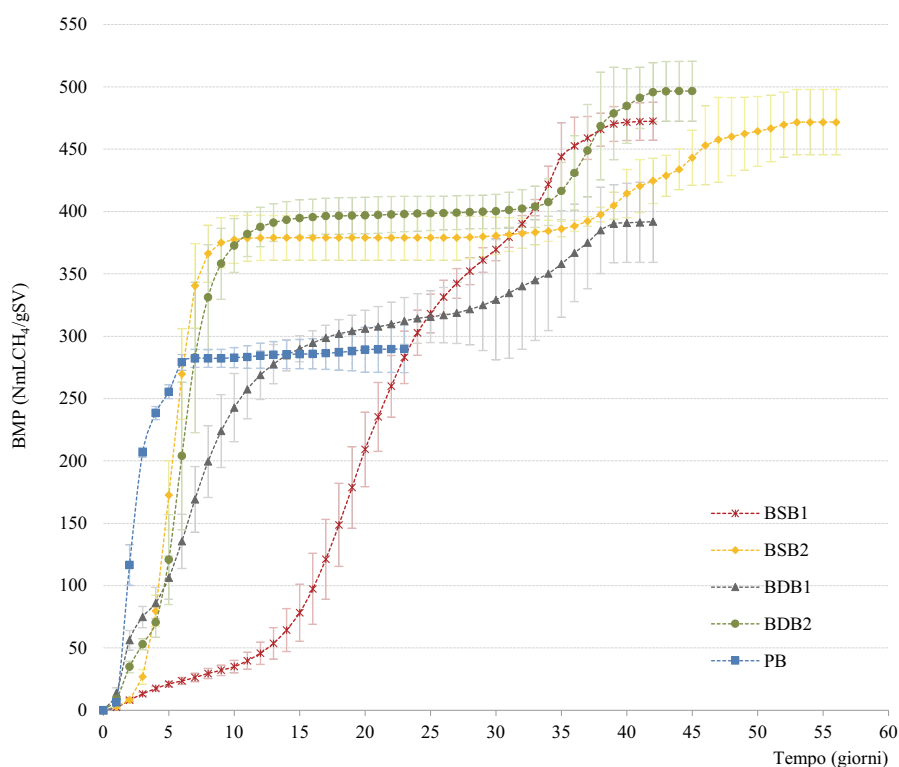


Figura 2 – Produzione cumulata netta specifica di metano (in condizioni normali: $T = 0^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$) delle prove di BMP in funzione del tempo (media e deviazione standard dei triplicati)

Tabella 5 – Risultati delle prove di BMP: media \pm deviazione standard del BMP finale; coefficiente di variazione (CV); degradabilità anaerobica su base COD (DA); durata delle prove; tempi per il raggiungimento del 50% ($t_{50\%}$) e del 90% ($t_{90\%}$) del BMP finale

Substrato	BMP finale (NmLCH ₄ /gSV)	CV (%)	DA (%)	Durata (giorni)	$t_{50\%}$ (giorni)	$t_{90\%}$ (giorni)
BSB1	473 \pm 15	3,2	84	42	22	35
BSB2	472 \pm 26	5,6	87	56	6	42
BDB1	392 \pm 33	8,3	71	42	8	35
BDB2	497 \pm 24	4,8	93	45	7	37
PB	290 \pm 19	6,6	74	23	3	6

tempo delle caratteristiche dei manufatti realizzati in Mater-Bi®. Evidenza di tale tendenza è data ad esempio dal sacchetto BDB2. Tale sacchetto (analogo modello dello stesso produttore) venduto due anni prima è stato analizzato anche in Dolci et al. (2021); la Figura MS2 del MS mostra tuttavia come già solo la colorazione risulti differente.

In merito al sacchetto in carta, il BMP finale di 290 NmLCH₄/gSV è di poco superiore rispetto a quanto ottenuto in precedenti prove (+11%) (Dolci et al., 2021).

Per quanto riguarda la vagliatura del digestato al termine delle prove, non sono stati rilevati residui di substrato di dimensioni maggiori di 0,25 mm per BSB1, BSB2, BDB2 e PB. Al contrario, quantità non trascurabili di residui della bioplastica BDB1 sono state trattenute dai setacci di maglia 2 mm, 0,50 mm e 0,25 mm, principalmente attribuibili al laccio verde in bioplastica integrato nel sacchetto e utile alla sua chiusura (Figura 3).

Tali evidenze fisiche sono in accordo con i risultati di BMP finale, che, per la bioplastica BDB1, risulta essere almeno il 17% inferiore rispetto al valore riscontrato per le altre bioplastiche.

3.3.1. Analisi cinetica

Dal punto di vista cinetico, la degradazione della carta è sensibilmente più rapida rispetto a quella della bioplastica: per la carta 6 giorni sono sufficienti per il raggiungimento del 90% del BMP finale, mentre per le bioplastiche sono necessari almeno 35 giorni. In dettaglio, tre dei quattro sacchetti in bioplastica (BSB2, BDB1 e BDB2) hanno raggiunto il 50% del BMP finale in meno di 8 giorni e il successivo rallentamento è dovuto all'andamento a gradini della curva, tipicamente osservato nei risultati delle prove di BMP effettuate su biopolimeri a base di amido (Dolci et al., 2021; Cho et al., 2011; Mohee et al., 2008; Russo et al., 2009). Il comportamento cinetico del sacchetto in bioplastica BSB1 è totalmente differente, caratterizzato dal



Figura 3 – Residui delle prove di BMP su BDB1 trattenuti dal setaccio di maglia 0,50 mm

raggiungimento di solo il 6% del BMP finale nei primi 8 giorni e il 50% in 22 giorni, suggerendo che la fase idrolitica iniziale sia più lenta rispetto alle altre bioplastiche.

Per quanto concerne l'analisi cinetica, le Figure dalla MS3 alla MS7 del MS riportano i modelli considerati adattati ai risultati delle prove di BMP su BSB1, BSB2, BDB1, BDB2 e PB.

La Figura 4 (a pagina seguente) riporta una comparazione grafica dei modelli considerati in termini dei criteri di efficienza MSDE e AIC per BSB1, BSB2, BDB1, BDB2 e PB (i risultati per tutti i criteri di efficienza analizzati sono riportati nelle Figure dalla MS8 alla MS12 del MS).

Esaminando i risultati dei criteri di efficienza per ogni substrato, è possibile notare che il criterio di informazione BIC privilegia sempre il modello più semplice, cioè il modello del primo ordine (modello A). Conformemente allo scopo dell'analisi cinetica, un maggior rilievo è dato ai risultati dei criteri REP e MSDE. A eccezione di PB, questi indicatori sono sempre concordi tra di loro e con gli altri criteri di efficienza analizzati (MAE, R^2_{adj} e AIC), escluso il criterio BIC, in termini del modello favorito.

In merito a PB, il migliore modello in termini del criterio REP non corrisponde al modello preferito

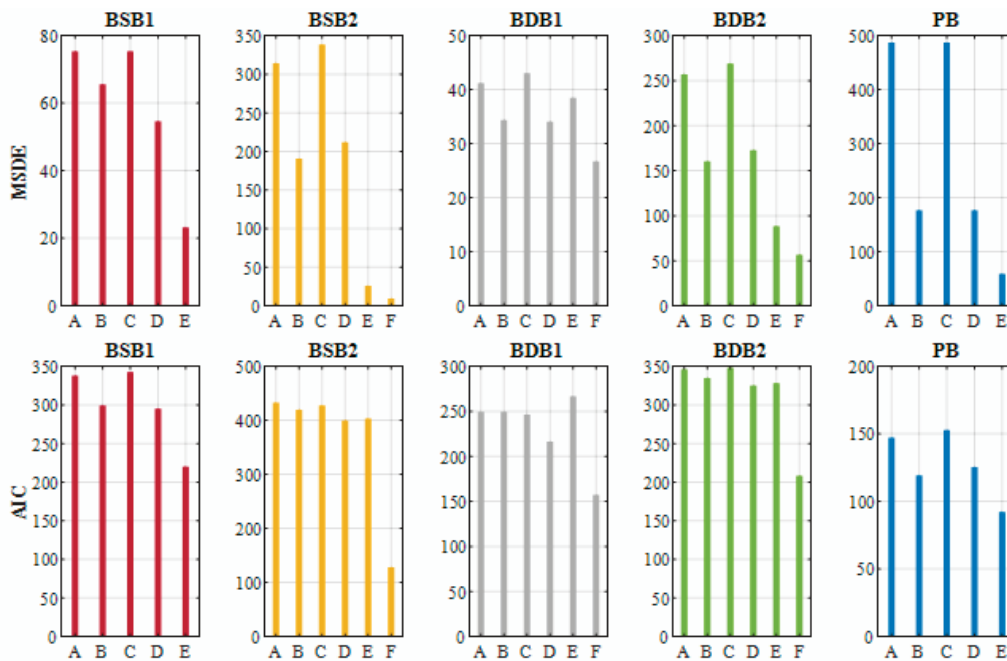


Figura 4 – Confronto dei modelli adattati ai risultati delle prove di BMP sui sacchetti in termini dei criteri di efficienza MSDE e AIC (modelli: A = primo ordine; B = due passi; C = due comparti; D = due comparti e due passi; E = Gompertz; F = “doppio Gompertz”)

dagli altri criteri di efficienza, escluso il criterio BIC. In ogni caso, occorre sottolineare che il risultato peggiore del criterio REP per PB è comunque inferiore a 0,02, corrispondente a un errore relativo sul BMP finale inferiore al 2%. Questa è la ragione per cui, per questo substrato, il modello scelto per le successive valutazioni è quello favorito da tutti i criteri di efficienza esclusi i criteri REP e BIC. Pertanto, i risultati delle prove di BMP sul sacchetto in carta sono stati descritti con il modello E (Gompertz), che rappresenta la fase di latenza iniziale necessaria agli enzimi per idrolizzare i carboidrati complessi, quali la cellulosa (Li et al., 2019). Lo stesso modello è stato scelto per descrivere i risultati delle prove di BMP sul sacchetto in bioplastica BSB1. Al contrario, il marcato andamento a gradini dei risultati delle prove di BMP degli altri sacchetti in bioplastica, probabilmente dovuto all’eterogeneità dei substrati, ha portato a propendere per il modello F (“Doppio Gompertz”). I modelli adattati ai dati scelti per descrivere la cinetica di degradazione di ciascun substrato nelle prove di BMP sono rappresentati in Figura 5.

La Tabella 6 (a pagina seguente) riporta le stime dei parametri del modello selezionato per descrivere la cinetica di degradazione di ogni substrato analizzato nelle prove di BMP.

Assumendo che il 6% del COD venga utilizzato per la crescita batterica, è stata quindi calcolata la degradabilità anaerobica su base COD teoricamente

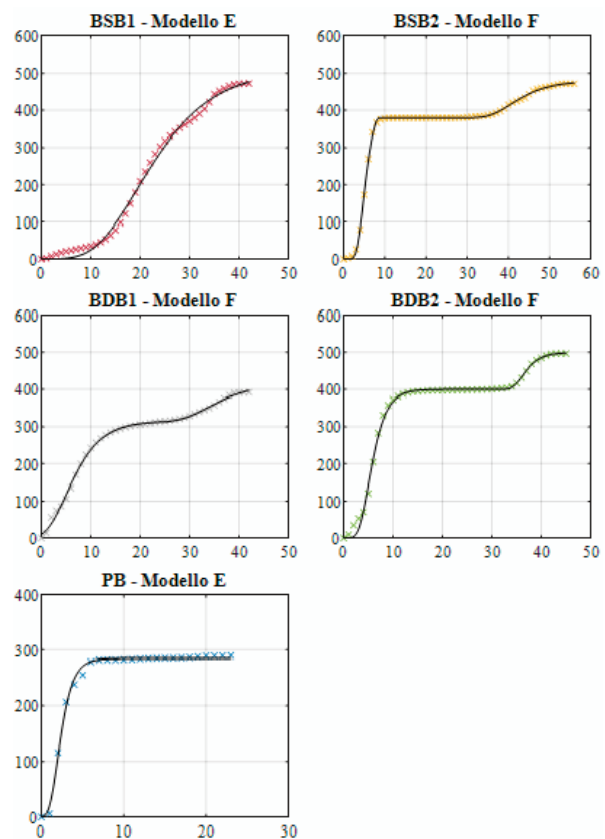


Figura 5 – Risultati delle prove di BMP sui sacchetti descritti con i modelli selezionati (E = Gompertz; F = “doppio Gompertz”); la produzione cumulata netta specifica di metano in condizioni normali ($NmLCH_4/gSV$) è graficata in funzione del tempo (giorni)

Tabella 6 – Stima dei parametri del modello selezionato per ogni substrato testato nelle prove di BMP; il significato e l'unità di misura dei simboli sono descritti in Tabella 2

Substrato	Modello	Parametro	Stima
BSB1	E (Gompertz)	S_0	511
		μ_{max}	22,2
		λ	10,9
BSB2	F ("doppio Gompertz")	$S_{0,1}$	425
		$\mu_{max,1}$	98,8
		λ_1	3,20
		$S_{0,2}$	101
		$\mu_{max,2}$	7,00
		λ_2	27,1
		t^*	8,23
BDB1	F ("doppio Gompertz")	$S_{0,1}$	316
		$\mu_{max,1}$	29,0
		λ_1	0,950
		$S_{0,2}$	102
		$\mu_{max,2}$	6,99
		t^*	26,0
BDB2	F ("doppio Gompertz")	$S_{0,1}$	400
		$\mu_{max,1}$	74,3
		λ_1	3,08
		$S_{0,2}$	100
		$\mu_{max,2}$	18,1
		t^*	32,0
PB	E (Gompertz)	S_0	285
		μ_{max}	104
		λ	0,954

conseguibile in un reattore CSTR in corrispondenza di differenti HRT (Tabella 7).

I risultati riportati in Tabella 7 riflettono le cinetiche di degradazione osservate nelle prove. Ad esempio, per i sacchetti BSB1 e BDB1, caratterizzati da una cinetica di degradazione più lenta rispetto a quella del sacchetto PB, è possibile osservare una degradabilità anaerobica ancora contenuta in corrispondenza di entrambi gli HRT considerati (inferiore al 70% della degradabilità anaerobica massima). Il livello di degradazione di PB è invece prossimo a quello massimo già per un HRT di 12 giorni (oltre il 90% della degradabilità anaerobica massima). Inoltre, occorre sottolineare che, nonostante la degradabilità anaerobica massima sia in generale superiore per i sacchetti in bioplastica rispetto a quello in carta, la degradabilità anaerobica stimata in condizioni di alimentazione continua per entrambi gli HRT è superiore per il sacchetto in carta rispetto a quelli in bioplastica.

È importante poi sottolineare che, alla scala reale, la co-digestione con il rifiuto alimentare, caratterizzato tendenzialmente da una degradabilità anaerobica molto elevata e da una cinetica di degradazione rapida (Venturelli, 2021), può interferire in posi-

Tabella 7 – Degradabilità anaerobica su base COD di ogni sacchetto testato nelle prove; sono riportati i valori di degradabilità anaerobica massima e di quella teoricamente conseguibile in un reattore CSTR in corrispondenza di un HRT di 12 giorni e di 21 giorni

Substrato	Degradabilità anaerobica (%)		
	Massima da BMP	Stima per un CSTR	
		HRT = 12 giorni	HRT = 21 giorni
BSB1	84	41	56
BSB2	87	67	69
BDB1	71	38	44
BDB2	93	63	68
PB	74	68	70

tivo o in negativo con la degradazione dei sacchetti rispetto alle stime riportate in Tabella 7. Come descritto in Venturelli (2021), tali effetti sono stati osservati sottoponendo lo shopper e il sacchetto dedicato con le minori degradabilità anaerobiche (BSB1 e BDB1) e il sacchetto in carta (PB) a prove di co-digestione con il rifiuto alimentare in condizioni di alimentazione semi-continua con un HRT di 21 giorni, svolte per simulare le condizioni operative degli impianti di digestione anaerobica di rifiuto alimentare in condizioni termofile. In particolare, i risultati riportati in Tabella 8 evidenziano che la co-digestione con il rifiuto alimentare determina una degradabilità anaerobica effettiva dei sacchetti in bioplastica (12% per BSB1 e 27% per BDB1) notevolmente inferiore rispetto a quella teorica (-79% per BSB1 e -39% per BDB1) stimata dalle prove di BMP. Al contrario, prospettive molto interessanti

Tabella 8 – Degradabilità anaerobica su base COD di ogni sacchetto testato sia nelle prove di BMP che nelle prove in semi-continuo; sono riportati i valori di degradabilità anaerobica massima, di quella teoricamente conseguibile in un reattore CSTR in corrispondenza di un HRT di 21 giorni (si veda Tabella 7) e di quella effettivamente conseguita nelle prove di co-digestione con il rifiuto alimentare in condizioni di alimentazione semi-continua con lo stesso HRT (Venturelli, 2021)

Substrato	Degradabilità anaerobica (%)		
	Massima da BMP	Stima per un CSTR (HRT = 21 giorni)	Prove in semi-continuo
BSB1	84	56	12
BDB1	71	44	27
PB	74	70	82

sono offerte dal sacchetto in carta, per il quale è stata riscontrata una degradabilità anaerobica nelle prove di co-digestione in semi-continuo (82%) superiore a quella teorica stimata (+17%) e persino a quella massima rilevata (+11%) con le prove di BMP. Tali risultati suggeriscono che si siano verificati fenomeni di acclimatazione della biomassa durante le prove o effetti sinergici risultanti dalla co-digestione del sacchetto in carta e del rifiuto alimentare (Venturelli, 2021).

4. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro è stata svolta un'approfondita analisi del comportamento degradativo dei sacchetti in carta e in bioplastica per la raccolta del rifiuto alimentare durante il processo di digestione anaerobica in condizioni termofile, tramite prove di BMP. La degradabilità anaerobica massima calcolata per i sacchetti in bioplastica analizzati nelle prove di BMP è elevata, compresa fra il 71% e il 93%, e risulta essere per tre dei quattro sacchetti superiore a quella del sacchetto in carta, pari al 74%. Tre dei quattro sacchetti in bioplastica analizzati (BSB2, BDB1 e BDB2) mostrano un andamento a gradini nei risultati delle prove di BMP, tipicamente osservato nella degradazione anaerobica di biopolimeri a base di amido, per la cui descrizione è stato appositamente sviluppato un modello cinetico ottenuto dalla combinazione di due modelli Gompertz. Anche la cinetica di degradazione del sacchetto in bioplastica BSB1 è particolare, poiché rappresentabile da un modello Gompertz caratterizzato da una fase di latenza iniziale di quasi 11 giorni. Al contrario, il sacchetto in carta analizzato ha mostrato una cinetica di degradazione molto rapida descrivibile con un modello Gompertz con una fase di latenza iniziale molto breve, di circa 1 giorno.

L'analisi della cinetica di degradazione dei sacchetti ha permesso di comprendere che i sacchetti in bioplastica sono caratterizzati da un particolare comportamento che ne limita la conversione in metano nel caso di alimentazione continua. In particolare, la descrizione modellistica ha consentito di stimare la degradabilità anaerobica teorica dei sacchetti in condizioni di alimentazione continua con un HRT di 21 giorni, che risulta compresa fra il 44% e il 69% per i sacchetti in bioplastica, inferiore rispetto a quella conseguibile per il sacchetto in carta, pari al 70%. I risultati ottenuti suggeriscono che il sacchetto in carta sia altamente compatibile con il processo di digestione anaerobica.

Inoltre, le valutazioni effettuate hanno mostrato un diverso meccanismo degradativo dei sacchetti in bioplastica analizzati. Seppur realizzati con lo stesso polimero, i differenti spessori o colori hanno quindi influenzato significativamente la degradazione. Ne sono esempio la prolungata fase di latenza per il sacchetto BSB1, assente negli altri sacchetti, o la non completa degradazione del solo sacchetto BDB1. Pertanto, le differenze osservate fra manufatti della stessa bioplastica suggeriscono di estendere le valutazioni a ulteriori bioplastiche rigide e flessibili.

5. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Battista F., Frison N. e Bolzonella D. (2021) Can bioplastics be treated in conventional anaerobic digesters for food waste treatment? *Environ Technol Innov*, 22: 101393. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101393>
- Brulé M., Oechsner H. e Jungbluth T. (2014) Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. *Bioprocess Biosyst Eng*, 37: 1759-1770. <https://doi.org/10.1007/s00449-014-1150-4>
- Calabrò P.S., Folino A., Fazzino F. et al. (2020) Preliminary evaluation of the anaerobic biodegradability of three biobased materials used for the production of disposable plastics. *J Hazard Mater*, 390: 121653. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121653>
- Carrère H., Antonopoulou G., Druilhe C. et al. (2020) Methods to Assess Biological Transformation of Biomass. In: Nzihou A. (eds) *Handbook on Characterization of Biomass, Biowaste and Related By-products*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-35020-8_5
- Cazaudehore G., Guyoneaud R., Vasmara C. et al. (2019) End-of-life of biodegradable plastics supports through anaerobic digestion: performance and microbial study. Conference proceeding: 16th IWA World Conference on Anaerobic Digestion. Delft, The Netherlands.
- Cho H.S., Moon H.S., Kim M. et al. (2011) Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Manage*, 31: 475-480. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.10.029>
- CIC-COREPLA – Consorzio italiano compostatori – Consorzio nazionale per la raccolta, il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica (2020) *Studio CIC-COREPLA, 2020: triplicano le bioplastiche compostabili nella raccolta dell'organico*. Disponibile su: <https://www.corepla.it/documenti/ebb9f5ab-8857-4411-80b3-962bf4a7b62a/CS+Studio+CIC+e+COREPLA+7lug20.pdf>
- CITEC – Comitato Impianti Tecnologia Complessa (2007). *Linee guida del Citec. Linee guida per la progettazione, realizzazione e gestione degli impianti a tecnologia complessa per lo smaltimento dei rifiuti urbani*. Hyper, Venezia.
- Dolci G., Catenacci A., Malpei F. et al. (2021) Effect of Paper vs. Bioplastic Bags on Food Waste Collection and Processing. *Waste Biomass Valori*, 12(11): 6293-6307. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01448-4>
- El-Mashad M.H., Ruihong Zhang R. e Greene J.P. (2012) Anaerobic Biodegradability of Selected Biodegradable Plastics and Biobased Products. *J Environ Sci Eng*, A1: 108-114.

- Elfahri Borchani K., Carrot C. e Jaziri M. (2015) Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi® type bioplastic: morphology, mechanical and thermal properties. *Composites Part A*, 78: 371-379. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.023>
- Hauduc H., Neumann M.B., Muschalla D. et al. (2015) Efficiency criteria for environmental model quality assessment: A review and its application to wastewater treatment. *Environ Modell Softw*, 68: 196-204. <http://doi.org/10.1016/j.envsoft.2015.02.004>
- Holliger C., Alves M., Andrade D. et al. (2016) Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci Technol*, 74: 2515-2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- ISO – International Organization for Standardization (1984) Technical standard ISO 5663:1984, Water quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium.
- ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (2020) Rapporto rifiuti urbani edizione 2020. Disponibile su: https://www.isprambiente.gov.it/files/2020/pubblicazioni/rapporti/rapportorifiutiurbani_ed-2020_n-331-1.pdf
- Koch K., Hafner S.D., Weinrich S. et al. (2019) Identification of critical problems in Biochemical Methane Potential (BMP) tests from methane production curves. *Front Environ Sci*, 7: 178. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00178>
- Li P., Li W., Sun M. et al. (2019) Evaluation of Biochemical Methane Potential and kinetics on the anaerobic digestion of vegetable crop residues. *Energies*, 12(1): 26. <https://doi.org/10.3390/en12010026>
- Mohee R., Unmar G.D., Mudhoo A. et al. (2008) Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Manage*, 28(9): 1624-1629. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.07.003>
- OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development (2006) Test No. 311: Anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge: by measurement of gas production. In *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*; OECD Publishing: Paris, France.
- Pererva Y., Miller C.D. e Sims R.C. (2020) Existing Empirical Kinetic Models in Biochemical Methane Potential (BMP) Testing, Their Selection and Numerical Solution. *Water*, 12: 1831. <http://doi.org/10.3390/w12061831>
- Rice E.W., Baird R.B. e Eaton A.D. (2017) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 23rd Edition*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., USA.
- Russo M.A., O'Sullivan C., Rounsefell B. et al. (2009) The anaerobic degradability of thermoplastic starch: polyvinyl alcohol blends: potential biodegradable food packaging materials. *Bioresour Technol*, 100(5): 1705-1710. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.026>
- Shin H.-S. e Song Y.-C. (1995) A Model for Evaluation of Anaerobic Degradation Characteristics of Organic Waste: Focusing on Kinetics, Rate-Limiting Step. *Environ Technol*, 16: 775-784. <https://doi.org/10.1080/09593331608616316>
- UNI EN (2007) UNI EN 14995:2007 Materie plastiche – Valutazione della compostabilità – Schema di prova e specificazioni.
- UNI EN (2002) UNI EN 13432:2002 Imballaggi – Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione – Schema di prova e criteri di valutazione per l'accettazione finale degli imballaggi.
- UNI/TS (2018) UNI/TS 11703:2018 Metodo per la misura della produzione potenziale di metano da digestione anaerobica ad umido – Matrici in alimentazione.
- Utilitalia (2020) La gestione e il recupero delle bioplastiche. Documento di posizionamento della Federazione approvato dal Direttivo Ambiente del 21 gennaio 2020. Disponibile su: <http://www.utilitalia.it/dms/file/open/?abfd17e5-1a71-409a-864b-2e6628565159>
- Vasmara C. e Marchetti R. (2016) Biogas production from biodegradable bioplastics. *Environ Eng Manag J*, 15(9): 2041-2048. <https://doi.org/10.30638/eeemj.2016.220>
- VDI – Verein Deutscher Ingenieure (2016) VDI 4630:2016, Fermentation of Organic Materials – Characterisation of the Substrate, Sampling, Collection of Material Data, Fermentation Tests.
- Venturelli V. (2021) Analisi sperimentale sulla degradazione anaerobica di sacchetti in carta e in bioplastica per la raccolta del rifiuto alimentare. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio. Politecnico di Milano.
- Wagenmakers E.-J. e Farrell S. (2004) AIC model selection using Akaike weights. *Psychon Bull Rev*, 11(1): 192-196. <https://doi.org/10.3758/BF03206482>
- Zhang W., Heaven S. e Banks C.J. (2018) Degradation of some EN13432 compliant plastics in simulated mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Polym Degrad Stabil*, 147: 76-88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.005>

6. ABBREVIAZIONI

AGV	Acidi grassi volatili
AIC	Akaike information criterion – Criterio di informazione di Akaike
AT	Alcalinità totale
BDB1	Bioplastic dedicated bag 1 – Sacchetto dedicato in bioplastica 1
BDB2	Bioplastic dedicated bag 2 – Sacchetto dedicato in bioplastica 2
BIC	Bayesian information criterion – Criterio di informazione bayesiano
BMP	Biochemical methane potential – Potenziale biochimico di metanazione
BSB1	Bioplastic shopper bag 1 – Shopper in bioplastica 1
BSB2	Bioplastic shopper bag 2 – Shopper in bioplastica 2
COD	Chemical oxygen demand – Domanda chimica di ossigeno
CSTR	Continuous stirred-tank reactor – Reattore continuo a miscelazione completa
HRT	Hydraulic retention time – Tempo di residenza idraulico
MAE	Mean absolute error – Errore assoluto medio
MSDE	Mean square derivative error – Errore quadratico medio della derivata
NH ₄ ⁺	Azoto ammoniacale
PB	Paper bag – Sacchetto in carta
REP	Relative error in peak – Errore relativo nel picco
R ² _{adj}	Criterio di Nash-Sutcliffe, corretto considerando il numero di parametri
ST	Solidi totali
SV	Solidi volatili
TKN	Azoto totale Kjeldahl

Materiale supplementare è disponibile gratuitamente all'indirizzo www.ingegneriadellambiente.net



INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2021 è sostenuta da:

