

IL RECUPERO E RIUSO DI MATERIA ED ENERGIA DALLE ACQUE REFLUE E DAI FANGHI DI DEPURAZIONE

Anna Laura Eusebi¹, Alessia Foglia¹, Vincenzo Conca², Nicola Frison², Francesco Fatone¹

¹Dipartimento di Scienze ed Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU), Facoltà di Ingegneria, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche 12, 60131, Ancona - Italia. Tel. 0039 071 2204530 E.mail. a.l.eusebi@univpm.it; a.foglia@univpm.it; f.fatone@univpm.it

²Dipartimento di Biotecnologie, Università degli Studi di Verona, Via Le Grazie 15, 37134, Verona, Italia. Tel. 0039 045 8027965 E.mail. vincenzo.conca@univr.it; nicola.frison@univr.it

1.1 L'economia circolare e il settore dei servizi idrici: potenzialità, prospettive e barriere

Il recente White Paper "Water and Circular Economy", che vede tra gli autori la prestigiosa ed autorevole Ellen Mac Arthur Foundation, ha evidenziato la complessa e articolata intersezione tra iniziative e principi di economia circolare, gestione di risorse e servizi idrici. Alle stesse conclusioni si è giunti nella recente terza IWA Resource Recovery Conference, tenutasi a Venezia dal 08 al 12 Settembre 2019.

L'approccio dovrebbe essere sistemico e territoriale, di bacino, e non settoriale e frammentato come quello che spesso caratterizza l'attuale scenario nazionale ed internazionale. Si tratta, infatti, di un tema complesso che coinvolge più settori: dall'approvvigionamento all'utilizzo per prodotti o servizi – di tipo domestico, industriale o agricolo – e anche per usi di altro genere che comunque incidono sulla qualità dell'acqua legata all'attività umana. Molti, dunque, gli attori chiamati in gioco, come confermano il numero e l'eterogeneità dei partecipanti al Gruppo di lavoro che ha redatto il White Paper. Tra questi ci sono utilities (compresa l'Italiana HERA), industrie tecnologiche, aziende agroalimentari o chimiche, ma anche colossi del settore ICT come Google, Microsoft o Dell. Secondo il testo "Circular Economy in Italy", 777 milioni di fatturato, 386 milioni di euro e circa 4000 posti di lavoro sono dovuti alla circolarità del servizio idrico integrato. Va però sottolineato che questi dati sono

stati definiti in relazione alla percentuale di riutilizzo delle acque reflue trattate e dei fanghi utilizzati solo in agricoltura. Si tratta dunque di numeri verosimilmente sottostimati. Questo perché il necessario approccio sistemico non facilita la definizione di un giro d'affari che dovrebbe anche includere, ad esempio, attività di sistemazioni naturali ed infrastrutture verdi fino al recupero e riuso di fertilizzanti e chemicals dalle acque reflue. I sistemi idrici soffrono spesso di una continua rincorsa alle emergenze che sottrae tempo e risorse all'innovazione sistemica. Va però anche detto che nonostante l'incertezza normativa molte Utilities ed aziende del settore hanno comunque puntato sull'economia circolare, con la convinzione che la sostenibilità debba spesso essere dimostrata sul campo per poter essere accettata socialmente, standardizzata e codificata. I sistemi idrici operano ancora in gran parte secondo logiche take-use-discharge. Le opportunità di crescita sono enormi purché si superino le barriere legislative, regolatorie e sociali, su cui bisogna concentrare il lavoro, non solo dei ricercatori. Al momento il livello di maturità delle tecnologie è elevato, molti prototipi sono stati validati in scala dimostrativa o reale. Per contro, il grado di accettazione sociale ancora piuttosto basso influenza in modo bidirezionale lo sviluppo legislativo e regolatorio.

Fondamentale è l'approccio olistico, come scrivono Velenturf and Jopson ("Making the business case for resource recovery", Science of the Total Environment, 2018) (Figura 1).

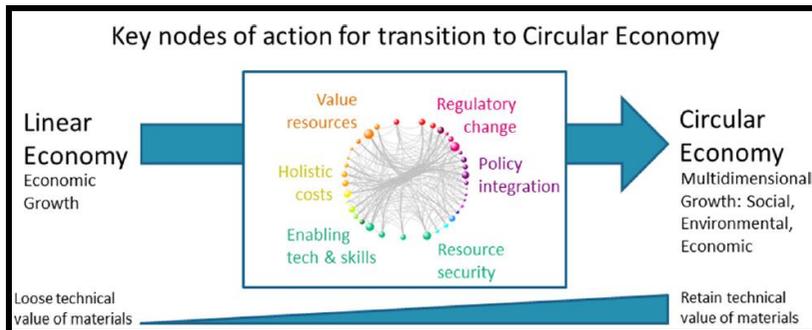


Figura 1 Nodi per la transizione verso l'economia circolare (Velenturf and Jopson, 2018)

In questo contesto, gli impianti di depurazione possono diventare motori di economia circolare recuperando e riutilizzando, quando sostenibile, non solo il valore dell'acqua stessa, ma anche il valore

nelle acque reflue, come energia, elettrica o termica, e materia di interesse tecnico, economico ed ambientale.

Tra le risorse da recuperare, dopo ovviamente avendo massimizzato l'efficienza, è ovviamente prioritaria l'acqua stessa. Il cambiamento climatico e il suo impatto sulla disponibilità di acqua hanno un'influenza decisiva sul settore agricolo, che attualmente rappresenta l'ambiente economico in cui il consumo idrico è più elevato (circa l'80% delle risorse idriche nella regione mediterranea). Inoltre, la necessità di garantire la sicurezza alimentare richiede l'adozione urgente di tecniche di gestione sostenibile dell'acqua in agricoltura. Da questo punto di vista, il ruolo dell'innovazione è cruciale, anche alla luce della nuova proposta di regolamento europeo per il riutilizzo di acque reflue.

D'altra parte, il riuso potrebbe anche implicare recupero e riutilizzo dei nutrienti in fertirrigazione, aspetto che però ha ad oggi elevate barriere regolatorie. A livello Europeo il tema è stato discusso ed affrontato, fino a produrre raccomandazioni per le politiche europee, anche nell'Innovation Deal "Sustainable wastewater treatment combining anaerobic membrane technology and water reuse". In questo caso sono stati evidenziati vantaggi, a scala bacino, sia in Italia che in Spagna, suggerendo l'implementazione di bilancio dei nutrienti, oltre che idrico, a supporto della pianificazione degli impianti dedicati al riutilizzo ed alle filiere di trattamento in essi implementate.

La migliore efficienza di utilizzo ed il recupero dei nutrienti, in primis del fosforo, è poi sicuramente centrale nell'ottica dell'economia circolare. Altra risorsa, comunemente recuperata in situ negli impianti di trattamento reflui è l'energia. Il biogas viene convenzionalmente prodotto dai processi di digestione anaerobica, ad oggi applicati soprattutto in linea fanghi e più raramente in linea acque. L'energia prodotta può essere utilizzata sia in situ (per raggiungere auto-sostenibilità dell'impianto) sia ex situ fino alla raffinazione e produzione di biocarburante per autotrazione. Sebbene il biogas sia la risorsa più comunemente recuperabile dai processi anaerobici, negli ultimi anni tali processi sono stati sfruttati per la produzione di VFA (acidi gassosi volatili), riutilizzati poi come fonte di carbonio esterna nei processi biologici. Le risorse sopra citate sono le più comunemente recuperate dagli impianti di trattamento di acque reflue, in aggiunta a queste, ce ne sono altre più innovative che possono essere recuperate ad esempio da fango primario cellulosico e da fanghi ricchi di polidrossialcanoati (PHA). Il fango cellulosico può essere separato da filtri dinamici e poi anaerobicamente digerito per la massimizzazione della produzione

di biogas o ancora fermentato in condizioni controllate per la produzione di VFA. Riguardo i PHA, i fanghi primari e secondari ne sono potenziali accumulatori e il PHA recuperato ha proprietà comparabili alle plastiche petrolchimiche e potenzialmente utilizzabili come biofuel o per la sintesi di diversi reagenti chimici. Quindi, una moderna strategia di gestione della depurazione delle acque di scarico dovrebbe considerare i fanghi come punto di “partenza”, e non di “arrivo”, per la ottimizzazione dell'intero ciclo di trattamento delle acque di scarico. Oltre a produrre fanghi idonei al destino finale, non si può oggi prescindere dalla possibilità di recuperare risorse dai fanghi stessi, utilizzando tecniche e metodi efficaci, applicabili concretamente in base alle effettive condizioni normative, economiche e sociali riscontrabili nello specifico ambito territoriale dove sono prodotti. In questo scenario, lo sviluppo di soluzioni tecnologiche innovative circolari per il settore idrico deve contestualmente prevedere non solo la possibilità di riutilizzo di acqua, di fanghi ma anche il recupero di altri tipi di risorse per attivare percorsi di valorizzazione anche economica. In questo contesto, a livello europeo molteplici sono i progetti europei finanziati da programmi come Horizon2020 che mirano al recupero di materia da impianti di trattamento centralizzati e non. Tra questi, SMART-Plant è una “Innovation Action” (www.smart-plant.eu) che mira, dimostrandolo in impianti reali, a ridurre consumi di energia e impronta di carbonio, contestualmente al recupero e riuso di materia nell'industria dei materiali da costruzione e dei fertilizzanti.

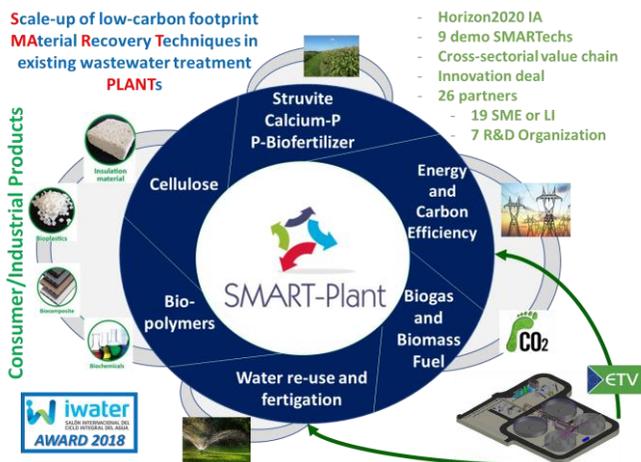


Figura 2 Concetto di Horizon2020 “SMART-Plant”

Numerosi altri progetti Horizon2020, per un totale di oltre 120 milioni di euro, sono stati finanziati negli ultimi 5 anni (Figura 3) così da porre le basi per un atteso enorme sviluppo del mercato.

Figura 3 Progetti Horizon2020 finanziati sul tema del recupero di risorse dalle acque (fonte: EC-EASME alla 3rd IWA Resource Recovery Conference – Venice 2019)

1.2 Trattamenti anaerobici per il recupero di energia: breve stato dell'arte

I trattamenti anaerobici delle acque reflue e dei fanghi di depurazione sono ormai tecnologie consolidate e riconosciute per consentire il recupero di energia e materia dagli impianti di depurazione (Stazi e Tomei 2018). In questo contesto, i processi "Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB)" hanno trovato applicazione in impianti di depurazione industriali e municipali, soprattutto nelle zone tropicali e subtropicali, ovvero nelle condizioni in cui la temperatura del refluo da trattare è generalmente superiore a 20°C (Lohani et al. 2016). Il letto di fango granulare espanso (EGSB) è stato ulteriormente sviluppato per migliorare l'interazione substrato-biomassa all'interno del sistema di trattamento espandendo il letto di fanghi e aumentando la miscelazione idraulica rispetto al processo UASB (Niwa et al. 2016; Cuff et al. 2018). Nonostante le consolidate configurazioni del UASB e/o EGSB siano in accordo con i requisiti necessari per il trattamento anaerobico, la

presenza di condizioni sfavorevoli quali la disintegrazione dei granuli ha portato allo sviluppo di AnMBR, accoppiando la tecnologia delle membrane con i trattamenti anaerobici. Allo stesso tempo, l'uso di sistemi "Combined Heat and Power" (CHP) in accoppiamento alla digestione anaerobica dei fanghi è diventata la tecnologia più adottata all'interno di impianti esistenti rendendoli energeticamente autosufficienti. Sulla base del confronto del ciclo di vita, l'AnMBR è risultato avere una maggior produzione netta di energia come biogas, rispetto alla convenzionale digestione anaerobica dei fanghi di depurazione (Gu et al. 2017). Il vantaggio principale dell'AnMBR come principale processo di trattamento delle acque reflue è la capacità di recuperare la maggior parte del potenziale energetico contenuto nelle acque reflue piuttosto che la frazione attualmente recuperata tramite trattamento aerobico-anaerobico. Il biogas grezzo è composto principalmente da metano (40-75%) e anidride carbonica (15-60%) ma sono presenti anche quantità in traccia di altri componenti come acqua (5-10%), acido solfidrico (0.005-2%), silossani (0-0.02%), idrocarburi alogenati (<0.6%), ammoniacale (<1%), ossigeno (0-1%), monossido di carbonio (<0.6%) ed azoto molecolare (0-2%) e possono creare degli inconvenienti e non opportunamente rimossi. Il trattamento del biogas mira generalmente a: 1) un processo di pulizia in cui i composti in traccia che possono risultare dannosi per la rete del gas naturale oppure per l'utilizzatore finale vengono rimossi e 2) un processo di "upgrade" nel quale la CO₂ viene rimossa ed il potere calorifico e la relativa densità viene modificata al fine di essere in accordo con le specifiche dell'Indice di Wobbe. Dopo la trasformazione, il prodotto finale viene chiamato "biometano" e contiene solitamente il 95-97% di CH₄ e l'1-3% di CO₂. Il biometano può essere utilizzato come alternativa al gas naturale e solitamente il suo impiego finale risulta essere il fattore principale che ne stabilisce il grado di qualità necessaria. Il processo di purificazione del biogas è essenzialmente composto da tre diverse fasi: a) rimozione dell'acqua; b) rimozione di H₂S; c) rimozione di CO₂. La rimozione di CO₂ è importante al fine di raggiungere gli standard di qualità richiesti dall'Indice di Wobbe. Nel momento in cui la CO₂ viene rimossa, la densità del gas diminuisce mentre il suo potere calorifico aumenta, incrementandone così l'Indice di Wobbe. In base del suo impiego finale, la percentuale di CO₂ all'interno del biometano può variare tra l'1 ed il 3%. L'utilizzo in rete, prevede che il contenuto di anidride carbonica sia inferiore al 3%, mentre l'uso per autotrazione necessita di un contenuto combinato di CO₂ ed N₂ tra l'1.5 ed il 4%. Le tecnologie attualmente adottate per la rimozione della CO₂ dal biogas sono diverse e consolidate, tra cui:

a) Assorbimento chimico e fisico. Questa tecnica è basata sul principio della separazione utilizzando un agente assorbente. Molto spesso viene utilizzata l'acqua come assorbente fisico: la CO₂ è separata dal biogas tramite lavaggi con acqua ad alta pressione all'interno di alte colonne di assorbimento verticali. In alternativa, la CO₂ può essere assorbita chimicamente tramite alcanolammine. la CO₂ rimane nella fase liquida e reagisce a pressione quasi atmosferica con le sostanze chimiche presenti nella colonna di assorbimento.

b) Adsorbimento a pressione oscillante (PSA) ed adsorbimento a vuoto oscillante (VSA). Le colonne dei processi PSA e VSA sono solitamente impaccate con delle sorte di "setacci molecolari", tipicamente costituiti da carboni attivi, allumina, zeolite o gel di silice che permettono l'assorbimento differenziale di gas come CO₂ ed H₂O, permettendo invece il passaggio delle molecole di metano. Le molecole sono adsorbite in maniera non irreversibile all'interno della matrice del setaccio molecolare.

c) Separazione con membrane. Tale tecnica si basa sulla proprietà della permeabilità selettiva tipica delle membrane. Esistono due tipi di sistemi: 1) separazione gas-gas, con una fase gassosa presente ad entrambi i lati della membrana e 2) separazione tramite assorbimento gas-liquido dove un liquido assorbe le molecole che passano per diffusione. A causa della non perfetta separazione, questi processi richiedono solitamente più passaggi, con conseguente incremento delle perdite di metano.

d) Separazione criogenica. Dal momento che metano, CO₂ ed altre impurità liquefano in differenti aree di pressione/temperatura, è possibile produrre biometano tramite raffreddamento e compressione del biogas. La CO₂ liquida rimossa funge inoltre da solvente e permette la separazione di altre impurità presenti all'interno del gas.

e) Arricchimento biologico di metano. Questo tipo di processo è stato investigato da Strevett et al. nel 1995. In questo tipo di processo sono stati esaminati diversi batteri metanigeni utilizzando CO₂ come fonte di carbonio e H₂ come fonte di energia. La selezione tra temperature di esercizio termofilica o mesofilica è tipicamente basata sulla necessità di ottenere una reazione con cinetica più elevata, oppure una reazione maggiormente completa. I metanigeni termofilici mostrano solitamente metanogenesi molto rapida, mentre i batteri mesofilici operano una conversione più completa della CO₂ disponibile. Il biogas purificato tramite questo processo conteneva circa il 96% di CH₄ ed il 4% di CO₂, mentre la

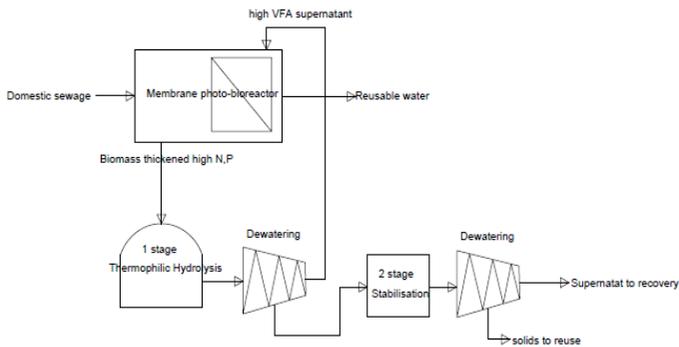
presenza di idrogeno e acido solfidrico non è stata rilevata (Strevett et al., 1995).

1.3 Trattamenti per il recupero di nutrienti (N, P, K)

La presenza di elementi nutrienti nelle acque reflue quali azoto (N), fosforo (P) e potassio (K) può svolgere nel caso di valorizzazione delle risorse incidenti effetti positivi ambientali, tecnologici ed economici. I nutrienti possono, nel caso di riuso ferti-irriguo delle acque, essere apportati al terreno in quantità pari ai normali fabbisogni delle singole colture (altrimenti soddisfatti mediante concimazioni). Differentemente, considerando il quadro normativo attuale legato alla fertirrigazione, il recupero diretto in impianto di azoto e fosforo dai flussi liquidi è già sviluppato con soluzioni tecnologiche ampiamente consolidate.

1.3.1 Recupero e massimizzazione di azoto e fosforo nel flusso liquido

Seguendo il primo approccio, l'azoto può essere presente nelle acque in forma organica od inorganica. Dalla degradazione della sostanza organica si ottiene azoto ammoniacale NH_4^+ , esso a sua volta viene ossidato in ambiente aerobico ad azoto nitroso, NO_2^- , e quindi ad azoto nitrico, NO_3^- . L'azoto ammoniacale e nitrico è utilizzato dalle piante per la crescita, così come la parte solubile del fosforo, l'ortofosfato PO_4^{3-} . Queste forme solubili, vengono rilasciate in particolari condizioni di processo, durante la fase di idrolisi tipica dei processi anaerobici, processo attraverso il quale il materiale particolato (substrati organici complessi particolati o solubili) viene trasformato in composti solubili. Tali composti solubili, tra cui ammoniaca e ortofosfati possono essere recuperati riutilizzando gli effluenti di tali trattamenti in uso agricolo a scopo irriguo, combinando il riutilizzo dell'acqua e la sua capacità fertilizzante grazie alle sostanze contenute. Gli schemi di flusso che amplificano processi idrolitici e pertanto il rilascio di nutrienti sono riportati in Figura 4, dove i punti rossi indicano i flussi concentrati di nutrienti. Generalmente i processi anaerobici sono convenzionalmente attuati in linea fanghi (figura 4a)), ma sempre più in ottica di recupero energia e valorizzazione dei reflui si amplia la possibile applicazione anche in linea acque (figure 4b) e c)).



a) Digestione anaerobica a 2 stadi in linea fanghi;

b) Processo anaerobico (UASB); c) Processo AnMBR;

Figura 4 Schemi di flusso per la massimizzazione di nutrienti in forma solubile

Generalmente, a valle di processi anaerobici le rese di idrolisi per N e P variano da un minimo di 40 fino a un massimo di 95% a seconda del tempo di ritenzione idraulica del reattore; infatti per processi fermentativi (HRT=5 giorni) il rilascio è minore, per digestioni anaerobiche con alto tempo di permanenza (fino a 25 giorni) il rilascio è di gran lunga superiore. La Tabella 1 mostra le concentrazioni dei flussi a valle di processi anaerobici e le rese di rilascio per quel che riguarda l'azoto, mentre la Tabella 2 per quel che riguarda il fosforo.

Tabella 1 Concentrazioni di Azoto in forma solubile e relative percentuali di rilascio

	Concentrazioni	Processo/tecnologia	Forma rilasciata	%rilascio	Referenza
	mg/l			%	
Linea Fanghi	400	digestione anaerobica (AD)	TAN	70.00%	(De Vrieze et al. 2016)
	2200	digestione anaerobica (AD)	TAN	70.00%	(De Vrieze et al. 2016)
	750	digestione anaerobica (AD)	TAN	70.00%	(De Vrieze et al. 2016)
	220	AD+ adsorbimento +Ultrafiltrazione	NH4	-	(Hermassi et al. 2017)
	350	Fermentazione+MBR	NH4	-	(Longo et al. 2015)
	10	Fermentazione+MBR	TN	10.00%	(L. Wang et al. 2018)
	45	digestione anaerobica+MBR	NH4	45.00%	(Pileggi and Parker 2017)
Linea Acque	55	AnMBR	NH4	40.00%	(Moñino et al. 2017)
	15	concentrazione con membrana + IE (scambio ionico)	NH4	37.00%	(Gong et al. 2017)
	95	AnMBR	NH4	95.00%	(Prieto et al. 2013)
	80	AnOMBRs	NH4	45.00%	(Hou et al. 2017)

Tabella 2 Concentrazioni di Fosforo in forma solubile e relative percentuali di rilascio

	Concentrazioni	Processo/tecnologia	Forma rilasciata	%rilascio	Referenza
	mg/l			%	
Linea Fanghi	130	Fermentazione+digestione anaerobica	soluble PO4	88	(Crutchik et al. 2018)
		Fermentazione+digestione anaerobica	Struvite	88	(Crutchik et al. 2018)
	30	digestione anaerobica	soluble PO4	90	(De Vrieze et al. 2016)
		digestione anaerobica	Struvite	90	(De Vrieze et al. 2016)
	700	digestione anaerobica	Struvite	90	(De Vrieze et al. 2016)
		digestione anaerobica	soluble PO4	90	(De Vrieze et al. 2016)
	120	digestione anaerobica	Struvite	90	(De Vrieze et al. 2016)
	40	Fermentazione+MBR	PO4	-	(Longo et al. 2015)
150	CO-Fermentazione+aerMBR	Vivianite	62	(R. hong Li, Wang, and Li 2018)	
Linea Acque		AD	soluble PO4	90	(De Vrieze et al. 2016)
	65	AnMBR	PO4	93	(Prieto et al. 2013)
	6.5	AnMBR	PO4	50	(Moñino et al. 2017)
	280	AOMBR	PO4	65	(Hou et al. 2017)

1.3.2 *Recupero nutrienti come potenziali biofertilizzanti da fanghi*

Storicamente in agricoltura si è sempre utilizzato concime derivante dalle deiezioni principalmente di origine animale. I fanghi di depurazione provenienti da trattamenti di acque reflue, generalmente, presentano contenuti di sostanza organica ed elementi per la crescita vegetale (N, P, K), tali da renderne interessante l'utilizzo come fertilizzanti, tramite spandimento diretto su suoli. La rimozione biologica avanzata del fosforo provoca l'accumulo di alte concentrazioni di fosforo nei fanghi. I prodotti chimici prodotti e i fanghi (trattati per diventare composti ricchi di P) hanno un alto valore agronomico. Inoltre, nell'ambito del progetto europeo H2020 SMART-Plant è stata sperimentata un'innovazione tecnologica per il trattamento di surnatanti anaerobici: SCENA (Short-cut Enhanced Nutrients Abatement) che attraverso cicli di fasi alternate (anaerobiche-aerobiche-anossiche) è in grado di accumulare fosforo nella biomassa, dando un fango ricco di fosforo ("P-rich sludge") utilizzabile quindi, come fertilizzante. L'applicazione demo su vasta scala sviluppata nell'impianto di Carbonera (Italia) tratterà la portata totale dell'acqua di scarto risultante dalla disidratazione del fango digestato anaerobico (circa 40-50 m³/giorno). SCENA consentirà il recupero di 7-8 kg di fanghi pro capite ricchi di P all'anno e il risparmio di energia elettrica del 20-30% per il trattamento dei surnatanti. Le caratteristiche dei composti fertilizzanti sono in corso di valutazione attraverso la determinazione delle proprietà agronomiche su campo in scala reale.

1.3.3 *Recupero di Sali di fosforo ed azoto*

Tra i metodi di recupero del fosforo dai reflui, il principale, nonché quello potenzialmente più efficiente e con una maggiore attitudine all'applicazione su larga scala, è senza dubbio il recupero di fosforo tramite la cristallizzazione della struvite. La struvite, detta anche MAP (magnesium ammonium phosphate $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) è un fosfato esaidrato di ammonio e magnesio, che per precipitare necessita della presenza di tre specie ioniche in soluzione tendenzialmente alcalina: ione magnesio (Mg^{2+}), ione ammonio (NH_4^+) e ione ortofosfato (PO_4^{3-}), con un rapporto molare teorico di 1:1:1. Per quanto riguarda la composizione in massa, essendo la struvite un idrato, il 44 % circa della massa totale è rappresentato da acqua, mentre la seconda specie chimica in termini di percentuale è il fosfato (39 % circa), seguito da magnesio (10 %) ed ammonio (7 %). Dal punto di vista chimico, la precipitazione della struvite sotto forma di cristalli avviene quando il prodotto di attività

ionica (KIAP) è maggiore del prodotto di solubilità (K_{ps}), ossia quando si hanno le condizioni di sovrassaturazione; i cristalli di struvite si presentano sottoforma di cristalli bianchi le cui dimensioni dipendono dal processo di cristallizzazione e la cui struttura cristallina è ortorombica a gruppo piramidale. Molto spesso la struvite precipita spontaneamente nelle vasche e nelle condutture degli impianti di trattamento delle acque reflue, dal momento che i liquami in questione sono ricchi degli ioni necessari per la reazione e le condizioni fisico-chimiche sono favorevoli. In particolare, il comparto che è maggiormente interessato da tale fenomeno è l'unità di digestione anaerobica nella linea fanghi degli impianti di trattamento acque reflue civili. Il degassaggio della CO_2 provoca un innalzamento del pH e la mineralizzazione dei nutrienti legati alla materia organica porta a formazione di ortofosfato, mentre la decomposizione dell'azoto genera ioni ammonio; inoltre la turbolenza dei flussi nelle condutture garantisce l'energia di miscelazione necessaria alla reazione. La precipitazione della struvite in tali impianti comporta una serie di problemi, come la diminuzione dell'efficienza del processo di digestione anaerobica e, soprattutto, il rischio di intasamento delle condutture. La teoria di processo del recupero del fosforo prevede la possibilità di recuperare diverse forme di Sali precipitati. I principali sono rappresentati da: Struvite ($NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$); K-Struvite ($KMg(PO_4)6H_2O$); Idrossiapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$); Fosfato di magnesio (Monobasico $-Mg(H_2PO_4)_2$ –Dibasico $-MgHPO_4$ Tribasico $-Mg_3(PO_4)_2$). In questa molteplicità di prodotti ottenibili le condizioni operative applicate sono centrali per la massimizzazione dei processi di recupero. La struvite precipita a pH maggiori di 8 e a rapporti molarli di Mg/Ca maggiori di 6. Differentemente, i fosfati di magnesio, che sono segnalati per avere un basso tasso di cristallizzazione, precipitano nel range del pH compreso tra 6 e 8. Possibili formazioni di Vivianite ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) avvengono laddove venga effettuato un dosaggio di Sali di ferro come precipitante chimico del fosforo a pH di cristallizzazione tra 5 e 7. Le tecnologie di recupero della struvite hanno subito un rapido sviluppo e maturazione negli ultimi 10 anni. Un'ampia crescita del numero di impianti reali si è avuta dal 2006 al 2016, passando, su scala mondiale, da 1 a 40 per anno. La distribuzione geografica è principalmente localizzata in Nord Europa ed in Nord America. Le configurazioni reattoristiche per il recupero struvite possono essere principalmente di tre tipi:

- Reattore miscelato; in questi processi la struvite precipita all'interno del reattore a seguito dell'aggiunta di reagenti quali $MgCl_2$

o MgO per raggiungere il minimo rapporto molare. Il pH richiesto per consentire la nucleazione è ottenuto con l'aggiunta di NaOH, mentre un sistema di miscelazione viene usato per agitare la soluzione e favorire la precipitazione dei cristalli di struvite (figura 5a))

- La seconda configurazione può essere a letto fluido. I cristalli di struvite possono precipitare spontaneamente dopo il raggiungimento del rapporto molare minimo inizia la nucleazione delle prime particelle e successiva crescita. I cristalli di struvite possono precipitare spontaneamente dopo il raggiungimento del rapporto molare minimo in cui piccole particelle di struvite nei reattori con aria miscelata o a contatto con materiali di supporto (es. sabbia, silice o struvite). La sospensione delle particelle è controllata mediante una portata liquida oppure da una corrente ascensionale di aria, di modo che le particelle siano in continuo movimento nel reattore e si comportino come un fluido denso (figura 5b)).

- Oltre alle più consolidate configurazioni reattoristiche ne esistono altre sviluppate ad oggi con bassi livelli di Technology readiness levels (TRL). Il metodo elettrochimico (figura 5c)) si basa sull'induzione della precipitazione della struvite da parte di una reazione chimica sviluppata all'interno di una cella elettrochimica, composta da un anodo di materiale inerte (platino o grafite) e un catodo di nichel o ferro. La deposizione della struvite avviene nei pressi del catodo, dove la riduzione elettrochimica dell'acqua (o dell'ossigeno) genera ioni OH⁻, rilasciando idrogeno gassoso (H₂) (Moussa et al., 2006) e innalzando così il pH in prossimità del catodo, dove avviene così la reazione di precipitazione.

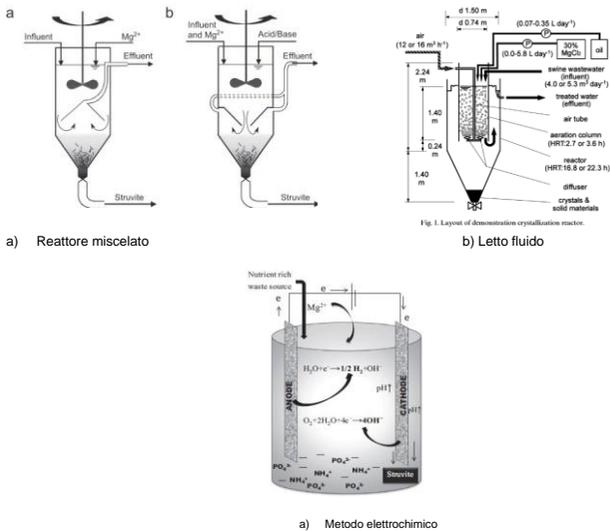


Figura 5 Tipologie di reattori per la formazione di struvite

I principali flussi dove è possibile recuperare struvite sono principalmente i surnatanti anaerobici della linea fanghi che dovrebbero tornare in testa impianto in linea acque; ma possibili applicazioni riguardano anche il recupero fosforo sulla matrice solida (fango) e sulle ceneri provenienti da fango incenerito (ash).

Ad oggi, il metodo di recupero più semplice ed utilizzato di cristallizzazione della struvite è la precipitazione chimica, solitamente attuata in reattori a letto fluido o con aria miscelata. Le rese di recupero e la fattibilità dell'applicazione di tali processi sono strettamente correlate ai parametri che influenzano la formazione del composto quali, in ordine indicativo di priorità, il carico di massa di fosforo disponibile come ortofosfato (fosforo in soluzione - PO_4^{3-}); il pH della matrice; la quantità di Magnesio da aggiungere; la presenza di altri ioni interferenti (i.e. Calcio) e/o di impurità; la temperatura e la modalità di dosaggio dei reagenti chimici. Per la disponibilità del carico di massa in Fosforo si specifica che nonostante la più grande quantità del carico influente (circa 80%) si concentri nei fanghi finali e/o in eventuali ceneri a valle di processi di tipo termico, la maggior parte delle implementazioni mature a livello tecnologico è quella applicata su flussi liquidi, principalmente sui surnatanti e/o sui fanghi in fase liquida, che contengono circa il 20-25% del carico di Fosforo in ingresso. Infatti, le applicazioni sui fanghi finali disidratati e/o sulle ceneri prevedono, ad oggi, ancora

un'ampia complessità impiantistica, la necessità di ottimizzazione in termini di utilizzo dei reagenti e di controllo dei processi e il bisogno di implementare post-trattamenti a supporto della purezza e della qualità del prodotto finale recuperato. In tal senso, le soluzioni applicate sul flusso di sidestream di ritorno dalla linea fanghi, sono da considerarsi di riferimento per il recupero della Struvite, con percentuali di resa tra il 40% e l'80% (Precuperato/Ptrattato). I Sali di fosforo recuperati sono analizzati da un punto di vista economico estraendo gli specifici costi di vendita recuperabili sul mercato. Il prezzo di vendita della struvite è variabile nel range tra circa 200 e 750 euro/ton di struvite, con un dato medio di 435 €/ton. Meno dati e più variabili sono disponibili per i Sali di Fosforo combinati con il Calcio.

1.3.4 *Recupero azoto e fosforo attraverso scambio ionico*

Questo processo consiste in tre stadi combinati di scambio ionico (figura 6) spesso applicati ad effluenti finali della linea acque. Gli effluenti di un secondario arrivano, dopo essere stati accumulati in un serbatoio di sedimentazione, ed entrano in un sistema a colonna composto da resine combinate sia cationiche che anioniche. Le resine cationiche, riempite con zeolite naturale, rimuovono ioni di ammonio con la seguente reazione, mentre le resine anioniche, riempite con una resina basica, rimuovono gli ioni fosfato.

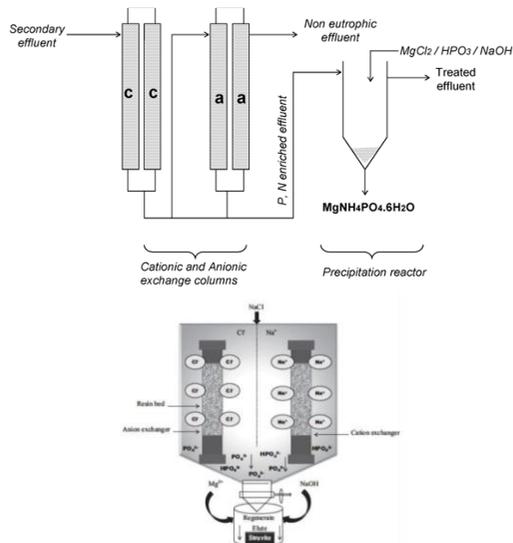


Figura 6 Schema scambio ionico selettivo

Gli effluenti vengono arricchiti di fosfato e di ammonio e mescolati all'interno di un reattore dove avviene la precipitazione della struvite con eventuale necessario controllo e aggiustamento dei rapporti molari tramite aggiunta di reagenti esterni (NaOH , MgCl_2 e H_3PO_4). Infatti, la matrice ricca di ioni Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} viene messa a contatto con una colonna di scambio ionico contenente una soluzione di cloruro di sodio (NaCl) che funge da rigenerante; gli ioni NH_4^+ vengono scambiati con gli ioni Na^+ della colonna in uno scambiatore cationico a base zeolitica, mentre gli ioni PO_4^{3-} vengono scambiati con gli ioni Cl^- della colonna in uno scambiatore anionico a base carbossilica (Liberti et al., 1986). A questo punto, rigenerati dallo scambio ionico, gli ioni NH_4^+ e PO_4^{3-} sono in grado di reagire stechiometricamente con gli ioni Mg^{2+} (aggiunti dall'esterno) per formare la struvite. Il vantaggio di questo processo consiste nella rimozione di circa il 90% del fosforo effluente ma d'altra parte manca il controllo sulla selettività dello ione fosfato da parte della resina anionica e anche nella competitività con altri anioni come NO_3^- , HCO_3^- e SO_4^- .

Nell'ambito del progetto europeo SMART-Plant, una delle innovazioni tecnologiche per il recupero dei nutrienti è lo scambio ionico ibrido come trattamento terziario nella linea acque. L'azoto e il fosforo vengono recuperati dall'effluente secondario utilizzando mezzi di scambio ionico. Il fosforo è rimosso adottando un mezzo di scambio ionico ibrido (HAIX) per la rimozione del fosforo e l'ammoniaca verrà rimossa usando la mesolite. Sia l'ammoniaca che il fosfato vengono recuperati usando sostanze chimiche al fine di rigenerare il materiale di assorbimento e recuperare i nutrienti come sostanze chimiche ad alto valore aggiunto di ammonio solfato e fosfato di calcio (idrossiapatite), rispettivamente in figura 7a) e b). Il loro potere agronomico è on corso di valutazione in ambiente reale su colture di mais.

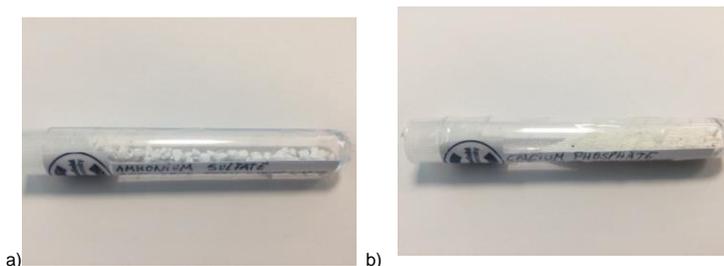


Figura 7 a) ammonio solfato, b) calcio fosfato (SMART-Plant project)

1.4 Recupero di materia organica

1.4.1 *Cellulosa*

Le acque reflue municipali contengono elevate quantità di fibre di cellulosa (30-50% dei solidi sospesi totali) che derivano dall'utilizzo di carta igienica (Behera et al., 2018). Queste fibre di cellulosa solitamente raggiungono senza difficoltà i processi di trattamento biologici all'interno degli impianti di depurazione se non vengono separate durante i trattamenti primari. La biodegradazione della cellulosa è relativamente difficile ed è influenzata da molti fattori (Ruiken et al., 2013, Crutchik et al., 2018). Inoltre, le fibre di cellulosa contengono un grande potenziale, in quanto risorsa che può essere recuperata tramite setacciamento (Ruiken et al., 2013). I benefici del recupero di cellulosa sono: minimizzazione del consumo di sostanze chimiche, minori consumi elettrici per l'aerazione e minor produzione di fanghi che ne riduce i costi di gestione e smaltimento. Inoltre, potrebbero derivare altri vantaggi per gli impianti di depurazione grazie al recupero di cellulosa. Infatti, quest'ultima può essere utilizzata nei processi di "downstream" relativi alla produzione di PHA per la produzione di un prodotto finale quale il biocomposito. Nell'ambito del progetto H2020 "SMART-Plant", la SMARTech1 rappresenta un'innovativa integrazione della filtrazione dinamica rotativa con un post-processamento in situ che è in fase di validazione all'interno dell'impianto di depurazione di Geestmerambacht in Olanda. L'azienda (CirTec) che ha in gestione l'impianto, ha sviluppato uno schema di flusso dove è inizialmente presente un filtro rotativo (Salsnes Filter TM) il quale permette la separazione delle fibre di cellulosa, seguito da un sistema di separazione ed essiccamento delle fibre che permette l'ottenimento di un prodotto finale composto principalmente da cellulosa pulita e disinfettata, pronta per essere immessa sul mercato. Ovviamente, l'utilizzo finale della cellulosa ne determina il prezzo ed i volumi di mercato i quali dipendono dalle proprietà fisiche, composizione chimica o dalla presenza di possibili sostanze indesiderate all'interno del prodotto, così come dalla stabilità biologica della stessa. Ad esempio, l'utilizzo finale come pasta di legno o carta e cartone dipende dalla luminosità così come dalla ruvidità e dal comportamento del materiale sottoposto a processi di scrittura e/o stampa: in questi casi, il prezzo del materiale grezzo varia dai 450 fino ai 650€/ton. In aggiunta, la cellulosa polimerica può essere utilizzata come materiale da costruzione: tuttavia, la richiesta di mercato per questo prodotto è strettamente dipendente dalla resistenza del materiale, dalla capacità di assorbimento dell'umidità e dalle sue proprietà

ignifughe. Oltre agli utilizzi sopra menzionati, la cellulosa può essere utilizzata anche come additivo rinforzante. Ad esempio, vicino all'impianto di depurazione di Beemster (Olanda), è stata costruita una pista ciclabile il cui asfalto contiene all'interno elevate quantità di materiale celluloso, similmente al caso della città di Makron (Finlandia) dove vengono utilizzate fibre di cellulosa riciclata come additivo per asfalti. L'utilizzo delle fibre come adsorbenti rappresenta un altro trend emergente nell'ambito delle applicazioni dell'ingegneria ambientale, che mira alla produzione di materiali di filtrazione (simili alle membrane) a costo ed impatto ambientale nettamente inferiore rispetto ai materiali basati sull'utilizzo di carbonio. Questi possono essere utilizzati nel trattamento delle acque reflue per la rimozione di sostanze adsorbite come oli, coloranti, metalli pesanti e composti ionici (Rahman et al., 2018). Dal momento che la produzione di adsorbenti a basso costo e basso consumo energetico risulta essere d'interesse per molti gruppi di ricerca, le proprietà e possibili modificazioni della cellulosa recuperata necessitano di essere ulteriormente investigate comprese a fondo.

1.4.2 Acidi Grassi Volatili

Nel concetto della valorizzazione delle acque reflue, la fermentazione anaerobica a due stadi rappresenta un'alternativa attraente nei processi di fermentazione (Li e Yu 2011). La sostanza organica complessa viene convertita ad acidi grassi volatili (VFAs) per poi essere utilizzata per la produzione di prodotti finiti ad alto valore aggiunto (Zhou et al., 2018). La concentrazione e la speciazione dei VFA in questo processo spesso determinano la qualità del prodotto finito. Nonostante i VFA siano chiamati prodotti "intermedi", essi possono essere potenzialmente utilizzati per diversi scopi all'interno degli impianti di depurazione. L'acetato ad esempio è il VFA preferito nei processi di denitrificazione, seguito dal propionato e dal butirato (Elefsiniotis e Wareham 2007). Il propionato può favorire i processi di rimozione biologica di fosforo in sistemi di rimozione biologica di nutrienti (BNR). Tuttavia, ulteriori applicazioni all'interno degli stessi impianti di depurazione o il valore del prodotto finale determinano la concentrazione di VFA desiderata e la speciazione.

Nell'ambito del progetto "SMART-Plant" è stato sviluppato in piena scala, la fermentazione dei fanghi primari misti, prodotti dall'impianto di depurazione di Carbonera (Treviso) e gestito dall'azienda Alto Trevigiano Servizi Srl. Il fermentatore presenta una volumetria di 50 m³ ed è alimentato giornalmente da fanghi misti in

modo da mantenere un HRT di circa 5 giorni. Ogni giorno, vengono prodotti circa 10 m³ di fermentato liquido ottenuto dalla separazione solido/liquida dei fanghi fermentati, con una concentrazione di VFAs tra i 7 e 8 gCOD_{VFA}/L. Il fermentato liquido viene utilizzato per la rimozione dell'azoto e uptake del fosforo via-nitrito nel processo SCENA (Short-Cut Enhanced Nutrients Abatement). Nello stesso impianto, è stato sviluppato a scala dimostrativa la produzione di VFAs da fanghi primari cellulósici recuperati direttamente dalla filtrazione dinamica rotativa delle acque reflue in ingresso al depuratore. I risultati hanno mostrato che in questo caso le rese di fermentazione in condizioni mesofile (senza controllo del pH) hanno portato all'ottenimento di rese nel range di 0.35-0.38 gCOD_{VFA}/gVS, le quali sono risultate essere decisamente superiori rispetto a valori relativi alla sola fermentazione di fanghi primari (0.08-0.31 gCOD_{VFA}/gVS, Lee et al., 2014), secondari (0.06-0.27 gVFA/gVS, Chen et al., 2007) oppure una miscela dei due (0.2-0.3 gVFA/gVS, Longo et al., 2015). Le promettenti rese osservate rendono quindi la fermentazione di fango primario cellulósico una via attrattiva per la produzione di VFA che possono essere utilizzati all'interno di impianti di tipo BNR, oppure nell'ottica di conversione di impianti con altre configurazioni verso uno schema di tipo BNR.

1.4.3 Polidrossialcanoati (PHA)

I biopolimeri sono un gruppo di polimeri con proprietà simili alle plastiche derivanti da petrolio, prodotti da risorse rinnovabili da differenti tipi di batteri che utilizzano il carbonio come substrato (Raheem et al., 2018). I maggiori vantaggi dei poliidrossialcanoati (PHAs) risiedono nella proprietà di essere completamente biodegradabili e non tossici. È ampiamente risaputo che batteri in grado di accumulare PHA crescono comunemente all'interno degli impianti di depurazione e stoccano questi polimeri all'interno delle cellule come fonte di carbonio e riserva energetica. I PHA hanno acquisito grande attenzione negli anni recenti grazie ai vantaggi derivanti dalla biodegradabilità, biocompatibilità, proprietà termica e meccanica ampiamente controllabile così come la diversità del suo peso molecolare che ne permette il suo utilizzo come materiale per impianti per applicazioni biomediche o terapeutiche (Zhang et al., 2018). Nonostante l'utilizzo di prodotti di scarto abbia sensibilmente ridotto i costi della produzione di PHA, il prodotto finale derivante da questi tipi di processo non può essere utilizzato in ambito biomedico, a causa degli stretti requisiti di purezza e non tossicità del prodotto che sono ovviamente difficili da raggiungere utilizzando substrati derivanti da rifiuti. Infatti, i PHA recuperati da prodotti di

scarto possono contenere virus, plasmidi, contaminazioni genetiche o batteriche che ne ostacolano il loro possibile utilizzo in ambito biomedico. In aggiunta, sono state anche riportate impurità legate alla presenza di proteine, lipidi, esotossine, agenti antischiuma, DNA ed ipoclorito. Tali impurità richiedono trattamenti di lavaggio post-recupero che possono incrementare i costi di produzione (Raza et al., 2018). A tal riguardo, le possibili applicazioni dei PHA recuperati sono molto eterogenee e spaziano dal loro utilizzo come rivestimenti per la carta, borse, contenitori, materiali per imballaggio di cibo, bottiglie, tazze, ecc. (Muhammadi et al., 2015). I PHA possono essere inoltre utilizzati per rimpiazzare i polimeri derivanti da petrolio così come nello sviluppo di polimeri conduttori.

Il rendimento della produzione di PHA rispetto alla quantità di substrato carbonioso fornito, la sua produttività e i costi a valle ne determinano l'introduzione nel mercato globale, mentre il suo utilizzo finale ne determina le specifiche ed i requisiti del mercato stesso. Attualmente, il costo di produzione e recupero di PHA con metodo di estrazione acquosa a due fasi è stato dichiarato essere di circa 5,2€/kg. Tuttavia, l'utilizzo di un substrato carbonioso più economico come ad esempio i fanghi di depurazione rappresenta un'alternativa appetibile che può portare ad una notevole riduzione dei costi di produzione finale di PHA (Leong et al., 2017). È stato calcolato che il prezzo del PHA prodotto utilizzando materiali di scarto potrebbe raggiungere massimo i 3,51€/kg, anche se questi polimeri non sono ancora economicamente convenienti rispetto alle alternative sintetiche come il polipropilene ed il polietilene i quali hanno rispettivamente un costo di 1,47 e 1,15 €/kg (Możejko-Ciesielska e Kiewisz 2016). Per l'instaurarsi delle relazioni pubbliche e private che guideranno il quadro economico e normativo, è di fondamentale importanza la conoscenza approfondita della tecnologia per la produzione di PHA, al fine di indirizzare i flussi di materiale recuperato verso risorse che risultano essere negoziabili (Valentino et al., 2017). Nell'ambito del progetto H2020 "SMART-Plant" è in fase di studio un processo innovativo (Short-Cut Enhanced Phosphorus and PHA Recovery, SCEPPHAR) che permette di integrare la rimozione via-nitrito dell'azoto dai surnatanti anaerobici con il recupero di fosforo e PHA. L'impianto pilota è attualmente installato all'interno dell'impianto di depurazione di Carbonera (Treviso), al cui interno è presente anche la tecnologia "Short-Cut Enhanced Nutrients Abatement" (SCENA) che tratta il 100% dei surnatanti anaerobici derivanti dalla separazione solido/liquido del digestato. Le diverse unità della tecnologia SCEPPHAR sono elencate di seguito (8): a) Filtro rotativo dinamico;

b) Unità di fermentazione; c) Separazione solido/liquido e Cristallizzatore; d) Nr.3 reattori SBR (Nitritazione, Selezione ed Accumulo).



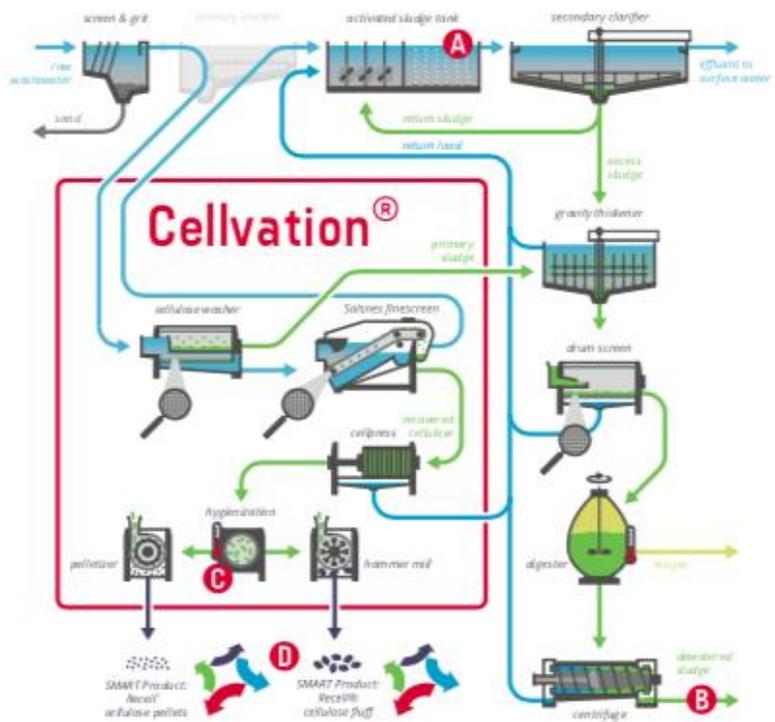
Figura 8 (a) Rotating Belt Filter for the sieving of wastewater; (b) fermentation unit for the production of VFAs; (c) ceramic membrane for the solid/liquid separation and crystallizer for P-salts production; (d) Units in SBRs-modules for nitritation, PHA storing biomass selection and PHA accumulation.

La tecnologia SCEPPHAR permette di valorizzare quelli che sono i flussi carboniosi in ingresso all'impianto fino ad oggi non considerati, quali la cellulosa presente all'interno del refluo grazie all'applicazione di un filtro rotativo a valle delle unità dei trattamenti preliminari che permette così il recupero di un fango primario celluloso. Tale fango viene poi inviato ad un'unità di fermentazione dove la sostanza organica viene idrolizzata in composti via via più semplici, fino alla produzione di acidi grassi volatili (VFA). Tali composti rappresentano i "building-blocks" per la produzione di PHA. La presenza di elevate quantità di materiale celluloso all'interno del fango permette di aumentarne le rese di fermentazione rispetto all'utilizzo di soli fanghi primari, secondari e/o misti, rendendo così possibile un maggior recupero di VFA. I risultati ottenuti dal monitoraggio della tecnologia per oltre due anni hanno permesso di calcolare che il processo SCEPPHAR rende possibile il recupero di circa 1 kgPHA/PE anno, rimuovendo allo stesso tempo

circa l'85% dell'azoto contenuto nei surnatanti anaerobici via-nitrato, permettendo così di ridurre i consumi energetici all'interno dell'impianto.

1.5 Gli schemi impiantistici validati in SMART-Plant

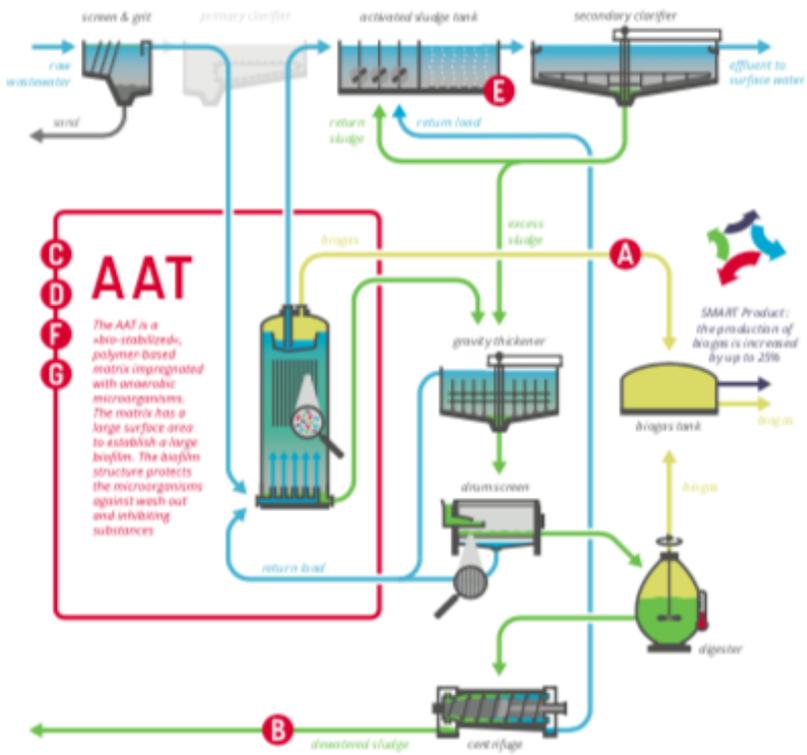
Lo scenario completo delle tecnologie e delle soluzioni validate in SMART-Plant (Cellvation, AAT, SCHEPPHAR mainstream, IEX, Scena, Scena-THP, SCEPPHAR sidestream, Bio-composites, Bio-Drying and Dynamic composting) sono riportate di seguito.



Unique Selling Points

- A** Reduction of energy consumption for aeration by up to 20% and increase of treatment capacity at the plant due to reduction of organic load in the activated sludge process
- B** Reduction of sludge volume which leads to lower polymer use for dewatering and lower sludge disposal costs
- C** Reaching EPA class A rating for the cellulose product
- D** Recovery of a high quality product: clean cellulose fluff or pellets for reuse in road construction (e.g. as additive in asphalt) or as a raw material for bio-composites and other buildings materials

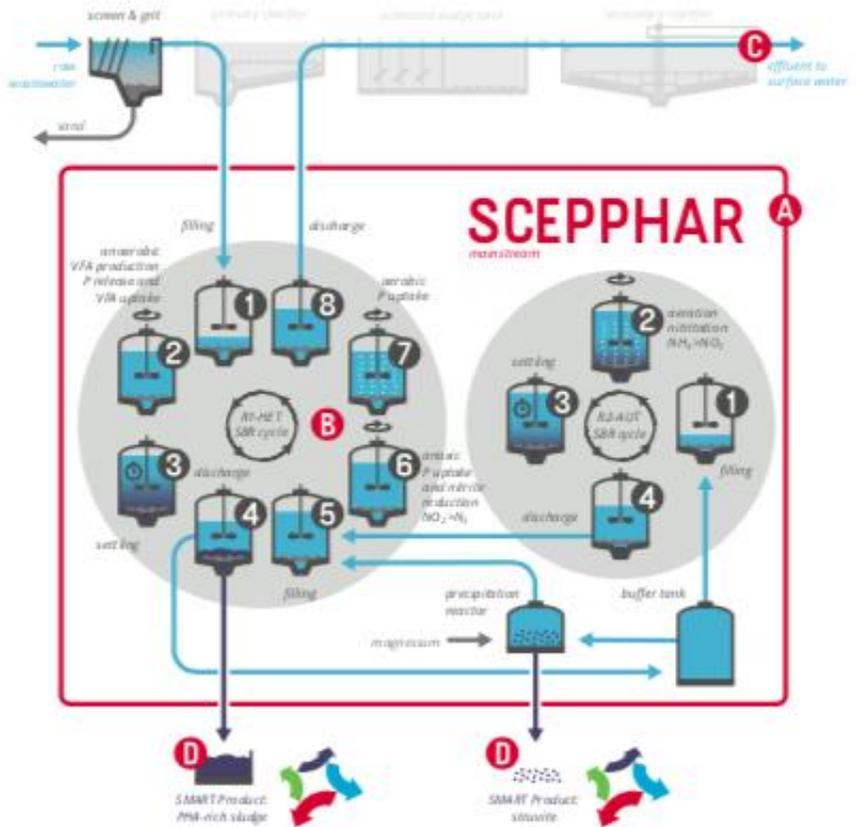
Figura 9 SMART-Plant: Cellvation



Unique Selling Points

- A** Production of biogas as renewable energy
- B** Reduction in the amount of biological sludge and the associated disposal costs
- C** Small reactor size due to fast reaction speed and short hydraulic retention time
- D** Low energy consumption
- E** Reduction of the organic load entering the biological stage of the WWTP and less energy costs for aeration
- F** High process stability towards high contamination levels (for example solids, salts, fats, toxins and oils) and irregular organic loads
- G** Simple operation

Figura 10 SMART-Plant: AAT

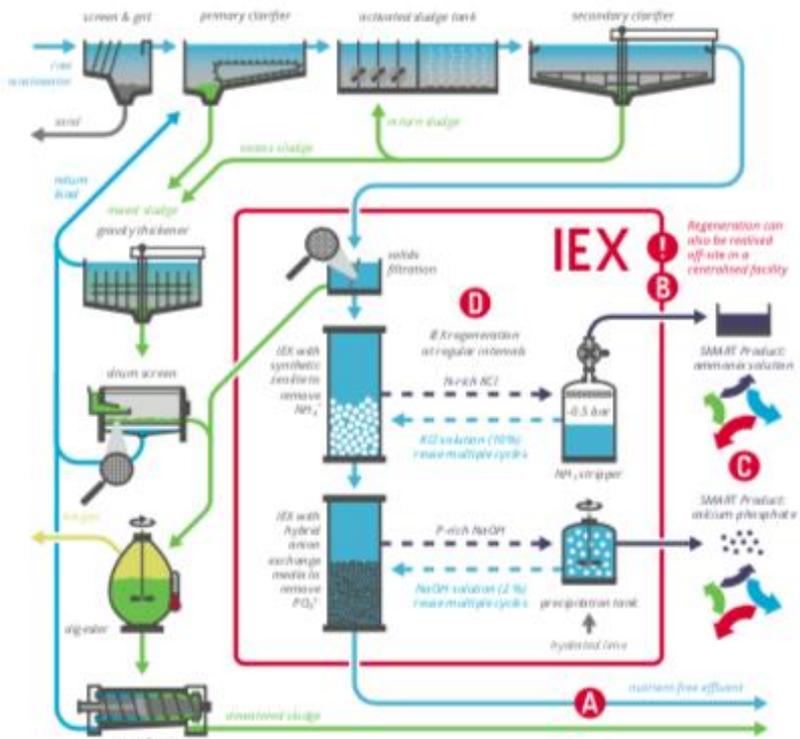


Unique Selling Points

- A** Reduced energy demand and operational costs
- B** No external carbon source or metal salt needed
- C** High effluent quality (P < 1 mg/L, N < 10 mg/L)
- D** Recover 50% of phosphorus as struvite and sludge with 30 % PHA content

	Mainstream WWT	SCPEPPHAR
P Removal	FeO ₃ addition	Biological
N Removal	Nitrification + Denitrification	Nitrification + Denitrification
Products	None	Struvite + PHA-rich Sludge

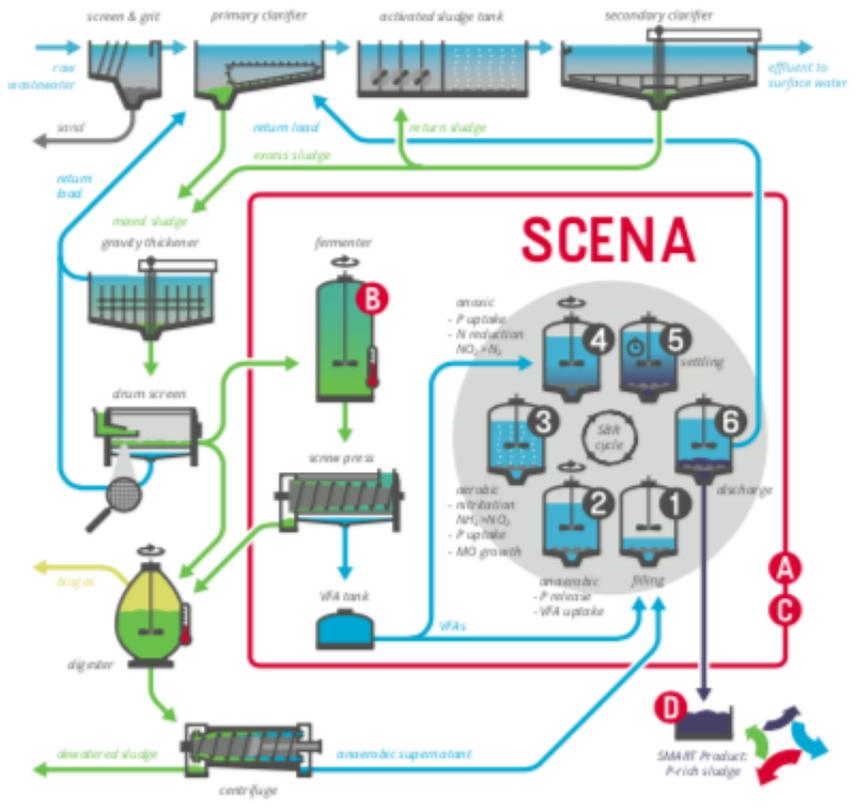
Figura 11 SMART-Plant: SCPEPPHAR mainstream



Unique Selling Points

- A** Achieves tight nutrient discharge limits by removing NH_4^+ and PO_4^{3-} to very low concentrations (< 5 mg N/L and < 0.5 mg P/L)
- B** High recovery rates: up to 97% of ammonia and 95% of phosphorus
- C** High quality products which can be used in the chemical and fertilizer industry
- D** Multiple use and recovery of regenerants leading to an economic feasibility of the IEX technology in the wastewater industry

Figura 12 SMART-Plant: IEX

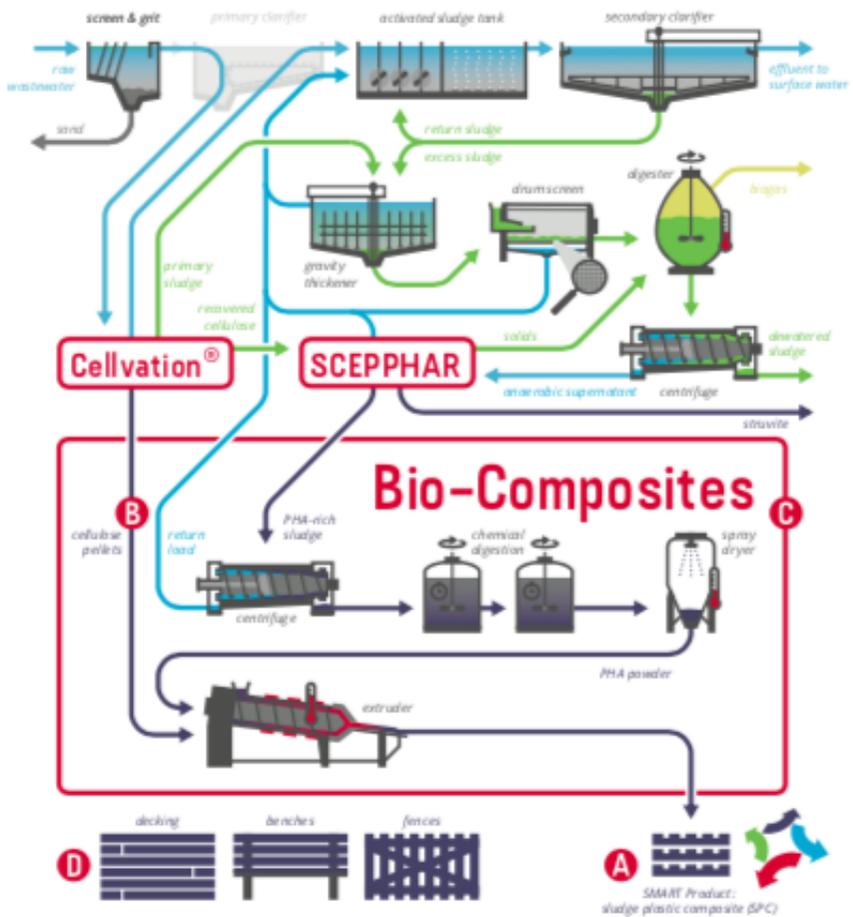


Unique Selling Points

- A** Low-energy nutrient removal from sludge liquor
- B** Biological N and P elimination without chemicals or external carbon source
- C** Stable and robust operation compared to other biological processes
- D** P-rich sludge can be valorized as organic fertilizer

	Nitrification Denitrification	Denitrifi- cation	SCENA
External C Source	Yes	No	Bio-based VFAs from waste sludge
Type of inoculum	conventional activated sludge	Denitrifi- cation inoculum	conventional activated sludge
Cost and Energy	High	Medium	Low

Figura 13 SMART-Plant: Scena



Unique Selling Points

- A** Durable product made from recycled material
- B** Cellulose pellets can replace primary wood flour
- C** Better water resistance than conventional bio-composites
- D** Suitable for outdoor use in multiple environments

Figura 16 SMART-Plant: Bio-composites

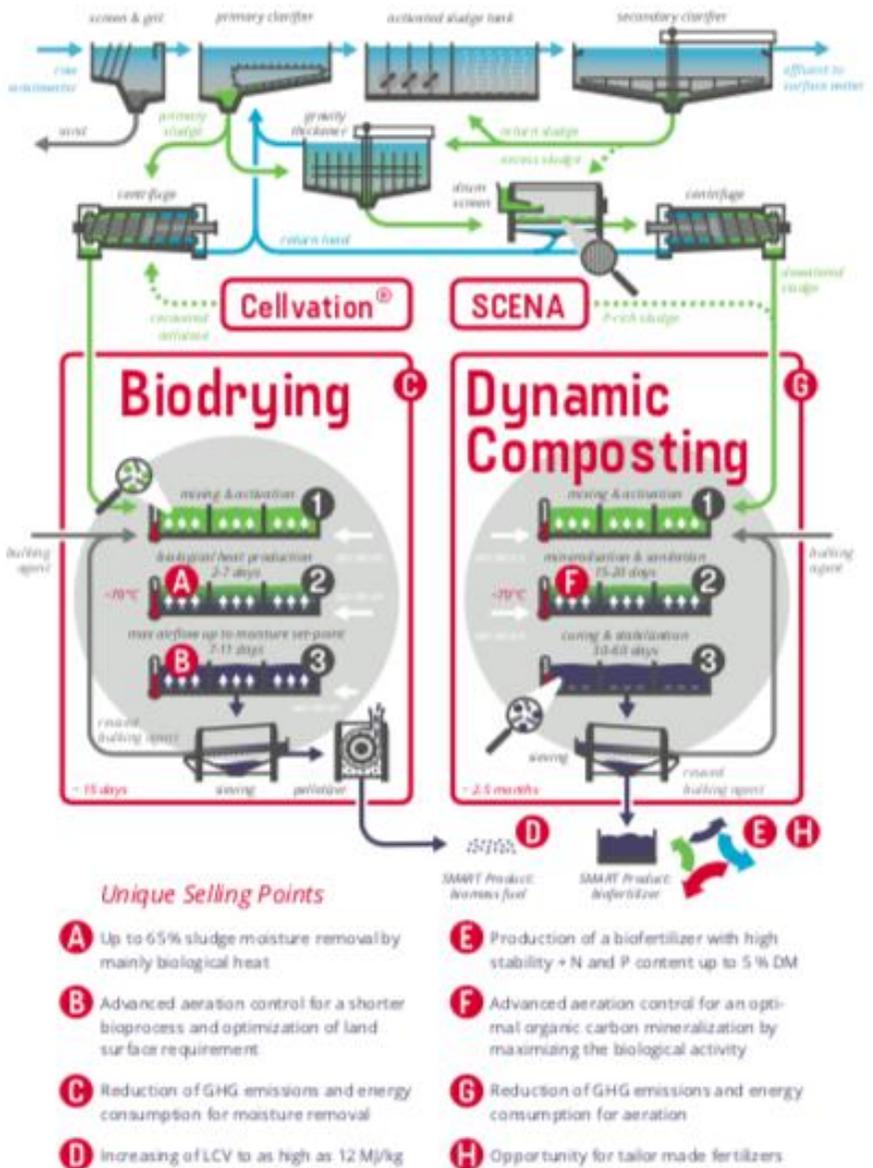


Figure 17 SMART-Plant: Bio-Drying and Dynamic composting

1.6 Bibliografia

Anjum, A., Zuber, M., Zia, K. M., Noreen, A., Anjum, M. N., & Tabasum, S. (2016). Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: a review of recent advancements. *International journal of biological macromolecules*, 89, 161-174.

Battista, F., Frison, N., Pavan, P., Cavinato, C., Gottardo, M., Fatone, F., ... & Fino, D. Food wastes and sewage sludge as feedstock for an urban biorefinery producing biofuels and added value bio-products. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

Behera, C. R., Santoro, D., Gernaey, K. V., & Sin, G. (2018). Organic carbon recovery modeling for a rotating belt filter and its impact assessment on a plant-wide scale. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1965-1976.

Bolzonella, D., Battista, F., Cavinato, C., Gottardo, M., Micolucci, F., Lyberatos, G., & Pavan, P. (2018). Recent developments in biohythane production from household food wastes: a review. *Bioresource technology*, 257, 311-319.

Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.

Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., & Gu, G. (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water research*, 41(3), 683-689.

Crone, B. C., Garland, J. L., Sorial, G. A., & Vane, L. M. (2016). Significance of dissolved methane in effluents of anaerobically treated low strength wastewater and potential for recovery as an energy product: a review. *Water research*, 104, 520-531.

Crutchik, D., Frison, N., Eusebi, A. L., & Fatone, F. (2018). Biorefinery of cellulosic primary sludge towards targeted Short Chain Fatty Acids, phosphorus and methane recovery. *Water research*, 136, 112-119.

Cuff, G., Turcios, A. E., Mohammad-Pajooch, E., Kujawski, O., Weichgrebe, D., & Rosenwinkel, K. H. (2018). High-rate anaerobic treatment of wastewater from soft drink industry: Methods, performance and experiences. *Journal of environmental management*, 220, 8-15.

Gu, Y., Li, Y., Li, X., Luo, P., Wang, H., Robinson, Z. P., ... & Li, F. (2017). The feasibility and challenges of energy self-sufficient wastewater treatment plants. *Applied energy*, 204, 1463-1475.

He, L., Du, P., Chen, Y., Lu, H., Cheng, X., Chang, B., & Wang, Z. (2017). Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 388-403.

Kim, H. W., Han, S. K., & Shin, H. S. (2003). The optimisation of food waste addition as a co-substrate in anaerobic digestion of sewage sludge. *Waste management & research*, 21(6), 515-526.

Krzeminski, P., Leverette, L., Malamis, S., & Katsou, E. (2017). Membrane bioreactors—a review on recent developments in energy reduction, fouling control, novel configurations, LCA and market prospects. *Journal of Membrane Science*, 527, 207-227.

Lee, W. S., Chua, A. S. M., Yeoh, H. K., & Ngoh, G. C. (2014). A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, 235, 83-99.

Leong, Y. K., Show, P. L., Lan, J. C. W., Loh, H. S., Lam, H. L., & Ling, T. C. (2017). Economic and environmental analysis of PHAs production process. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(7), 1941-1953.

Li, W. W., & Yu, H. Q. (2011). From wastewater to bioenergy and biochemicals via two-stage bioconversion processes: a future paradigm. *Biotechnology Advances*, 29(6), 972-982.

Liu, W., Yuan, H., Yang, J., & Li, B. (2009). Characterization of biofloculants from biologically aerated filter backwashed sludge and its application in dyeing wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 100(9), 2629-2632.

Lohani, S. P., Wang, S., Lackner, S., Horn, H., Khanal, S. N., & Bakke, R. (2016). ADM1 modeling of UASB treating domestic wastewater in Nepal. *Renewable energy*, 95, 263-268.

Longo, S., Katsou, E., Malamis, S., Frison, N., Renzi, D., & Fatone, F. (2015). Recovery of volatile fatty acids from fermentation of sewage sludge in municipal wastewater treatment plants. *Bioresource technology*, 175, 436-444.

Madison, L. L., & Huisman, G. W. (1999). Metabolic engineering of poly (3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 63(1), 21-53.

Moreno, F., Muñoz, M., Arroyo, J., Magén, O., Monné, C., & Suelves, I. (2012). Efficiency and emissions in a vehicle spark

ignition engine fueled with hydrogen and methane blends. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15), 11495-11503.

Muhammadi, Shabina, Afzal, M., & Hameed, S. (2015). Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 8(3-4), 56-77.

Niwa, T., Hatamoto, M., Yamashita, T., Noguchi, H., Takase, O., Kekre, K. A., ... & Yamaguchi, T. (2016). Demonstration of a full-scale plant using an UASB followed by a ceramic MBR for the reclamation of industrial wastewater. *Bioresource technology*, 218, 1-8.

Pakalapati, H., Chang, C. K., Show, P. L., Arumugasamy, S. K., & Lan, J. C. W. (2018). Development of polyhydroxyalkanoates production from waste feedstocks and applications. *Journal of bioscience and bioengineering*, 126(3), 282-292.

Raheem, A., Sikarwar, V. S., He, J., Dastyar, W., Dionysiou, D. D., Wang, W., & Zhao, M. (2018). Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: a review. *Chemical Engineering Journal*, 337, 616-641.

Rahman, N. S. A., Yhaya, M. F., Azahari, B., & Ismail, W. R. (2018). Utilisation of natural cellulose fibres in wastewater treatment. *Cellulose*, 25(9), 4887-4903.

Raza, Z. A., Abid, S., & Banat, I. M. (2018). Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 126, 45-56.

Reddy, C. S. K., Ghai, R., & Kalia, V. (2003). Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource technology*, 87(2), 137-146.

Ruiken, C. J., Breuer, G., Klaversma, E., Santiago, T., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2013). Sieving wastewater–Cellulose recovery, economic and energy evaluation. *Water research*, 47(1), 43-48.

Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and bioenergy*, 35(5), 1633-1645.

Souza, C. L., Chernicharo, C. A. L., & Aquino, S. F. (2011). Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating

domestic wastewater under different operating conditions. *Water science and technology*, 64(11), 2259-2264.

Stazi, V., & Tomei, M. C. (2018). Enhancing anaerobic treatment of domestic wastewater: State of the art, innovative technologies and future perspectives. *Science of The Total Environment*, 635, 78-91.

Strevett, K. A., Vieth, R. F., & Grasso, D. (1995). Chemo-autotrophic biogas purification for methane enrichment: mechanism and kinetics. *The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal*, 58(1), 71-79.

Teng, S. X., Tong, Z. H., Li, W. W., Wang, S. G., Sheng, G. P., Shi, X. Y., ... & Yu, H. Q. (2010). Electricity generation from mixed volatile fatty acids using microbial fuel cells. *Applied microbiology and biotechnology*, 87(6), 2365-2372.

Valentino, F., Morgan-Sagastume, F., Campanari, S., Villano, M., Werker, A., & Majone, M. (2017). Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers. *New biotechnology*, 37, 9-23.

Zhang, J., Shishatskaya, E. I., Volova, T. G., da Silva, L. F., & Chen, G. Q. (2018). Polyhydroxyalkanoates (PHA) for therapeutic applications. *Materials Science and Engineering: C*, 86, 144-150.

Zhou, M., Yan, B., Wong, J. W., & Zhang, Y. (2018). Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste