



Controlli chimico-analitici relativi a digestato liquido e biomasse microalgali ottenute in prove di coltura per fini di riciclo del digestato e produzione di biogas

Armandodoriano Bianco, Alessandro Venditti, Laura Guarcini

CONTROLLI CHIMICO-ANALITICI RELATIVI A DIGESTATO LIQUIDO E BIOMASSE MICROALGALI OTTENUTE IN PROVE DI COLTURA PER FINI DI RICICLO DEL DIGESTATO E PRODUZIONE DI BIOGAS

Armandodoriano Bianco, Alessandro Venditti, Laura Guarcini (Dipartimento di Chimica, Università di Roma “La Sapienza”)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

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

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Controlli chimico-analitici relativi a digestato liquido e biomasse microalgali ottenute in prove di coltura per fini di riciclo del digestato e produzione di biogas

Responsabile scientifico ENEA: Fabio Barbato

Responsabile scientifico Università: Armandodoriano Bianco.

Si ringrazia il personale del Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma “La Sapienza” per l'effettuazione di alcune determinazioni analitiche.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 GENERALE	6
2.2 TABELLE DEI RISULTATI	7
2.2.1 <i>Tabelle relative ai campioni di decantato</i>	7
2.2.2 <i>Tabelle relative alle acque di risulta</i>	9
2.3 DISCUSSIONE DEI RISULTATI ANALITICI.	11
3 CONCLUSIONI.....	14
BIBLIOGRAFIA	15
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ.....	16

Sommario

Questa ricerca prevede l'attività di studio e sperimentazione di sistemi per la produzione di microalghe, da inserire a valle del processo di DA, al fine di definire le condizioni operative da adottare per ottenere i migliori risultati in termini di resa energetica, economica ed ambientale, valutare la riduzione del contenuto in nutrienti, soprattutto azotati, degli effluenti liquidi e massimizzare la produzione di biomassa algale da riciclare nei digestori.

Nel presente documento vengono descritti e riportati i risultati delle determinazioni analitiche svolte, sulle acque di risulta provenienti dalle colture algali, sul digestato liquido proveniente da un impianto a biogas e sulla biomassa microalgale in quanto anche questa può essere utilizzata per la produzione di biogas o per la produzione di bioetanolo e/o biodiesel.

Sono stati analizzati una serie di campioni algali prodotti nella struttura ENEA della Casaccia per determinarne la biomassa totale e la composizione del materiale algale (proteine, lipidi, carboidrati e componente inorganica).

Gli obiettivi del presente lavoro sono così riassumibili:

- Valutazione delle caratteristiche chimiche del digestato liquido, proveniente da processi di digestione anaerobica per la produzione di biogas, per l'utilizzo come fertilizzante per la crescita di microalghe. La biomassa microalgale ottenuta, oltre a riciclare elementi nutrienti contenuti nel digestato, può essere a sua volta impiegata per alimentare il digestore anaerobico e così contribuire alla produzione di ulteriore biogas, oppure può essere indirizzata verso la produzione di biocarburanti tipo bioetanolo (derivato dalla fermentazione alcolica effettuata sulla componente saccaridica) o biodiesel (esteri metilici degli acidi grassi componenti della frazione lipidica delle microalghe).
- Valutazione del contenuto in azoto del materiale microalgale al fine di valutare un potenziale utilizzo come fertilizzante da spargimento in pieno campo.
- Valutazione dei parametri chimici di composizione per ottimizzare l'utilizzo di sistemi di produzione microalgale "low cost", ovvero che impieghino materiali di ridotto valore economico e possibilmente riciclabili o riusabili, nonché processi produttivi a basso consumo energetico.

1 Introduzione

Nel panorama mondiale delle innovazioni più promettenti per il settore delle fonti rinnovabili di energia, un ruolo di primo piano è ricoperto dalla valorizzazione a fini energetici delle microalghe, con numerosi gruppi di ricerca pubblici e privati, impegnati a migliorare i processi produttivi connessi alla coltivazione di questa categoria di microorganismi acquatici e al loro impiego per la produzione di energia e/o biocombustibili.

Fra le caratteristiche di interesse delle microalghe, la più importante è l'elevatissima efficienza di produzione. Si stima che la produttività delle alghe per anno e per ettaro sia dalle 5 alle 30 volte superiore a quella delle piante terrestri [1]. Inoltre possono essere utilizzate per la produzione di diversi biocombustibili come il biogas, in quanto questo rappresenta un prodotto energetico di relativamente facile produzione, flessibile e che non richiede impianti complessi quali le raffinerie, necessarie per la produzione, come ad esempio per il biodiesel. Inoltre, mediante opportune purificazioni, può rappresentare un sostituto del gas metano naturale, prendendo il nome di biometano ed essere impiegato anche a fini di autotrazione. Le microalghe risultano adatte per essere sottoposte a digestione anaerobica a causa dell'assenza di lignina, che è un composto organico difficile da digerire molto spesso presente in matrici vegetali di origine terrestre [1,2].

Vi sono, tuttavia, aspetti che risultano problematici nell'ambito di una coltivazione di microalghe su scala commerciale. In particolare, per quanto riguarda l'aspetto chimico, le condizioni ottimali di coltivazione per ottenere una maggiore produzione di biomassa algale.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Generale

I campioni algali vengono analizzati per determinarne:

- 1) biomassa totale: questo parametro permette di valutare la quantità totale di alghe sviluppatesi ed è un parametro importante per valutare le migliori condizioni di crescita per quanto riguarda la concentrazione dei nutrienti primari, che comunque vanno considerate insieme alle condizioni ambientali quali: temperatura ambiente, ore di esposizione alla luce solare, ecc.
- 2) Composizione del materiale algale (proteine, lipidi, carboidrati e componente inorganica): Le informazioni sulla composizione in tali sostanze permetterebbe di valutare un possibile loro utilizzo come fonte di azoto per fertilizzazioni oppure come materiale di partenza per la produzione di bioetanolo o biodiesel.
- 3) Acque di vegetazione: la valutazione dei nutrienti (N, P; K) residui nelle acque di risulta permette di valutare eventuali nutrienti limitanti la crescita. Inoltre è possibile evidenziare quali elementi vengono consumati in modo maggiore dalle alghe durante il periodo vegetativo.
- 4) Composizione in N, P, K del digestato utilizzato come nutriente : permettono di valutare le potenzialità come fertilizzante del digestato e quindi ottimizzarne l'utilizzo come nutriente per colture microalgali "low cost".

La valutazione globale dei dati raccolti fornirà indicazioni sulle condizioni nutritive ottimali per lo sviluppo di biomassa algale, come influiscono le variazioni in composizione del mezzo di coltura ed anche sulla composizione in proteine, lipidi e carboidrati, della biomassa algale.

Sarà possibile inoltre valutare quali nutrienti fondamentali (N, P, K) risultano limitanti per una corretta crescita e sviluppo del materiale algale e se particolari condizioni di crescita possono favorire l'accumulo preferenziale di uno o più metaboliti primari (proteine, lipidi, carboidrati).

Il recupero della biomassa dal decantato e dalle acque di risulta è stato effettuato per filtrazione sotto vuoto, su carta da filtro (tipo Whatman fascia blu).

I "panelli" derivati dalla filtrazione sono stati mantenuti in essiccatore ad una temperatura di 45° C fino a completo essiccamento e peso costante prima di annotare i risultati.

L'estrazione della frazione lipidica totale è stata effettuata sul materiale algale perfettamente essiccato mediante estrazione con diclorometano in soxhlet protratta per minimo 12 ore [3]. Il contenuto in lipidi è stato determinato per via gravimetrica dopo aver eliminato completamente il solvente a pressione ridotta.

La determinazione del contenuto totale di azoto è stata condotta sul materiale algale essiccato e sul residuo secco derivato dall'evaporazione delle acque di risulta (previamente private della frazione filtrabile di biomassa) utilizzando il metodo Kjeldhal [4, 5].

Le analisi su P e K sono state effettuate seguendo i metodi analitici ufficialmente riconosciuti per la determinazione di tali elementi [6, 7].

I residui secchi derivati dalle acque di risulta, dopo recupero della biomassa algale, sono state effettuate su aliquote di filtrato (100 ml oppure 50 ml) dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta ed essiccamento dei palloni di raccolta in stufa a 120° C, in modo da allontanare le tracce di acqua residua.

Le determinazioni N,P,K effettuate sui residui sono state effettuate utilizzando le stesse metodiche sopra riportate [4, 5, 6, 7].

I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle riportate nei paragrafi seguenti.

2.2 Tabelle dei risultati

Nelle tabelle seguenti sono indicati di seguito l'identificativo del campione fornito da ENEA e i risultati analitici ottenuti.

2.2.1 Tabelle relative ai campioni di decantato

Scenedesmus 19-06	Biomassa decantato g 3,516		Biomassa risulta 0,0802 g		Biomassa totale 3,5962 g	
	Campione	Proteine totali, %	Lipidi totali,%	Ceneri %	Carboidrati totali, %	
	(1/6)	31,76	3,5		64,7	
	(2/6)	31,64	-	-	-	
	(3/6)	31,78	3,6		64,6	
	(4/6)	31,55	3,8		64,6	
	(5/6)	31,42	3,7		64,9	
Volume totale 320 mL	(6/6)	31,46	3,9		64,6	

Scenedesmus 1° campione (falcon 50 mL)	Biomassa decantato g 0,723		Biomassa risulta g 0		Biomassa totale g 0,723	
Volume totale 50 mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot.%	Ceneri %	Carboidrati tot. %	
	1	32,8	3,3		63,9	

Scenedesmus 08-07 (2‰)	Biomassa decantato g 22,77		Biomassa risulta g 0,0761		Biomassa totale g 14,3761	
Volume totale 1510 mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot.%	Ceneri %	Carboidrati tot. %	
	1	22,80	3,5		73,7	

Scenedesmus 08-07 (5‰)	Biomassa decantato g 14,30		Biomassa risulta g 0,0761		Biomassa totale g 14,3761	
Volume totale 1300 mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot.%	Ceneri %	Carboidrati tot. %	
	1	34,61	1,99		63,4	

Scenedesmus 12-07 (0‰) DECA	Biomassa decantato g 7,2566		Biomassa risulta g 0,0941		Biomassa totale g 7,3507	
Volume totale 2860 mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %	
	1	32,3	2,9		64,8	

Scenedesmus 19-07 (0 ‰) DECA	Biomassa decantato g 2,8892		Biomassa risulta g 0,4251		Biomassa totale g 3,3143	
---------------------------------	--------------------------------	--	------------------------------	--	-----------------------------	--

Volume totale 2000	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	31,7	2,84		65,5

<i>Scenedesmus</i> 19-07 (10 ‰) DECA		Biomassa decantato g 3,4456		Biomassa risulta g 0,1534		Biomassa totale g 3,599
Volume totale 4000	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	31,9	2,73		65,4

<i>Scenedesmus</i> 19-07 (15 ‰) DECA		Biomassa decantato g 3,4577		Biomassa risulta g 0,2103		Biomassa totale g 3,668
Volume totale 1350	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	31,5	2,44		66,0

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (0 ‰) DECA		Biomassa decantato g 1,7350		Biomassa risulta g 0,6496		Biomassa totale g 2,3840
Volume totale 1400	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	42,77	4,38		52,8

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (5 ‰) DECA		Biomassa decantato g 0,9358		Biomassa risulta 0,6976 g		Biomassa totale g 1,6334
Volume totale 2000	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	36,2	4,2		59,6

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (10 ‰) DECA		Biomassa decantato g 2,8695		Biomassa risulta 0,6928 g		Biomassa totale g 3,5623
Volume totale 2000	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	38,7	4,7		56,6

<i>Scenedesmus</i> 06-09 DECA PISC1		Biomassa decantato g 14,5352		Biomassa risulta g 0,0288		Biomassa totale g 14,564
Volume totale 2000	mL	Campione	Proteine tot. %	Lipidi tot. %	Ceneri %	Carboidrati tot. %
		1	33,6	5,8		60,6

2.2.2 Tabelle relative alle acque di risulta

<i>Scenedesmus</i> 19-06 Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 955 mL	1	5,209	Azoto tot. = zero NaNO ₃ = zero	P ₂ O ₅ = 116,7 mg/L PO ₄ ⁻³ = 151,1 mg/L	K ⁺ = 0,13 g/L K ₂ O = 0,32 g/L

<i>Scenedesmus</i> 08-07 (2‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1230	1	4,898	Azoto tot.= 24,87 mg/L NaNO ₃ = 75,5 mg/L	P ₂ O ₅ = 6,58 mg/L PO ₄ ⁻³ = 8,8 mg/L	K ⁺ = 0,26 g/L K ₂ O = 0,62 g/L

<i>Scenedesmus</i> 08-07 (5‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1300	1	4,4	Azoto tot. = zero NaNO ₃ = zero	P ₂ O ₅ = 127,5 mg/L PO ₄ ⁻³ = 170,6 mg/L	K ⁺ = 0,16 g/L K ₂ O = 0,39 g/L

<i>Scenedesmus</i> 12-07 (0‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1590	1	0,92	Azoto tot. = zero NaNO ₃ = zero	P ₂ O ₅ = 220,3 mg/L PO ₄ ⁻³ = 294,8 mg/L	K ⁺ = 0,23 g/L K ₂ O = 0,55 g/L

<i>Scenedesmus</i> 19-07 (0‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1950	1	0,89	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 19-07 (10 ‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1800	1	0.416	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 19-07 (15 ‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 1750	1	0.484	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (0‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 2000	1	0.75	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (5‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 2000	1	0.94	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 30-07 (10 ‰) Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 2000	1	0.78	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

<i>Scenedesmus</i> 06-09 PISC1 Acque di risulta	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Volume totale mL 2000	1	0.63	Azoto tot.= NaNO ₃ =	P ₂ O ₅ = mg/L PO ₄ ⁻³ = mg/L	K ⁺ = g/L K ₂ O = g/L

2.2.3 Tabella relativa al campione di digestato.

Digestato	Campione	Residuo secco g/L	N	P	K
Palombara	1	74	Azoto tot, = 7,5 mg/g NaNO ₃ = 14,78 mg/g	P ₂ O ₅ = 1,22 g/L PO ₄ ⁻³ = 1,62 g/L	K ⁺ = 4,84 g/L K ₂ O = 11,65 g/L

I dati ottenuti sono il risultato di un minimo di tre determinazioni per ogni campione studiato e saranno corretti appena disponibili i risultati della determinazione delle ceneri. I dati preliminari sulle ceneri indicano un contenuto che si aggira sullo 0.1 %. Tali dati naturalmente sono da verificare con determinazioni in triplicato per ciascun campione. Tuttavia se questi dati saranno confermati il valore delle ceneri non altera significativamente i valori della composizione lipidica, dei carboidrati e dell'azoto proteico.

2.3 Discussione dei risultati analitici.

Per quanto riguarda l'analisi della biomassa totale il recupero delle microalghe mediante filtrazione sottovuoto avviene con difficoltà, ed è dovuta alle dimensioni delle microalghe stesse che presto ostruiscono la porosità della carta da filtro rallentando notevolmente la filtrazione. Il recupero della biomassa residua dalle acque di risulta è ancora più difficoltosa rispetto alla filtrazione del decantato (probabilmente è dovuta al fatto che in questa frazione si concentrano alghe o frammenti di alghe degradate e quindi di ancora minori dimensioni rispetto alle alghe stesse, provocando una più accentuata ostruzione del setto filtrante).

Questo aspetto, negativo per quanto riguarda la velocità e semplicità del processo di recupero della biomassa algale, rappresenta un importante svantaggio in termini di tempi di lavorazione, che diventa molto più incidente quando i volumi di acque di coltura da filtrare diventano importanti, come nel caso di colture in vasca in pieno campo. Sarebbe opportuno valutare altri metodi di separazione che risultino più veloci ed economici.

Per quanto riguarda le quantità di biomassa recuperate, i vari campioni analizzati danno risultati piuttosto differenti. Si va da un massimo di 22.7 grammi del campione al 2 ‰ del 08-07 ad un minimo di circa 1.6 del campione al 5 ‰ del 30-07. Il campione 2 ‰ del 08-07, era stato addizionato nella percentuale del 0.5 ‰ con fertilizzante commerciale e molto probabilmente la maggiore crescita è dovuta proprio a questo apporto extra di nutrienti. Il valore estremamente basso ritrovato invece per il campione 5 ‰ del 30-07 è molto probabilmente da attribuire a cause ambientali esterne (vedi temperature elevate registrate nel centro Italia nel periodo relativo) che hanno influito sul normale sviluppo di biomassa algale.

La composizione in azoto proteico, grassi totali, carboidrati e materiale inorganico (determinato come ceneri) è risultata piuttosto costante. In particolare il contenuto in azoto proteico si attesta mediamente poco al di sopra del 30%, con l'eccezione di un solo campione (2 ‰ del 08-07) in cui è stata rinvenuta una percentuale del 22.7%, paradossalmente la resa in biomassa di questo campione è risultata superiore rispetto agli altri campioni. Hanno mostrato un contenuto percentuale maggiore alla media solo i campioni del 30-07. In particolare il campione 30-07 (0 ‰) presenta il valore più elevato con il 44.77 % in azoto proteico. Va ricordato però che la resa in biomassa di questi campioni è risultata piuttosto scarsa. Il valore medio intorno al 30 % per il contenuto di azoto proteico è in accordo con quanto precedentemente trovato per questa specie da Gonzalez et al. (2010) [9].

Il contenuto in carboidrati totali è risultato piuttosto elevato, attestandosi mediamente oltre il 60 % per tutti i campioni (caratteristica che permetterebbe un utilizzo quale materia prima per la produzione di bioetanolo), mentre il contenuto in lipidi è risultato a valori decisamente più bassi, da circa il 2 % nel campione 5 ‰ del 08-07 al 4.7% del campione 10‰ del 30-07. Questi valori sono in accordo con quanto riportato in letteratura [8] per quanto riguarda il contenuto in lipidi di *Scenedesmus* sp. attestandosi verso i valori più bassi riportati nella precedente review [8]. In fig 1 è riportato un estratto della tabella con le composizioni riportate nel precedente lavoro.

<i>Scenedesmus obliquus</i>	11.0-55.0
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1.9-18.4
<i>Scenedesmus</i> sp.	19.6-21.1

Figura 1. Contenuto lipidico in *Scenedesmus* sp. [8].

In un recente lavoro di Xin et al. [10] viene riportato che in *Scenedesmus* si ha un aumento della percentuale di lipidi fino al 30 %, in condizioni di carenza di azoto e fosforo. Nei campioni da noi analizzati non abbiamo osservato questo fenomeno, probabilmente dovuto alla contemporanea assenza di due elementi (N, P), mentre nei campioni analizzati il fosforo è risultato sempre presente. Questo aspetto va considerato nella valutazione dei dati ottenuti riguardo il contenuto in lipidi.

Dalle analisi effettuate sul residuo secco ottenuto dalle acque di risulta per determinarne il contenuto in nutrienti N, P, K, è risultato che diversi campioni fossero completamente esenti da azoto (es. campione 08-07 (5‰)). Questo campione presentava comunque una discreta produzione di biomassa (superiore a 14 grammi di residuo secco). Resta da valutare il contenuto di azoto dei campioni in cui erano presenti maggiori quantità di digestato ed hanno prodotto una quantità minore di biomassa algale per poter valutare le variabili che incidono negativamente.

In tutti i campioni, invece, è sempre stato possibile ritrovare sia fosforo che potassio in quantità differenti. Questo va considerato anche in base alle differenti aliquote millesimali di digestato aggiunte. Tali risultati portano ad indicare l'azoto come probabile elemento limitante la crescita microalgale.

Per quanto riguarda le analisi effettuate sul digestato abbiamo ottenuto risultati che corrispondono parzialmente a quanto riportato nel Rapporto a cura del Consorzio Italiano Bio-Gas [11]. Infatti i valori ottenuti mettono in risalto quanto in realtà sia eterogeneo il digestato, la cui composizione può variare entro limiti piuttosto ampi. A seguire sono inserite due tabelle estratte dal precedente Rapporto che riportano i valori analitici medi su frazioni solide e frazioni chiarificate di digestato.

Tabella 5 - Principali caratteristiche chimiche di frazioni solide di digestati di diversa origine (Fonte: Banca dati CRPA)

Matrici caricate all'impianto	Sostanza secca (SS) (%)	Sostanza organica (% SS)	Azoto totale (NTK) (kg/t)	Azoto ammoniacale (%NTK)	P ₂ O ₅ (kg/t)	K ₂ O (kg/t)
Liquame suino	20-30	65-90	5-10	15-45	5-15	1,5-5
Liquame bovino o liq. bovino + colture energetiche	14-26	80-90	3-7	20-40	2-8	2-5
Colture energetiche + sottoprodotti agro-industriali	20-30	85-90	4-12	15-45	2-8	3-7

**Tabella 6 - Principali caratteristiche chimiche di frazioni chiarificate di digestati di diversa origine
(Fonte: Banca dati CRPA)**

Matrici caricate all'impianto	Sostanza secca (SS) (%)	Sostanza organica (% SS)	Azoto totale (NTK) (kg/t)	Azoto ammoniacale (%NTK)	P ₂ O ₅ (kg/t)	K ₂ O (kg/t)
Liquame suino	1,5-3,5	30-50	2-4,5	75-90	0,3-3	1,5-5
Liquame bovino o liq. bovino + colture energetiche	2,5-6	55-75	2-4	45-70	1,2-2	2,5-5
Colture energetiche + sottoprodotti agro-industriali	4-8	60-75	3,5-7	35-70	0,7-1,7	3-8

Risulta evidente che i dati da noi trovati per il campione di digestato si attestano a valori che possiamo considerare medi per quanto riguarda il contenuto di azoto nitrico, di fosforo e potassio, mentre risulta assente l'azoto ammoniacale. Questo risultato può essere dovuto al fatto che l'ammoniaca è un gas a condizioni normali e può liberarsi dal campione, oltretutto il pH del digestato è risultato essere alcalino, condizione che favorisce l'eliminazione dell'ammoniaca. Il residuo secco ottenuto (rapportato in percentuale corrisponde al 7.4 %) è in linea con quanto riportato mediamente per frazioni chiarificate di digestato ma il nostro campione si presentava di colorazione molto scura. Questo risultato potrebbe dipendere da una incompleta digestione operata dai batteri, con una notevole quantità di particolato che resta in sospensione.

Va considerato che tale colorazione molto scura può influire negativamente sulla buona trasmissione delle radiazioni luminose attraverso il medium di crescita delle microalghe. Infatti nei campioni a maggiore quantità di digestato aggiunto, senza ulteriore aggiunta di fertilizzante liquido commerciale, si è ritrovata una quantità di biomassa algale inferiore rispetto a campioni in cui la frazione di digestato aggiunto era minore però era contemporaneamente presente un'aliquota di fertilizzante liquido. Condizione questa che crea un ambiente di crescita molto simile a quello ottenuto con le aggiunte percentuali maggiori di digestato, per quello che concerne il contenuto di azoto a disposizione delle microalghe.

3 Conclusioni

Dai dati a disposizione si rileva un forte consumo di azoto da parte delle alghe in presenza di digestato (vedi i dati del contenuto di azoto nelle acque di risulta). Probabilmente sarebbe da aggiungere periodicamente un'aliquota di digestato per reintegrare il contenuto di azoto. Infatti, i campioni ai quali è stato aggiunto del fertilizzante, contemporaneamente al digestato, mostrano un'evidente crescita più abbondante come si rileva dalla maggiore quantità di biomassa recuperata. Tuttavia un fattore importante è rappresentato dalla colorazione del digestato che oltre una certa concentrazione contribuisce ad "opacizzare" il medium di coltura impedendo una ottimale penetrazione della luce e quindi una corretta illuminazione per il normale sviluppo delle microalghe. A tale proposito sarebbe auspicabile vedere come influisce l'opacità del mezzo di coltura andando a valutare l'intensità luminosa all'interno della soluzione di crescita a diverse concentrazioni di digestato aggiunto.

Per quanto riguarda la composizione del digestato, è molto probabile che ci sia una grande variabilità per quanto riguarda la composizione in macroelementi (N, P, K) in funzione della natura del materiale sottoposto a digestione anaerobica. Per questo motivo sarebbe da valutare come la natura del digestato possa influire sulla crescita algale.

Per una valutazione complessiva ed esaustiva di questa problematica sarebbe necessario analizzare un numero maggiore di campioni sia di digestato che di microalghe.

Essendo stata messa in opera una piscina di coltura dal Dr. Barbato, di cui allo stato attuale disponiamo di un solo campione, sarebbe auspicabile effettuare prelievi sistematici nel tempo per valutare le condizioni ottimali di crescita delle microalghe.

Bibliografia

- [1] Schenk, P.M., Thomas-Hall, S.R., Stephens, E., Marx, U.C., Mussnug, J.H., Posten, C., Kruse, O., Hankamer, B., 2008. Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *BioEnergy Research* 1, 20–43.
- [2] C. Ryan, 2009. *Cultivating Clean Energy: The Promise of Algae Biofuels*. Report of Natural Resources Defense Council (NRDC), pp 81.
- [3] Martinez, M. J.; Crespi, M., “Soxtec lipids extraction from cotton from different producing areas. Comparison of dichloromethane or successive dichloromethane-methanol extractions”. *Grasas y Aceites (Sevilla)* (1997), 48(4), 226-230.
- [4] Lynch, Joanna M.; Barbano, David M., “Kjeldahl nitrogen analysis as a reference method for protein determination in dairy products”. *Journal of AOAC International* (1999), 82(6), 1389-1398.
- [5] Worner, Martin; Sieper, Hans Peter, “Nitrogen-/protein determination in feed”. *LaborPraxis* (1997), 21(11), 90-92.
- [6] Strzemienski, K., “Total and radioactive phosphorus determination in small plant samples with the gravimetric method of Lorenz.” *New Zealand Journal of Science and Technology, Section A: Agricultural Research Section* (1955), 37B, 243-57.
- [7] Vielhauer, S., “Results of previous work on potassium determination by the ISO [international Standardization Organization] (potassium chloride potassium sulfate)” *Landwirtschaftliche Forschung, Sonderheft* (1969), 23(11), 171-6.
- [8] Mata, T. M.; Martins, A. A., *Biodiesel production processes*. Edited by Delgado, J. M. P. Q *Current Trends in Chemical Engineering* (2010), 313-342.
- [9] Gonzalez Lopez, Cynthia Victoria; Ceron Garcia, Maria del Carmen; Fernandez, Francisco Gabriel Acien; Bustos, Cristina Segovia; Chisti, Yusuf; Sevilla, Jose Maria Fernandez, *Protein measurements of microalgal and cyanobacterial biomass, Bioresource Technology* (2010), 101(19), 7587-7591.
- [10] Xin Li, Hong-ying Hu, Ke Gan, Ying-xue Sun, *Effects of different nitrogen and phosphorus concentration on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga Scenedesmus sp. Bioresource Technology* 101 (2010), 5494-5500.
- [11] *Speciale Tecnico Quale Energia - Il biogas che fa bene al paese: guida ad una fonte rinnovabile virtuosa per l'ambiente.- A cura del Consorzio Italiano Bio-Gas. Dicembre 2012.*

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

Armandodoriano Bianco

Nato a Roma il 5 gennaio 1947, laureato in Chimica con voti 110 su 110 e lode il 19 dicembre 1970, presso l'Università di Roma "La Sapienza", dove ha svolto la sua carriera accademica.

E' professore ordinario, titolare della cattedra di Chimica delle sostanze organiche naturali presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali (MFN) dell'Università di Roma "La Sapienza", dove gli sono stati affidati diversi insegnamenti facenti capo al raggruppamento della Chimica Organica.

Ha ricoperto e ricopre attualmente diversi incarichi istituzionali nell'ambito della Facoltà di Scienze MFN e del Dipartimento di Chimica. E' stato direttore della Scuola di Specializzazione in Chimica e Tecnologia delle Sostanze Organiche Naturali della Facoltà di Scienze MFN ed è attualmente direttore del Master interfacoltà (Facoltà di Scienze MFN e Facoltà di Farmacia e Medicina) in Sostanze organiche naturali dell'Università di Roma "La Sapienza. E' presidente del Consiglio di Area Didattica in Chimica Industriale.

Ha ricoperto e ricopre diversi incarichi istituzionali nella Società Chimica Italiana (SCI), fra cui la presidenza della Sezione Lazio della Società medesima.

E' autore di oltre quattrocento lavori, fra pubblicazioni a stampa, brevetti e comunicazioni a congressi, nell'ambito della chimica delle sostanze organiche naturali ed è stato invitato a tenere relazioni (oltre settanta) in numerosi convegni nazionali ed internazionali.

Alessandro Venditti

Laurea in Chimica e Tecnologia Farmaceutiche, indirizzo Chimico Alimentare e Cosmetologico, conseguita il 28-01-2010 voto: 101/110 con tesi sperimentale dal titolo: "L'acido diidroasparagusico come antidoto chelante nelle intossicazioni da metalli pesanti. Sintesi e studio dell'equilibrio di complessazione verso ioni Hg^{+2} "

Relatori: Prof. Armandodoriano Bianco e Prof. Luigi Campanella.

Titolare di Borsa per Dottorato di Ricerca In Scienze Botaniche, presso il Dipartimento di Biologia Ambientale. "Sapienza" Università di Roma. Ottobre 2011 - Ottobre 2014.

Laura Guarcini

Università degli Studi di ROMA 'La Sapienza'

Facoltà di FARMACIA E MEDICINA

Denominazione del corso: CHIMICA E TECNOLOGIA FARMACBUTICHE

Votazione finale:102 su 110

Data di conseguimento del titolo: 03/2012

Materia di Tesi: Chimica organica

Titolo di Tesi: Attività biologica e studio della composizione molecolare dell'*Hypericum Hircinum* dell'areale sardo. Relatore: Bianco Armandodoriano