

POLITECNICO DI MILANO

Dipartimento di
Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale



POLITECNICO
MILANO 1863

**BIODEGRADABILITA' ANAEROBICA DI SCARTI DA
FLORICOLTURA E ANALISI DI UN CASO DI STUDIO:
PROVINCIA DI PISTOIA**

Relatore: Prof.ssa Francesca Malpei

Correlatore: Dott. Ing. Tiago Duarte Santos Pereira

Laureandi:

Andrea Gardini - Matricola: 912905

Marco Morandi - Matricola: 919057

Anno accademico 2019/2020

INDICE

INDICE DELLE FIGURE	6
INDICE DELLE TABELLE	8
INTRODUZIONE	9
1 STATO DELL'ARTE	12
1.1 IL CONTESTO FLOROVIVAISTICO DELLA PROVINCIA DI PISTOIA	12
1.1.1 INQUADRAMENTO	12
1.1.2 STORIA DEL FLOROVIVAISMO PISTOIESE E SUO INQUADRAMENTO	13
1.2 DIGESTIONE ANAEROBICA	16
1.2.1 GENERALITÀ	16
1.2.2 MISURA DELLA BIODEGRADABILITÀ ANAEROBICA E DELLE CINETICHE DI DEGRADAZIONE	20
1.2.2.1 <i>Correlazioni tra biodegradabilità e caratteristiche dei substrati</i>	23
1.2.2.2 <i>Cinetiche di degradazione</i>	26
1.3 DIGESTIONE ANAEROBICA DI RESIDUI FLOROVIVAISTICI E CONFRONTO CON ATRI RIFIUTI ORGANICI	29
1.4 INFLUENZA DEI PESTICIDI NEL PROCESSO DI DIGESTIONE ANAEROBICA	37
1.5 APPROCCI DI TELERILEVAMENTO PER LA STIMA DELLE ESTENSIONI	44
1.5.1 ESPERIMENTO CAMPIONARIO AREALE - ECA2007	46
1.5.2 INDIVIDUAZIONE DELLE ESTENSIONI IN SERRA E IN PIENO CAMPO	48
2 INDAGINI TERRITORIALI	51
2.1 TIPOLOGIA DI FIORE CON RELATIVI PERIODI DI PRODUZIONE	52
2.1.1 TENDENZE	52
2.1.2 INDAGINI LOCALI (PROVINCIA DI PISTOIA)	53
2.1.3 MORFOLOGIA DEI FIORI RECISI	55
2.1.4 SCELTA E CARATTERISTICHE DEI FIORI IMPIEGATI NELLA SPERIMENTAZIONE	56
2.1.5 CARATTERISTICHE DEI FIORI IN ANALISI	57
2.1.5.1 <i>Stative</i>	57
2.1.5.2 <i>Crisantemo</i>	58
2.1.5.3 <i>Calla</i>	59
2.1.5.4 <i>Elleboro</i>	60
2.1.5.5 <i>Gerbera</i>	61
2.1.5.6 <i>Giglio</i>	62
2.2 RIFIUTI DEL SETTORE FLORICOLA PISTOIESE	63
2.2.1 NORMATIVA DI RIFERIMENTO	63
2.2.2 INDAGINE PRELIMINARE SU AZIENDE CAMPIONE	66
2.2.3 CERNITA MANUALE	69
2.3 VALUTAZIONE DELL'ESTENSIONE DELLE ATTIVITÀ FLORICOLE	70
2.3.1 CRITICITÀ NELLA RICERCA DEI DATI	70
2.3.2 APPROCCI GIS PER LA DETERMINAZIONE DELL'ESTENSIONE FLORICOLA NELLA PROVINCIA DI PISTOIA	75
2.3.3 FONTI STATISTICHE	79
2.3.4 CONCLUSIONI	80
2.4 PRODUZIONE TOTALE DI RIFIUTO	81
2.4.1 PRODUZIONE SPECIFICA DI RIFIUTO VERDE DAL PROGETTO SUMFLOWER	82

2.4.2	CONCLUSIONI	83
2.5	ANALISI QUALI-QUANTITATIVA DEI PESTICIDI IMPIEGATI E DEI LORO RESIDUI NEI RIFIUTI	85
3	MATERIALI E METODI	91
3.1	SPECIE FLOREALI E LORO PRETRATTAMENTO E CONSERVAZIONE	91
3.2	ANALISI FISICO-CHIMICHE	93
3.2.1	CARBOIDRATI	94
3.2.2	PROTEINE	95
3.2.3	FIBRE	96
3.2.4	LIPIDI	98
3.3	BMP (BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL)	98
3.3.1	PARAMETRI E CONDIZIONI DI PROVA	100
3.3.1.1	<i>Caratteristiche dell'inoculo</i>	100
3.3.1.2	<i>Nutrienti</i>	100
3.3.1.3	<i>Rapporto F/M</i>	101
3.3.1.4	<i>pH e temperatura</i>	101
3.3.2	ANALISI DI FINE PROVA	102
3.4	ANALISI STATISTICA	102
3.4.1	INFERENZA STATISTICA	103
3.4.2	CORRELAZIONE LINEARE MEDIANTE TEST DI SPEARMAN	104
4	RISULTATI E COMMENTI	104
4.1	DIFFERENZE TRA I FIORI	106
4.1.1	PROVE DI BMP E BIODEGRADABILITÀ	106
4.1.2	CINETICHE DI BIODEGRADAZIONE	109
4.1.3	ANALISI STATISTICA DEI DATI	112
4.1.3.1	<i>Inferenza statistica</i>	112
4.1.3.2	<i>Correlazioni tra biodegradabilità e parametri di caratterizzazione</i>	114
4.1.3.3	<i>Correlazioni tra cinetiche e parametri di caratterizzazione</i>	115
4.2	INFLUENZA DEI PESTICIDI	116
4.3	INFLUENZA DELLA TEMPERATURA	119
4.4	DIMENSIONAMENTO DI MASSIMA DEL REATTORE BIOLOGICO	123
CONCLUSIONI		125
BIBLIOGRAFIA		130
APPENDICI		137

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1 – La Provincia di Pistoia e i suoi comuni.....	12
Figura 1.2 – Contesti produttivi della Toscana, da progetto Vivaismo sostenibile (Sarri et al., 2013).....	14
Figura 1.3 – Dinamiche del mercato floricolo.....	16
Figura 1.4 – Flusso di massa della sostanza organica in termini di COD durante le fasi del processo anaerobico, da (E Ficara et al., 2014).....	17
Figura 1.5 – Relazioni tra biodegradabilità di differenti substrati e percentuali di cellulosa e lignina, da (Elena Ficara et al., 2015).....	23
Figura 1.6 – Caratterizzazione dei substrati analizzati, da (Yeqing Li et al., 2013).....	24
Figura 1.7 – Produzione di metano sperimentale (BMP=EMY), teorica (MMP=TM) e relative percentuali di biodegradabilità organica ed elementare, da (Yeqing Li et al., 2013).....	25
Figura 1.8 – Modelli di correlazione lineare tra contenuto di lignina e biodegradabilità/EMY, da (Yeqing Li et al., 2013).....	26
Figura 1.9 – Rendimento specifico e giornaliero di produzione di metano da foglie, fiori e steli (Ji et al., 2016).....	31
Figura 1.10– Produzione cumulativa di metano in mLCH ₄ /gVS per il pretrattamento meccanico T1 con crescenti velocità di rotazione, da (Tsapekos et al., 2018).....	34
Figura 1.11– Produzione giornaliera di biogas rispettivamente a 35°C e 45°C con differenti rapporti tra residuo di Rosa di Damasco e letame bovino, da (Doaguie et al., 2012).....	36
Figura 1.12– Produzione cumulativa di biogas rispettivamente a 35°C e 45°C con differenti rapporti tra residuo di Rosa di Damasco e letame bovino, da (Doaguie et al., 2012).....	37
Figura 1.13 – Andamento della produzione e dell'utilizzo di VFA durante il processo di AD, da (Elefsiniotis & Li, 2008).....	39
Figura 1.14 – Profili di degradazione del 2,4-D, da (Elefsiniotis & Li, 2008).....	39
Figura 1.15 – Profili di produzione di biogas al variare della concentrazione del 2,4-D, da (Elefsiniotis & Li, 2008).....	40
Figura 1.16 – Produzione giornaliera di metano in mL/gVS analizzata in test BMP con strumentazione AMPTS per concentrazioni di HCH di 0 mg/L (PC set), 5 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, da (Lian et al., 2018).....	42
Figura 1.17 – Produzione cumulata di metano in mL/gVS analizzata in test BMP con strumentazione AMPTS per concentrazioni di HCH di 0 mg/L (PC set), 5 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, da (Lian et al., 2018).....	42
Figura 2.1 – I 10 fiori più venduti in Europa 2016, da Elaborazione di Ismea su dati Royal Flora Holland.....	52
Figura 2.2 – I fiori più venduti in Italia nel 2010 in %, da Panel Ismea-Nielsen CRA.....	53
Figura 2.3 – Produzioni delle principali coltivazioni di fiori in Toscana 2005, da Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale.....	54
Figura 2.4 – Morfologia del fiore, da https://www.rivistadiagraria.org/articoli/anno-2013/dal-fiore-al-seme/	55
Figura 2.5 – Statiche, da (http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/legenda-storia-e-curiosita/item/108-statici-limonium-sinuatum.html).....	57
Figura 2.6 – Crisantemo <i>hyb.</i> , da (https://www.giardinaggio.it/giardino/perenni/perenni_singole/crisantemi/crisantemi.asp).....	58
Figura 2.7– Calla, da (http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/linguaggio-e-significato-dei-fiori-e-delle-piante/item/264-calla-bellezza-candore-purezza-raffinatezza.html).....	59
Figura 2.8– Elleboro, da (http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/linguaggio-e-significato-dei-fiori-e-delle-piante/item/252-elleboro-liberazione-dall-angoscia.html).....	60
Figura 2.9 – Gerbera, da (https://www.portalebenessere.com/gerbera-curare-coltivare-le-gerbere-vaso-giardino/4550/).....	61
Figura 2.10 – Giglio, da (http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/legenda-storia-e-curiosita/item/135-lilium-giglio.html).....	62
Figura 2.11 – Art. 22 DM5046.....	65
Figura 2.12 – Manutenzione ordinaria delle calle.....	66
Figura 2.13 – Pesatura e tipologia di rifiuto dalla manutenzione delle calle.....	67

<i>Figura 2.14 – Stima della densità dello scarto di calle</i>	68
<i>Figura 2.15 – Cernita manuale sullo scarto della manutenzione delle calle</i>	69
<i>Figura 2.16 – Classificazione su destinazione finale dei prodotti, da (Agricoltura Veneto, 2007)</i>	71
<i>Figura 2.17 – Classificazione utilizzata nell’annuario INEA per presentare i dati delle importazioni ed esportazioni florovivaistiche, da (Agricoltura Veneto, 2007). 1. Talee, marze e barbatelle di viti, barbatelle di ananasso, micelio, piantine di ortaggi e di fragole, piante da piena aria da frutta e da bosco</i>	72
<i>Figura 2.18 – Classificazione di uso frequente, da (Agricoltura Veneto, 2007)</i>	73
<i>Figura 2.19 – Classificazione adottata nell’annuario dell’Associazione internazionale dei produttori orticoli (AIPH) e Union Fleurs, da (Agricoltura Veneto, 2007)</i>	74
<i>Figura 2.20 – Aziende vivaistiche ornamentali nella provincia di Pistoia, da elaborazioni GIS</i>	76
<i>Figura 2.21 – Uso del suolo nella provincia di Pistoia, da elaborazione GIS del prof. Raphael del Federal Institute of Education, Science and Technology of Brasilia</i>	77
<i>Figura 2.22 – Individuazione delle serre stabili nella provincia di Pistoia, da elaborazione GIS del prof. Raphael del Federal Institute of Education, Science and Technology of Brasilia</i>	78
<i>Figura 2.23 – Numero aziende registrate con i codici ATECO 01.19.1 e 01.19.2 nella provincia di Pistoia, da Camera di Commercio Pistoia-Prato</i>	81
<i>Figura 3.1 – Suddivisione di un campione di crisantemo e giglio in steli, foglie e fiori</i>	92
<i>Figura 3.2 – Fase di essiccamento dei campioni in stufa</i>	93
<i>Figura 3.3 – Esempio di curva di calibrazione dei carboidrati secondo il metodo Dubois, effettuata nel laboratorio Rozzi di Cremona in data 10/11/2020</i>	95
<i>Figura 3.4 – Frazioni fibrose ricavabili dal metodo Van Soest, da (Van SOEST, 1963)</i>	97
<i>Figura 3.5 – Prova di misura del BMP in funzione con strumentazione AMPTS</i>	99
<i>Figura 4.1 – Boxplot con variabilità dei Carboidrati, Proteine e Lipidi in g/gVS</i>	105
<i>Figura 4.2 – Boxplot con variabilità della Frazione solubile, Emicellulosa, Cellulosa, Lignina e Polveri in %TS</i>	105
<i>Figura 4.3 – Boxplot con variabilità della biodegradabilità delle tre componenti del fiore</i>	108
<i>Figura 4.4 – Boxplot con variabilità del BMP delle tre componenti del fiore</i>	108
<i>Figura 4.5 – Risultato del test di Shapiro-Wilk</i>	113
<i>Figura 4.6 – Risultato del test di Levene</i>	113
<i>Figura 4.7 – Risultato del test di Kruskal-Wallis</i>	113
<i>Figura 4.8 – Indici di correlazione tra biodegradabilità e parametri di caratterizzazione tramite test di Spearman</i> ...	114
<i>Figura 4.9 – Indici di correlazione tra il parametro k parametri di caratterizzazione tramite test di Spearman</i>	115
<i>Figura 4.10 – Campioni biologici e non biologici di crisantemi gialli</i>	117
<i>Figura 4.11 – Curve di BMP a confronto relative a campioni biologici e non biologici</i>	117

INDICE DELLE TABELLE

<i>Tabella 1.1 – Dati del settore vivaistico per la regione Toscana riferiti al 2007, da (Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale, 2007)</i>	15
<i>Tabella 1.2 – Dati del settore florovivaistico per la regione Toscana riferiti agli anni 2003,2005,2007, (Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale, 2007)</i>	15
<i>Tabella 1.3 – Caratteristiche dei reattori utilizzati, da (Tosun et al., 2004)</i>	29
<i>Tabella 1.4 – Frazioni di soliti totali (TS) e solidi totali volatili (VTS) nei substrati analizzati, da (Frankowski et al., 2020)</i>	32
<i>Tabella 1.5– Giorni di fermentazione, contenuto e produzione cumulata di metano dei diversi substrati analizzati, da (Frankowski et al., 2020)</i>	32
<i>Tabella 1.6– Produzioni medie di metano da prove BMP per diversi substrati, tabella riassuntiva con valori ricavati dall’analisi letteraria già citata e da (Isabella Porqueddu, 2014) e (Insabato et al., 2014)</i>	35
<i>Tabella 1.7– Proprietà del residuo di Rosa di Damasco e del letame, da (Doague et al., 2012)</i>	36
<i>Tabella 1.8– Confronto tra le stime ECA e IFV, da (MIPAAF, 2007)</i>	47
<i>Tabella 2.1 – Percentuali di produzione dei principali fiori da recidere coltivati nelle province toscane 2003, da Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale</i>	53
<i>Tabella 2.2 – Specie di fiori su cui sono state effettuate prove di laboratorio</i>	56
<i>Tabella 2.3 – Risultati di scarto e densità dalla manutenzione delle calle</i>	69
<i>Tabella 2.4 – Risultati della cernita manuale</i>	70
<i>Tabella 2.5 – Riassunto dei dati relativi alle indagini florovivaistiche della Regione Toscana</i>	79
<i>Tabella 2.6 – Produzioni mensili di rifiuto verde dalle 7 aziende considerate, da SumFlower</i>	83
<i>Tabella 2.7 – Elenco dei principali fitofarmaci ad ampio utilizzo nella piana pistoiese con i rispettivi principi attivi, da Flora Toscana</i>	85
<i>Tabella 2.8 – Quantità di pesticidi utilizzati sulle singole produzioni, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano</i>	87
<i>Tabella 2.9 – Quantità di pesticidi utilizzati su crisantemi, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano</i>	88
<i>Tabella 2.10 – Valori di riferimento per la serra di crisantemi, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano</i>	89
<i>Tabella 2.11 – Concentrazioni stimate di principi attivi presenti sulle produzioni di crisantemi e concentrazioni di principi attivi attese nelle prove di BMP, rielaborazione dati da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano</i>	90
<i>Tabella 3.1 – Substrati analizzati presso il laboratorio Rozzi del Polo di Cremona</i>	91
<i>Tabella 3.2 – Riassunto delle analisi di caratterizzazione chimico-fisica effettuate</i>	94
<i>Tabella 3.3 – Caratteristiche degli inoculi utilizzati</i>	100
<i>Tabella 3.4 – Composizioni delle tre soluzioni madri utilizzate nelle prove volumetriche di BMP</i>	101
<i>Tabella 4.1– Valori di BMP e di biodegradabilità da prove sperimentali</i>	107
<i>Tabella 4.2 – Biodegradabilità medie delle tre componenti del fiore e biodegradabilità complessiva media</i>	109
<i>Tabella 4.3 – Parametri cinetici di ogni substrato analizzato</i>	110
<i>Tabella 4.4 – Coefficienti R² e migliori approssimazioni cinetiche</i>	111
<i>Tabella 4.5 – Confronto della biodegradabilità tra crisantemi biologici e non biologici</i>	118
<i>Tabella 4.6 – Confronto tra la cinetica di I ordine e la Gompertz-modificata di substrati biologici e non biologici</i> ...	118
<i>Tabella 4.7- Parametro k (I ordine) di campioni biologici e non biologici</i>	119
<i>Tabella 4.8 – Valori di BMP al 25esimo giorno e di biodegradabilità in condizioni mesofile e termofile</i>	120
<i>Tabella 4.9- Confronto tra pH e alcalinità relativo alle prove condotte in condizioni mesofile e termofile</i>	122
<i>Tabella 4.10 – Parametro cinetico k del primo ordine per condizioni mesofile e termofile</i>	122

INTRODUZIONE

Il settore florovivaistico è un settore in piena crescita; secondo le stime AIPH (*International Association of Horticultural Producers*) del 2018, il valore della produzione di fiori e piante ornamentali a livello mondiale ha raggiunto i 35,5 miliardi di euro; esso è stimato salire a 70 miliardi di dollari nel 2027, quando la produzione mondiale aumenterà del 5,7% secondo le stime del *Coherent Market Insights*. In Italia, il valore della produzione di fiori e piante è stato stimato intorno ai 2,6 miliardi di euro: 1,3 miliardi per fiori e piante in vaso e 1,3 per i prodotti vivaistici (alberi e arbusti), pari a quasi il 5% della produzione agricola nazionale (CREA, 2018).

Nonostante ciò, a causa degli elevati costi di produzione, in gran parte dovuti al riscaldamento delle serre e alla manodopera, il mercato floricolo italiano ha mostrato negli ultimi 10 anni una progressiva riduzione del comparto.

Gli studiosi indicano che la coltivazione di prodotti floricoli continuerà a delocalizzarsi verso il sud del mondo come Asia, Africa e America Latina, dove la manodopera e i costi di produzione sono più bassi e non esistono stringenti norme ambientali. Già oggi, circa il 60-80% dei fiori recisi è importato nell'Unione Europea da Paesi Terzi come: Kenya, Colombia, Israele e Ecuador, passando dall'Olanda che ha la funzione di “paese chiave”, ossia di collegamento tra paesi intercomunitari (MIPAAF, 2011).

Per questo motivo, i produttori tradizionali in Europa, Giappone e Stati Uniti stanno studiando metodi per massimizzare la produzione per unità di superficie e ottimizzare l'attività produttiva, in modo da poter competere con i paesi emergenti.

In questo contesto si inserisce l'attività di tesi sviluppata nell'ambito del progetto di ricerca *FlowerPower*, finanziato dalla Cassa di Risparmio di Pistoia e Pescia al Politecnico di Milano, DICA.

Il progetto ha lo scopo di promuovere il progresso tecnologico dell'agricoltura locale, migliorandone la sostenibilità economica e ambientale. In particolare, esso si concentra sulla valutazione del potenziale recupero energetico e di risorse, derivanti dai rifiuti organici prodotti dalla floricoltura della zona, mediante digestione anaerobica, al fine di valutarne la fattibilità ed interesse come strumento adatto a ridurre i costi di produzione.

Si tratta di un progetto originale che ha visto poche applicazioni passate, trattando un rifiuto non comune come quello floricolo.

La produzione di biogas dagli scarti della floricoltura potrebbe sostituire l'oneroso utilizzo del gasolio per il riscaldamento delle serre, rappresentando così uno strumento adatto per ridurre i costi di gestione.

Gli obiettivi specifici di questo lavoro sono:

- **valutare i quantitativi di residui floricoli della zona e la loro stagionalità**

Allo scopo sono state identificate le tipologie di fiore più comunemente prodotte, raccolte informazioni circa la stagionalità ed estensione delle aree coltivate (anche attraverso l'utilizzo di strumenti GIS) e infine stimate la quantità e qualità di rifiuto. Sono stati utilizzati diversi approcci e metodi e confrontandoli tra loro, anche coinvolgendo enti e aziende locali, è stata costruita una banca dati adeguata agli obiettivi del progetto (capitolo 2);

- **valutare la biodegradabilità anaerobica e correlata produzione di metano dei residui floricoli**

Allo scopo sono state ricercate informazioni e dati da letteratura al fine di valutare le produzioni di metano attese da tale substrato e la comparazione con altri substrati ampiamente studiati. I campioni scelti sono stati suddivisi nelle tre principali componenti: stelo, foglie e fiore. Per ogni specie di fiore, le tre componenti sono state sottoposte a caratterizzazione chimico-fisica e successivamente a test BMP, grazie ai quali è stato possibile individuare il potenziale di metano biochimico e la biodegradabilità dei substrati studiati, mediante l'uso della strumentazione AMPTS (*Automatic Methane Potential Test System*).

- **indagare l'eventuale effetto di fitofarmaci sulla degradabilità anaerobica**

Allo scopo sono state individuate, grazie all'aiuto di enti locali e all'Azienda Agricola "Terra Mia" di Massimiliano Martini, le tipologie e concentrazioni di fitofarmaci utilizzate nella zona di interesse per la coltivazione dei fiori (paragrafo 2.5). Nel paragrafo 1.4, sono state valutate le informazioni

presenti in letteratura sulle possibili interferenze di tali principi attivi sui processi di digestione anaerobica degli scarti organici (nello specifico florovivaistici) ed in particolare sulla conseguente produzione di biogas. Al fine di integrare tali valutazioni, nel paragrafo 4.2 è stato ritenuto opportuno valutare il possibile effetto di inibizione del metabolismo anaerobico dovuto alla presenza di pesticidi nei fiori; a tale proposito sono state eseguite prove di BMP simultanee su campioni biologici e non biologici.

- **valutare la dipendenza del processo di digestione di scarti floricoli dalla temperatura di esercizio**

Allo scopo sono state effettuate sugli stessi campioni prove di BMP in condizioni mesofile e termofile al fine di valutare la migliore condizione ambientale per la digestione di tali substrati (paragrafo 4.3).

- **indagare le cinetiche di produzione di metano e le correlazioni statistiche**

Allo scopo sono stati individuati i principali modelli cinetici utilizzati nello studio dell'approssimazione delle curve cumulate sperimentali, per poi essere approfondite nel paragrafo 4.1.2 applicandole ai campioni in esame. Tramite un'analisi statistica sono state identificate le correlazioni tra i parametri cinetici ricavati e le caratterizzazioni chimico-fisiche (paragrafo 4.1.3.3). La stessa tipologia di confronto è stata eseguita anche al fine di indagare le dipendenze della biodegradabilità dei substrati e le caratterizzazioni stesse (paragrafo 4.1.3.2).

- **analisi di dimensionamento del digestore**

Dati i risultati ottenuti, l'ultimo capitolo della ricerca ha previsto un'analisi di dimensionamento di massima (paragrafo 4.4). In particolare sono stati valutati i volumi di reazione necessari e una stima del metano prodotto.

1 STATO DELL'ARTE

1.1 Il contesto florovivaistico della Provincia di Pistoia

1.1.1 Inquadramento

La Toscana è una delle prime regioni d'Italia per la produzione di piante ornamentali e fiori. Il florovivaismo è diffuso particolarmente nelle province di Lucca e Pistoia e in particolare nella pianura della Valle dell'Ombrone.

Questa valle, protetta dall'Appennino dai venti freddi del Nord Italia e mitigata dall'influenza del mare, permette che si sviluppino le migliori condizioni climatiche per l'attività florovivaistica. Oltre a queste, la grande disponibilità di acqua irrigua, sia da torrenti superficiali che da falde freatiche a poca profondità, ha reso possibile la costruzione di numerosi pozzi, necessari per tali attività.

La provincia di Pistoia (*Figura 1.1*) si estende per circa 965 km², suddivisi in 20 comuni: quelli di maggior interesse per questo progetto sono Pistoia, Pescia e Chiesina Uzzanese, dove il settore floricolo è molto sviluppato.

In particolare, Pescia, situata al confine con la provincia di Lucca, è il comune riconosciuto come sede del principale distretto per la produzione di fiori toscani.



Figura 1.1 – La Provincia di Pistoia e i suoi comuni

1.1.2 Storia del florovivaismo pistoiese e suo inquadramento

Storicamente la Provincia ha fatto del florovivaismo una delle sue principali fonti di reddito. L'origine del vivaismo nella zona risale intorno alla metà del 1800 con il graduale passaggio dal collezionismo botanico, in uso presso le famiglie nobili e borghesi, alle coltivazioni destinate al mercato. I primi orti adibiti a piante ornamentali saranno coltivati entro le mura urbane e vi rimarranno fino agli anni '60.

Dal 1900 al 1920 la superficie dedicata a vivai aumentò passando da 50 ettari a circa 200. Il vivaismo iniziò ad espandersi anche fuori città, estendendosi fino a quelle aree con più disponibilità idrica e più vicine allo scalo ferroviario.

Per tutto il secolo scorso, grazie al grande interesse nel settore, nacquero le prime istituzioni, scuole di ricerca, di sperimentazione e divulgazione. Soprattutto dopo la fase di crisi dovuta alle guerre mondiali, il florovivaismo attraversò uno dei periodi di massimo sviluppo raddoppiando l'estensione a circa 400 ettari nel 1948. In questi anni crebbe in maniera esponenziale l'export delle piante da vivaio; inoltre, un graduale abbandono degli allevamenti zootecnici a favore dei vivai, portò l'estensione vivaistica al raggiungimento di quasi 3000 ettari nel 1960.

Per quanto riguarda il settore florovivaistico, le indagini nazionali ufficiali più recenti sono state sviluppate con l'IFV2007 (*Indagine sul florovivaismo 2007*), (MIPAAF, 2007).

Tale studio, svolto nel 2005 e aggiornato nel 2007, aveva lo scopo di migliorare le metodologie di indagine, con l'obiettivo di produrre statistiche congiunturali di superficie e produzione del comparto florovivaistico a livello nazionale e regionale.

L'originario progetto dal nome "*Miglioramento delle statistiche congiunturali delle colture floricole ed orticole*", della durata di due anni, finanziato dal MIPAAF con il contributo del Consorzio ITA (Decreto MIPAAF del 1° Agosto 2005, prot. S/11771), nacque infatti dalla considerazione che, sia nel settore orticolo che floricolo, la fonte di informazioni principale era quella relativa alle statistiche congiunturali ISTAT condotte mediante stime più o meno accurate invece che con approccio campionario. Le indagini biennali sulla struttura e sulle produzioni delle aziende agricole (SPA) si basano sul campionamento da lista di aziende, ma egualmente, i dati vengono pubblicati per i due settori in forma aggregata e non dettagliata. Pertanto, per il comparto florovivaistico non vi sono

indagini nazionali di tipo congiunturale, ma è disponibile la sola superficie aggregata per macroclassi, in base alle indagini SPA.

In particolare, durante l'ultimo anno del progetto fu impostata e realizzata una sperimentazione areale (ECA2007 - *esperimento campionario areale*) delle aziende agricole in un distretto della regione Campania caratterizzata da una forte attività florovivaistica, al fine di valutare l'accuratezza dell'IFV2007.

A livello regionale, studi mirati al florovivaismo riguardano l'annata agraria 2003 con la prima indagine regionale sulle aziende florovivaistiche, aggiornate nel 2005 e successivamente nel 2007 con l'indagine sul florovivaismo (IFV2007).

La *Figura 1.2* riassume i contesti produttivi della regione Toscana aggiornati al 2007.

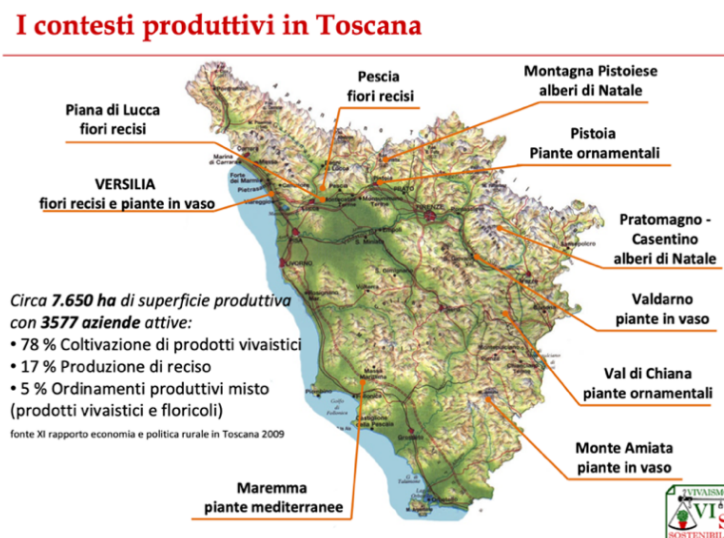


Figura 1.2 – Contesti produttivi della Toscana, da progetto Vivaismo sostenibile (Sarri et al., 2013)

L'attività principale della provincia di Pistoia è senza dubbio quella vivaistica ornamentale da esterno di cui è capitale internazionale.

Come indicato nella *Tabella 1.1* riferita agli anni 2007, il 62% delle aziende vivaistiche toscane sono presenti nella provincia pistoiese, con una percentuale ancora superiore in termini di estensione (71%) (Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale, 2007).

Tabella 1.1 – Dati del settore vivaistico per la regione Toscana riferiti al 2007, da (Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale, 2007)

	Aziende Vivaistiche (n°)	Superficie Vivaistica (ha)
Pistoia	1.732	4.782,6
Toscana	2.789	6.714,3
Percentuale	62,1 %	71,2 %

Più in generale, confrontando gli ultimi dati ufficiali del settore florovivaistico, che comprende anche il comparto floricolo, si nota un costante incremento del numero di aziende di settore in tutta la regione, ed in particolare a Pistoia l'incremento delle aziende è supportato da un aumento di superficie utilizzata: nel 2007 sono stati raggiunti quasi 5000 ha (Tabella 1.2).

Tabella 1.2 – Dati del settore florovivaistico per la regione Toscana riferiti agli anni 2003,2005,2007, (Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale, 2007)

	Provincia di Pistoia		Regione Toscana		Pistoia/Toscana	
	AZIENDE (n°)	SUPERFICIE FLOROVIVAISTICA (ha)	AZIENDE (n°)	SUPERFICIE FLOROVIVAISTICA (ha)	% Aziende	% Sup.
2003	1.767	4.403	3.627	7.239,6	48,7	60,8
2005	1.894	4.843,7	3.505	7.694,6	54,0	62,9
2007	2.013	4.966,4	3.577	7.643,5	56,3	65,0

Per quanto riguarda il comparto dei fiori recisi, maggiori specifiche verranno fornite nel paragrafo 2.3, dove verrà affrontato il problema della quantificazione delle estensioni nella provincia di Pistoia.

L'elevato interesse sociale e politico per il florovivaismo ha portato all'istituzione di enti locali che lavorano in sinergia con il settore. Tra i più importanti si citano: il distretto rurale vivaistico-ornamentale della provincia di Pistoia, GEA (ex Ce.Spe.Vi), CREA e MEFIT.

In particolare, GEA (*Green Economy Agriculture*) e CREA (*Consiglio per la Ricerca in agricoltura e l'analisi dell'Economia Agraria*) svolgono un'importante attività di ricerca per il settore mentre il MEFIT (*Mercato Fiori Piante Toscana*), il più grande mercato dei fiori della Toscana, risulta essere di fondamentale importanza per l'economia della zona. Qui viene svolto il servizio pubblico di

mercato all'ingrosso e i fiori locali - e importati - vengono venduti tramite asta e smistati su tutto il territorio nazionale e internazionale. In *Figura 1.3* viene riportato uno schema generale di come funziona il mercato floricolo.

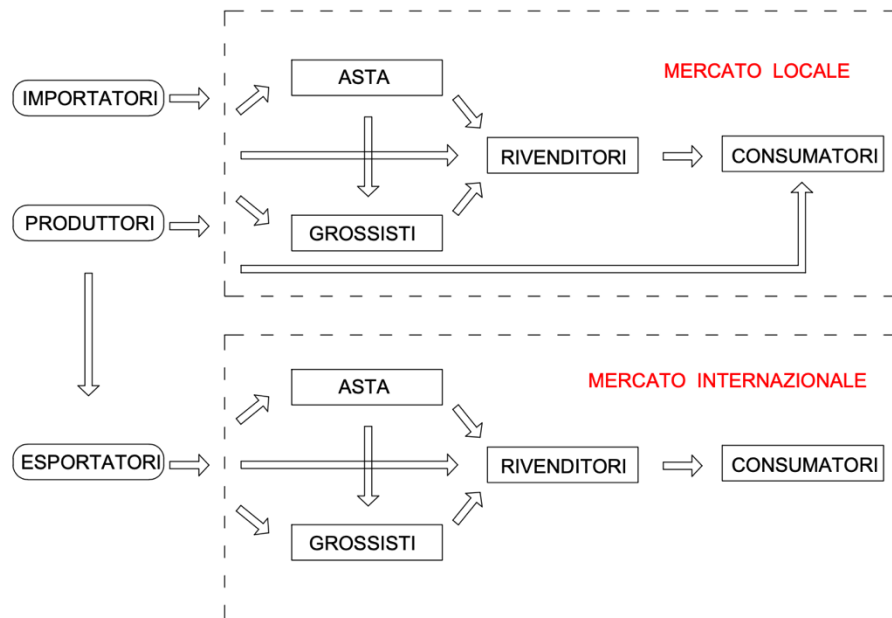


Figura 1.3 – Dinamiche del mercato floricolo

1.2 Digestione Anaerobica

1.2.1 Generalità

Il processo di digestione anaerobica è un processo di degradazione della frazione organica da parte di microrganismi che lavorano in condizioni di anaerobiosi.

L'aumento dell'interesse nei confronti di tale processo, anche grazie agli "incentivi verdi" del passato, ha portato negli ultimi anni ad un incremento degli impianti su tutto il territorio italiano. Tale processo, noto e applicato da tempo, è infatti una metodologia versatile ed efficace per produrre un biocombustibile da residui liquidi e solidi di varia natura, inclusi i sottoprodotti delle filiere agroalimentari e agroindustriali.

Il processo ha il duplice scopo di stabilizzare il materiale e di recuperare materia ed energia dalla degradazione della sostanza organica; i due principali prodotti della digestione anaerobica sono il digestato e il biogas.

Il biogas è un composto gassoso formato in prevalenza da metano (CH_4) e anidride carbonica (CO_2), dal quale è possibile ricavare energia tramite combustione.

Il digestato rappresenta invece l'output liquido o semi-solido del processo solido.

La digestione anaerobica è un processo in serie, di cui si riportano in *Figura 1.4* le principali fasi.

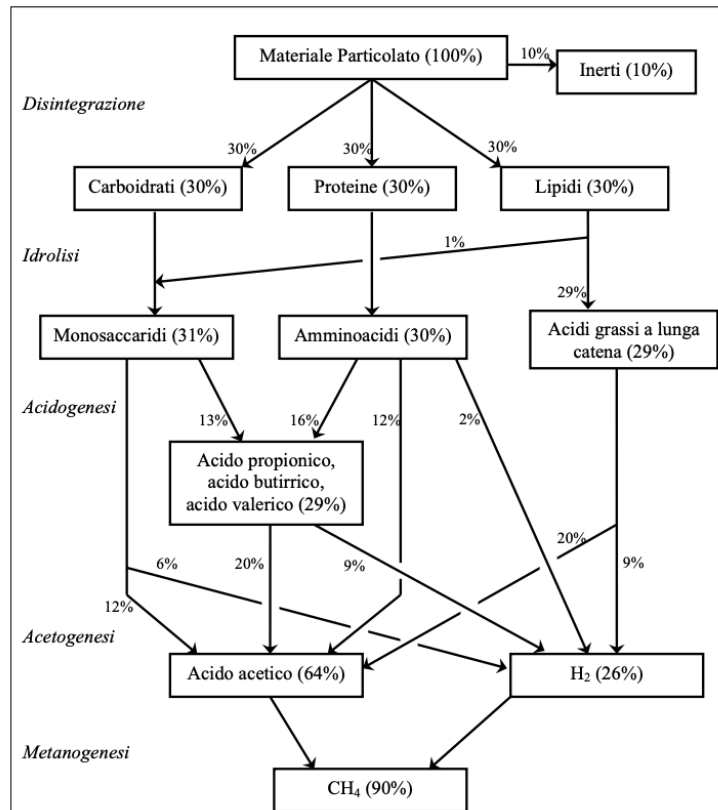


Figura 1.4 – Flusso di massa della sostanza organica in termini di COD durante le fasi del processo anaerobico, da (E Ficara et al., 2014)

Il processo, essendo in serie, manifesta criticità e complessità: deve essere garantita, infatti, la convivenza di differenti ceppi batterici, i quali utilizzano come substrato il prodotto della fase precedente.

È necessario quindi operare il processo con carichi alimentati compatibili con le cinetiche degradative che contraddistinguono le varie fasi in serie, di modo che ciascuno stadio si svolga efficacemente e non vi sia accumulo di prodotti intermedi.

Per substrati solidi e complessi, come ad esempio la cellulosa, la cinetica limitante è generalmente l'idrolisi. Questa prima fase, responsabile della degradazione dei substrati organici complessi (proteine, carboidrati, lipidi) in monomeri, è descritta secondo una cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione di materia particolata (*Formula 1.1*):

$$r = k \cdot X_s \quad (1.1)$$

$r = -\frac{dx_{p,i}}{dt}$: tasso di idrolisi del substrato $\left(\frac{g}{m^3 \cdot d}\right)$;

k : costante di idrolisi $\left(\frac{1}{d}\right)$;

X_s : concentrazione di materia particolata $\left(\frac{g}{m^3}\right)$

La costante di primo ordine k dipende sia dalla tipologia di substrato sia da altri parametri, quali pH e temperatura, in funzione della tipologia di enzimi coinvolti.

Nella seconda fase invece, la cinetica di reazione di acidogenesi, nella quale i prodotti della degradazione idrolitica sono convertiti in acidi volatili intermedi (VFA) ed alcoli a basso peso molecolare (etanolo/metanolo) con sviluppo di idrogeno e anidride carbonica, è descritta secondo la cinetica di Monod (*Formula 1.2*):

$$r = k_{max} \cdot x \cdot \frac{S}{S+k_s} \quad (1.2)$$

r : velocità di conversione del substrato $\left(\frac{g}{m^3 \cdot d}\right)$;

k_{max} : velocità massima di crescita $\left(\frac{1}{d}\right)$;

x : concentrazione della biomassa acidogena $\left(\frac{g}{m^3}\right)$;

S : concentrazione del substrato $\left(\frac{g}{m^3}\right)$;

k_s : costante di semisaturazione relativa al substrato organico $\left(\frac{g}{m^3}\right)$

I valori k_{max} e k_s sono funzioni della temperatura, pH e concentrazione di substrato. Mentre la velocità massima di crescita (k_{max}) varia tra 20 e 120 d^{-1} , il valore della costante di semisaturazione (k_s) si trova in un range molto più ampio che oscilla tra 300 e 4.000 $g \cdot m^{-3}$.

Nella successiva fase di acetogenesi, i batteri acetogeni sfruttano gli acidi grassi volatili a maggior peso molecolare per formare acido acetico, acido formico e anidride carbonica con contemporaneo sviluppo di idrogeno.

Come nel precedente caso, la cinetica che descrive il processo è quella di Monod, con velocità di reazione generalmente inferiori.

Infatti, a differenza dell'acidogenesi, in questo caso la massima velocità di crescita (k_{max}) varia tra 2 e i 20 d^{-1} mentre k_s varia tra 100 e i 4.000 $g \cdot m^{-3}$; range così ampi di valori rendono molto variabili le cinetiche di questa reazione.

La metanogenesi, l'ultima fase del processo, è favorita da due gruppi batterici: gli acetoclastici che producono metano e anidride carbonica utilizzando acido acetico e gli idrogenotrofi, che invece producono metano ossidando anaerobicamente l'idrogeno molecolare e riducendo l'anidride carbonica. I primi sono responsabili di circa il 70% della produzione di metano mentre gli idrogenotrofi, grazie ad una maggiore velocità di crescita, limitano l'accumulo di idrogeno.

I batteri metanogeni sono anaerobici obbligati la cui crescita è descritta da una cinetica di Monod. La loro attività si inibisce completamente in presenza di ossigeno e risultano essere particolarmente sensibili alle variazioni ambientali, come variazioni di pH e presenza di sostanze tossiche.

Per il buon funzionamento del processo complessivo devono essere prima di tutto garantite temperature adeguate (20÷40 °C per mesofilia e 45÷70 °C per termofilia) e valori di pH vicini alla neutralità nel caso di reattori monostadio, per assicurare la crescita dei batteri in tutte le fasi di processo ed in particolare evitare inibizioni dell'ultimo step.

I principali vantaggi di lavorare a temperature gradualmente maggiori sono:

- la possibilità di lavorare con un maggiore carico organico
- cinetiche di degradazione più rapide

- minori tempi di residenza
- maggiore resa

Questo però comporta, oltre che a maggiori spese di gestione di impianto dovute ad una elevata richiesta energetica, una maggiore instabilità del processo.

Con riferimento alla prevenzione di fenomeni di repentina variazione del pH, non basta la sola misura del parametro stesso, ma è necessario garantire una adeguata capacità tampone ed un rapporto tra alcalinità e acidi volatili che deve essere maggiore di $3,5 \text{ (gCaCO}_3\text{)/(gCH}_3\text{COOH)}$,

La crescita batterica è poi influenzata dalla presenza di macronutrienti e micronutrienti, la cui carenza comporta una simil-inibizione.

I principali macronutrienti sono: azoto (N), fosforo (P), potassio (K) e zolfo (S).

I micronutrienti, invece, sono elementi in traccia come ad esempio alcuni metalli (Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Cu).

1.2.2 Misura della biodegradabilità anaerobica e delle cinetiche di degradazione

La misura della biodegradabilità anaerobica del substrato è l'indicatore che fornisce informazioni circa l'effettiva quantità di sostanza organica che viene convertita in biogas.

Più la sostanza è biodegradabile maggiore è la percentuale di biogas che si crea e minore quella di digestato che si forma.

Generalmente la degradazione della sostanza organica in digestione anaerobica è compresa tra il 40% e il 90%, in funzione della complessità del substrato, delle condizioni di processo e delle cinetiche di degradazione.

Poiché la degradabilità dipende da più fattori, essa è difficilmente prevedibile e varia anche all'interno della stessa classe merceologica in funzione della grandezza dei polimeri; in generale le sostanze maggiormente biodegradabili sono gli zuccheri semplici e gli alcol mentre quella più difficilmente biodegradabile è la lignina.

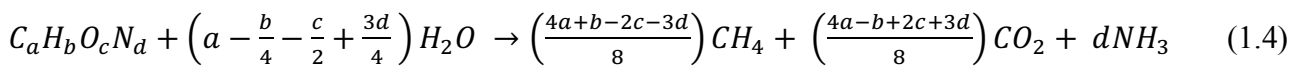
La biodegradabilità del substrato è ricavata dal rapporto tra la produzione di metano sperimentale (BMP) da prove di laboratorio (metodi diretti) e la massima produzione di metano (MMP) da metodi teorici come da *Formula 1.3*.

$$BD (\%) = BMP/MMP \quad (1.3)$$

I metodi teorici che consentono di valutare il potenziale massimo di metano (MMP) si basano sulla stechiometria della reazione, sulla composizione organica o sul bilancio energetico in termini di COD.

Essendo la produzione di biogas una reazione di tipo chimico, è possibile ricavare la produzione di metano e anidride carbonica da reazioni stechiometriche. Nota la composizione elementare del substrato e la resa degradativa, la formula di riferimento è quella di Buswell (Symons & Buswell, 1933), (*Formula 1.4*).

Essa è valida sotto le ipotesi di assenza di crescita cellulare e produzione di una miscela di biogas composta da solo metano e anidride carbonica.



Dato che, in condizioni normali, il volume di una mole di gas è pari a 22,415 L_n , la produzione massima teorica di biogas G_{teor} risulta pari a:

$$G_{teor} \left[\frac{m^3}{kg_{SSV}} \right] = \frac{\left[\left(\frac{4a+b-2c-3d}{8} \right) + \left(\frac{4a-b+2c+3d}{8} \right) \right] \cdot 22,415}{PM_C \cdot a + PM_H \cdot b + PM_O \cdot c + PM_N \cdot d} \quad (1.5)$$

con PM = peso molecolare.

Di conseguenza, il volume di metano MMP_{ele} risulta essere:

$$MMP_{ele} = \frac{\frac{4a+b-2c-3d}{8} \cdot 22,415}{PM_C \cdot a + PM_H \cdot b + PM_O \cdot c + PM_N \cdot d} \quad (1.6)$$

da cui si ricava la percentuale di metano nel biogas come rapporto tra MMP_{ele} e G_{teor} . La formula di Buswell non è stata utilizzata data l'impossibilità di ricavare sperimentalmente la composizione elementare del substrato nel laboratorio Rozzi nel polo territoriale di Cremona.

Un ulteriore metodo per la stima della massima produzione di metano (MMP) si basa sulla composizione organica del substrato ed è stato descritto da (C. Zhao et al., 2016). Con la *Formula 1.7*, la massima produzione di metano viene messa in relazione alle caratteristiche del substrato.

$$MMP_{org} \left[\frac{mLCH_4}{gVS} \right] = \frac{(373VFA + 496Proteine + 1014Lipidi + 415Carboidrati + 727Lignina)}{100} \quad (1.7)$$

dove VFA ($C_2H_4O_2$), lipidi ($C_{57}H_{104}O_6$), proteine ($C_5H_7NO_2$), lignina ($C_{10}H_{13}O_3$) e carboidrati ($C_6H_{10}O_5$) sono espressi in percentuale di VS.

Vista l'impossibilità di misurare sperimentalmente i VFA, non si è potuto far riferimento a questo approccio.

Il terzo metodo teorico per il calcolo della massima quantità teorica di metano prodotto si basa sul bilancio energetico in termini di COD (*Formula 1.8*).

Ipotizzando che il COD rimosso sia trasferito interamente al metano e trascurando quindi in prima battuta il COD della biomassa cresciuta, si può affermare che (l'anidride carbonica presenta COD nullo):

$$COD_{substrato\ rimosso} = COD_{CH_4} \quad (1.8)$$

Da relazioni stechiometriche, si ricava che la massima quantità di metano prodotta è pari a:

0,35 ($Nm^3/kg_{Cod\ degr}$), che risulta pari a 0,32 ($Nm^3/kg_{Cod\ degr}$) una volta considerata la crescita batterica.

Tale valore corrisponde a quello di MMP della *Formula 1.3* e sarà utilizzato per il calcolo della biodegradabilità dei substrati floricoli nel paragrafo 4.1.1.

Per quanto riguarda invece i metodi diretti per la misura della degradabilità anaerobica, essi si basano sulla misura e quantificazione nel tempo della produzione di biogas tramite la conduzione di test di

laboratorio. In tal senso, le prove di BMP hanno lo scopo di simulare la digestione di un substrato in condizioni ottimali al fine di valutare la produzione di metano che si osserverebbe per un tempo di degradazione infinito.

Maggiori dettagli relativi a questo test sono forniti nel paragrafo 3.3, nel quale vengono illustrati i metodi delle prove di laboratorio eseguite.

1.2.2.1 Correlazioni tra biodegradabilità e caratteristiche dei substrati

Le correlazioni tra le caratterizzazioni chimiche-fisiche del substrato e la relativa biodegradabilità anaerobica sono state ampiamente studiate in letteratura su differenti matrici organiche.

La correlazione negativa più importante e nota è quella con la lignina, la componente più difficilmente biodegradabile nel processo anaerobico.

Nella *Figura 1.5*, sono state messe in relazione la biodegradabilità di alcune matrici comuni con le differenti percentuali di lignina e cellulosa; si noti come all'aumentare del contenuto di quest'ultime diminuisca la biodegradabilità del substrato.

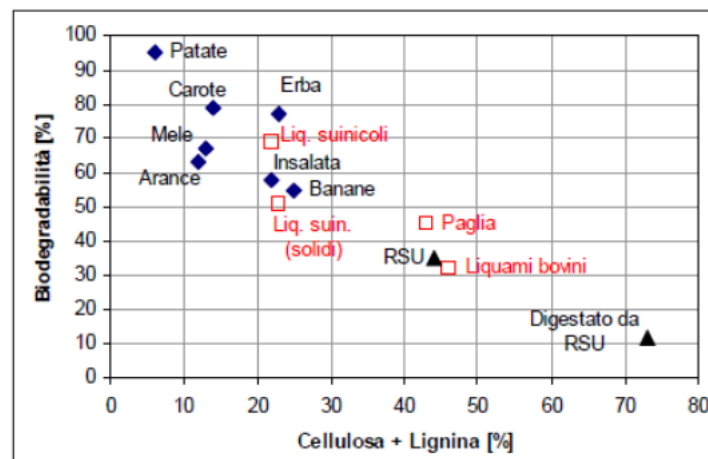


Figura 1.5 – Relazioni tra biodegradabilità di differenti substrati e percentuali di cellulosa e lignina, da (Elena Ficara et al., 2015)

Tali osservazioni sono state confermate nel seguente studio (Rodrigo A. Labatut, 2012), nel quale è stata osservata una buona correlazione lineare negativa tra la produzione di metano e il contenuto di lignina per i substrati lignocellulosici analizzati in condizioni mesofile. Lo stesso studio afferma che

i substrati altamente ricchi di lipidi e carboidrati facilmente degradabili hanno mostrato un potenziale di bio-metano più elevato.

A causa delle molteplici espressioni e definizioni utilizzate per il calcolo della massima produzione di metano (MMP), spesso i dati ricavati da letteratura sono difficilmente confrontabili. Gli autori dello studio (Yeqing Li et al., 2013), utilizzando un protocollo unificato e semplificato, si pongono l'obiettivo di valutare le varie correlazioni tra le caratteristiche dei substrati lignocellulosici e dei letami e la produzione di metano; in particolare è stata indagata l'influenza del contenuto di lignina.

La *Figura 1.6* mostra la composizione biochimica dei substrati presi in esame. Si deduce come i concimi animali e i rifiuti di cucina abbiano un contenuto di proteine più elevate rispetto a quello delle materie prime lignocellulosiche, mentre queste ultime presentano un contenuto di fibre maggiore (circa il 70% della ST), suddiviso in cellulosa, emicellulosa e lignina.

Biochemical compositions of studied substrates (% TS basis).

Samples	VFA	Proteins	Lipids	Structural carbohydrates			Non-structural carbohydrates	Ash
				Cellulose	Hemicellulose	Lignin		
Chicken manure	0.3	20.5	0	20.0	23.2	1.6	9.7	24.7
Dairy manure	0.1	17.0	0	19.5	15.2	17.4	5.6	25.2
Swine manure	0.2	13.2	0	11.3	27.7	4.3	15.7	27.6
Corn stover	0	5.0	0	42.3	29.8	10.3	3.2	9.4
Wheat straw	0	2.5	0	42.2	27.2	7.6	6.6	13.9
Rice straw	0	5.6	0	40.5	25.2	10.8	2.5	15.4
Kitchen waste	3.2	16.0	35.5	15.2	9.2	4.3	2.9	13.7
Fruit and vegetable waste	11.9	20.6	0	12.0	5.9	7.9	30.9	10.8
Used animal oil	0	0	99.9	0	0	0	0	0.1
Used vegetable oil	0	0	99.9	0	0	0	0	0.1
Yard waste	0	10.0	0	21.0	20.1	10.5	21.7	16.7
Switchgrass	0	2.5	0	43.1	31.7	11.3	7.1	4.3
Vinegar residue	0	11.9	0	23.3	33.0	12.4	11.2	8.2
Rice husk	0	2.5	0	41.4	18.0	20.4	0.1	17.6
<i>Chenopodium album</i> L. leaf and seed	0	16.9	0	20.3	17.4	7.7	30.4	7.3
<i>Chenopodium album</i> L. stalk	0	2.5	0	38.7	19.2	15.8	20.8	3.0

Figura 1.6 – Caratterizzazione dei substrati analizzati, da (Yeqing Li et al., 2013)

In relazione ai risultati di caratterizzazione ottenuti, lo studio ha approfondito la misura delle potenziali produzioni di metano e biodegradabilità mostrati in *Figura 1.7*.

Quest'ultima è stata calcolata sulla base delle *Formule 1.9 e 1.10*, descritte da (C. Zhao et al., 2016).

$$BD_{ele} (\%) = BMP/MMP_{ele} \quad (1.9)$$

$$BD_{org} (\%) = BMP/MMP_{org} \quad (1.10)$$

Le prove di BMP sono state effettuate in bottiglie di vetro da 1 L con volume di lavoro di 0,5 L, temperature mesofile ed un rapporto substrato su inoculo pari a 0,5.

Methane production potential, biodegradability, and kinetic parameters of different organic wastes.

Samples	EMY mL/g VS	TMY _{org} mL/g VS	TMY _{ele} mL/g VS	BD _{org} %	BD _{ele} %	B ₀ mL/g VS	k 1/d	R ²
Chicken manure	295	444	468	66.4	63.0	321	0.08	0.974
Dairy manure	51	506	505	10.1	10.1	50	0.06	0.876
Swine manure	322	449	468	71.6	68.7	321	0.24	0.981
Corn stover	241	455	469	53.0	51.4	252	0.09	0.969
Wheat straw	245	445	456	55.0	53.7	268	0.09	0.964
Rice straw	281	460	455	61.1	61.9	284	0.15	0.980
Kitchen waste	541	695	723	77.9	74.8	553	0.18	0.971
Fruit and vegetable waste	342	456	476	75.0	71.7	356	0.07	0.889
Used animal oil	776	1014	1014	76.5	76.5	780	0.08	0.929
Used vegetable oil	811	1014	1014	80.0	80.0	801	0.09	0.921
Yard waste	183	464	503	39.4	36.4	187	0.12	0.980
Switchgrass	246	454	448	54.2	54.9	256	0.12	0.977
Vinegar residue	253	468	468	54.1	54.1	252	0.20	0.997
Rice husk	49	495	485	9.8	10.0	57	0.06	0.965
<i>Chenopodium album</i> L. leaf and seed	262	456	475	57.4	55.2	271	0.12	0.979
<i>Chenopodium album</i> L. stalk	171	468	452	36.5	37.8	182	0.05	0.888

EMY: experimental methane yield, TMY_{org}: theoretical methane yield calculated by organic composition analysis, TMY_{ele}: theoretical methane yield calculated by elemental analysis, BD_{org}: biodegradability estimated by using EMY divided TMY_{org}, BD_{ele}: biodegradability estimated by using EMY divided TMY_{ele}, B₀: ultimate methane yield, k: first-order rate constant, R²: correlation coefficient.

Figura 1.7 – Produzione di metano sperimentale (BMP=EMY), teorica (MMP=TMY) e relative percentuali di biodegradabilità organica ed elementare, da (Yeqing Li et al., 2013)

I risultati mostrano come substrati ad alto contenuto di lipidi e proteine (come i rifiuti da cucina) siano caratterizzati da un'alta produzione di metano, mentre quelli ad elevato quantitativo di ligno-cellulosa abbiano rese sperimentali inferiori ai 300 mLCH₄/gVS.

La percentuale di biodegradabilità organica ed elementare risulta essere simile, con il massimo valore rappresentato dall'olio vegetale usato (80%), caratterizzato da un elevato contenuto di lipidi, mentre il minore è relativo alla lolla di riso (BD_{ele} = 10%), substrato avente il contenuto di lignina maggiore.

Dallo stesso studio, i risultati in *Figura 1.8* dimostrano che la correlazione negativa tra il contenuto di lignina e la resa sperimentale di metano (EMY) e/o la biodegradabilità è valutabile con modelli di regressione lineare (R² è sempre maggiore di 0,8); tali modelli possono quindi essere utilizzati per prevedere la potenziale produzione di metano e BD di un substrato, noto il contenuto di lignina (%VS).

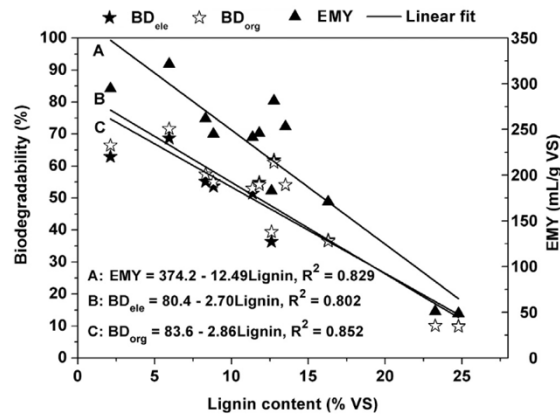


Figura 1.8 – Modelli di correlazione lineare tra contenuto di lignina e biodegradabilità/EMY, da (Yeqing Li et al., 2013)

Visti i risultati ottenuti da questo studio ed essendo lo scarto floricolo, analizzato in questa tesi, un substrato verde a contenuto tendenzialmente elevato di lignina, i valori attesi di biodegradabilità, di circa il 30%, risultano simili a quelli relativi ai rifiuti da giardinaggio (“*Yard waste*”).

Un'ulteriore conferma della forte correlazione tra i valori sperimentali di BMP e il contenuto di lignina è fornita da (Triolo et al., 2011). Gli autori, analizzando substrati sia di colture energetiche come erba, mais e paglia, che di letame animale, hanno dimostrato come il contenuto di lignina nelle colture influenzi maggiormente la produzione di metano rispetto ai substrati di concimi di origine animale. Essi associano tale aspetto al fatto che la parete cellulare vegetale è protetta da una matrice lignocellulosica intatta che risulta invece in parte scomposta durante la digestione della stessa da parte dell'animale e che quindi si ritrova parzialmente degradata all'interno del letame.

In conclusione, si noti come solo la lignina e i lipidi sembrano avere forti correlazioni con i dati sperimentali di produzione di metano e biodegradabilità.

Nel paragrafo 4.1.3.2 saranno approfondite tali correlazioni relative al substrato floricolo.

1.2.2.2 Cinetiche di degradazione

Al fine di ottenere la cinetica globale del processo, la curva cumulata sperimentale di produzione di metano è interpolata con modelli cinetici noti; è quindi possibile ricavare la migliore approssimazione matematica. Tale informazione è utile al fine di progettare e valutare i digestori anaerobici.

In letteratura, molti modelli cinetici sono stati studiati per descrivere la produzione cumulata di metano; tra questi i principali sono sotto elencati:

- Modello del primo ordine

$$BMP(t) = BMP_{\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (1.11)$$

- Modello di Monod

$$BMP(t) = \frac{BMP_{max} \cdot k \cdot t}{k \cdot t + 1} \quad (1.12)$$

- Modello modificato di Gompertz

$$BMP(t) = BMP_{\infty} \cdot \exp \left\{ \exp \left[\frac{u_m \cdot e}{A} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1.13)$$

- Modello combinato di due primo ordine

$$BMP(t) = BMP_{\infty}((1 - X) \cdot \exp(-k_1 t) - (1 - X) \cdot \exp(-k_2 t)) \quad (1.14)$$

- Modello di Chen and Hashimoto

$$BMP(t) = BMP_{\infty} \left(1 - \frac{k}{HRT \cdot u_m + k - 1} \right) \quad (1.15)$$

In generale non esiste un modello standardizzato da applicare, poiché la variabilità del modello dipende da più fattori come la tipologia di substrato utilizzato.

Nel report (Kafle & Chen, 2016) vengono illustrate le due cinetiche che saranno valutate nel paragrafo 4.1.2, ossia il modello cinetico di primo ordine e quello di Gompertz-modificato.

In particolare, la più semplice cinetica che può interpolare la curva cumulata di produzione di metano è quella di primo ordine (*Formula 1.11*). I parametri del modello sono di seguito descritti:

- BMP_{∞} : valore di BMP asintotico che si raggiungerebbe a tempo infinito
- k : costante di velocità (d^{-1})

Il modello di Gompertz fu invece sviluppato per studiare la mortalità umana e la crescita degli organi ma fu successivamente modificato per essere applicato al tasso di crescita batterica metanigena, risultando essere un buon modello empirico di regressione non lineare e comunemente usato nella simulazione dell'accumulo di metano (*Formula 1.13*). I parametri del modello sono di seguito descritti:

- e : $\exp(1) = 2,7183$
- A : BMP_{∞}
- λ : tempo di lag o tempo di ritardo (d) che rappresenta il tempo minimo necessario alla produzione di biogas
- μ_m : massima produzione di metano (mLCH₄/gVS/d)

In letteratura esistono molteplici applicazioni dei due modelli cinetici; di seguito se ne riportano alcuni ritenuti rappresentativi.

In (Kafle & Chen, 2016), gli autori hanno studiato cinque differenti tipologie di letame sotto le stesse condizioni di temperatura mesofila, tempo di ritenzione idraulica (45 giorni), dimensioni del digestore e rapporto F/M pari a 0,5.

Dall'analisi cinetica è risultato che il miglior modello che si adattasse alla curva cumulata sperimentale tra quello di primo ordine, Gompertz modificata e Chen and Hashimoto, fosse quello di primo ordine. Essi hanno associato questo migliore adattamento all'assenza di un tempo di ritardo nella produzione di metano.

A supporto di questa teoria, nei test BMP mesofili sui residui colturali condotti nello studio (P. Li et al., 2019), gli autori hanno associato la miglior approssimazione della curva sperimentale con il modello di Gompertz-modificato all'esistenza di un tempo di lag per tutti i residui. Per lo stesso motivo, anche nei test BMP condotti da (Kafle et al., 2013) sui rifiuti prodotti dall'industria dei pesci, la migliore approssimazione cinetica è fornita dall'equazione di Gompertz-modificata.

In conclusione quindi, da letteratura il modello cinetico del primo ordine risulta essere quello di riferimento; la presenza di un tempo di lag lo rende tuttavia meno adatto a descrivere la cinetica globale del processo rispetto al modello di Gompertz-modificato che esprime tale ritardo attraverso un ulteriore parametro λ .

1.3 Digestione anaerobica di residui florovivaistici e confronto con altri rifiuti organici

Dall'analisi della letteratura, effettuata principalmente sotto forma di ricerca di articoli online sui principali portali scientifici, non sono stati riscontrati numerosi casi-studio di processi di digestione anaerobica che sfruttino residui florovivaistici, a testimonianza della novità scientifica di un progetto come *FlowerPower*.

Una delle prime conferme sul possibile utilizzo di tali scarti è relativa ad una ricerca effettuata in Turchia nel 2004: è stato infatti testato un impianto di digestione anaerobica nella provincia di Isparta, particolarmente conosciuta per le sue grandi coltivazioni di rose volte alla produzione di olio. Il risultato dell'indagine è stato positivo: in cinque reattori (descritti in *Tabella 1.3*) mantenuti a 35°C e completamente miscelati, le produzioni di metano si sono dimostrate essere dell'ordine di 260-280 mLCH₄/gVS (Tosun et al., 2004).

Tabella 1.3 – Caratteristiche dei reattori utilizzati, da (Tosun et al., 2004)

Volume (L)	Numero reattori	Concentrazione iniziale substrato (gVS/L)	Durata prova (d)	Alimentazione
0,4	2	11,25	40	Solo inizio prova
0,4	2	22,5	40	Solo inizio prova
10	1	9	75	90 gVS al giorno 11 e 270 gVS al giorno 30

Un ulteriore studio su processi di digestione anaerobica di scarti floricoli (Singh & Bajpai, 2012) fu effettuato nel 2012 in India. Si tratta di valutazioni eseguite sul grande quantitativo di scarti floreali (soprattutto rose, girasoli e calendule) derivante dai templi della città di Lucknow, in cui generalmente i residui vengono impilati e riversati in corpi idrici o in terreni fuori città con evidenti conseguenze di tipo ambientale.

Gli autori hanno utilizzato un reattore in continuo di 2 m³ alimentato quotidianamente con 2 kg¹ di residui floreali. Da ciò si è stimata la percentuale di metano nel biogas prodotto che è risultata essere approssimativamente il 45% nei mesi invernali e il 52% nei mesi primaverili.

Le diverse composizioni del biogas sono state principalmente attribuite alle variazioni stagionali di condizioni ambientali quali pH e temperatura, mantenuta intorno ai 20 °C in inverno e fino a 45 °C in estate. In sede di rielaborazione, tale variazione è stata valutata eccessiva e quindi i dati sulla composizione del biogas in uscita dal reattore ritenuti non significativi. Per tale motivo, si ipotizza che la temperatura di progetto a cui fare riferimento debba essere stabilmente mantenuta intorno a 35-37°C in modo da garantire condizioni di mesofilia ottimali.

In India, la criticità nella gestione di tali residui floricoli e la necessità di trovare un trattamento di digestione anaerobica conveniente è testimoniata anche da altri studi.

In particolare, è confermato il possibile utilizzo dei residui florovivaistici in quanto essi presentano una produzione di metano per unità di peso particolarmente elevata rispetto alla maggior parte dei rifiuti vegetali (Ranjitha et al., 2012). Nello specifico, gli autori hanno effettuato prove in un reattore batch da 1 L in condizioni mesofile (tra i 26 e i 36 °C). È stato dimostrato che, nel caso di rapporti volumetrici S/I pari a 1, le produzioni di biogas da tali substrati risultano essere generalmente maggiori rispetto a rifiuti vegetali come melanzane, carote e cavoli. La produzione di biogas per lo scarto analizzato, riportata in condizioni standard di temperatura e pressione, risulta essere dell'ordine dei 10-40 g_{biogas}/kg_{substrato}, a differenza degli altri substrati vegetali studiati caratterizzati invece da produzioni inferiori a 10 g_{biogas}/kg_{substrato}.

Una volta comprovate le buone rese di produzione di biogas da scarti floricoli, la composizione del fiore si è rivelata essere una possibile caratteristica di interesse per approfondimenti in laboratorio. A tal proposito, infatti, l'indagine di (Ji et al., 2016), condotta nello specifico sul *Bougainvillea spectabilis Willd.*, conferma che in generale si può ottenere un rendimento di produzione di biogas dell'ordine dei 15-70 mLCH₄/gVS che risulta essere dipendente dalle diverse frazioni dello scarto.

¹ Gli autori non specificano se si tratta di peso tal quale o peso secco

Le prove sono state condotte con strumentazione AMPTS in bottiglie di vetro aventi volume attivo di 0,4 L e mantenute a temperatura di 30°C. I rispettivi ratei I/S utilizzati, in termini di VS, sono stati di 0,75 per i fiori, 0,85 per le foglie e 0,77 per gli steli. In condizioni mesofile i fiori e le foglie hanno prodotto di norma più metano degli steli, quest'ultimi caratterizzati da picchi giornalieri anticipati di qualche giorno rispetto al resto dello scarto.

Le curve in (Figura 1.9) mostrano l'andamento temporale della produzione cumulata e giornaliera di metano; i dati normalizzati in termini di VS quantificano un rendimento specifico di 65,96 mLCH₄/gVS per i fiori, 56,29 mLCH₄/gVS per le foglie e 18,8 mLCH₄/gVS per gli steli. Tali valori risultano essere piuttosto inferiori rispetto a quelli indicati da altri studi; ciò potrebbe essere dovuto alla temperatura di esercizio, inferiore rispetto agli standard di mesofilia di 37 °C.

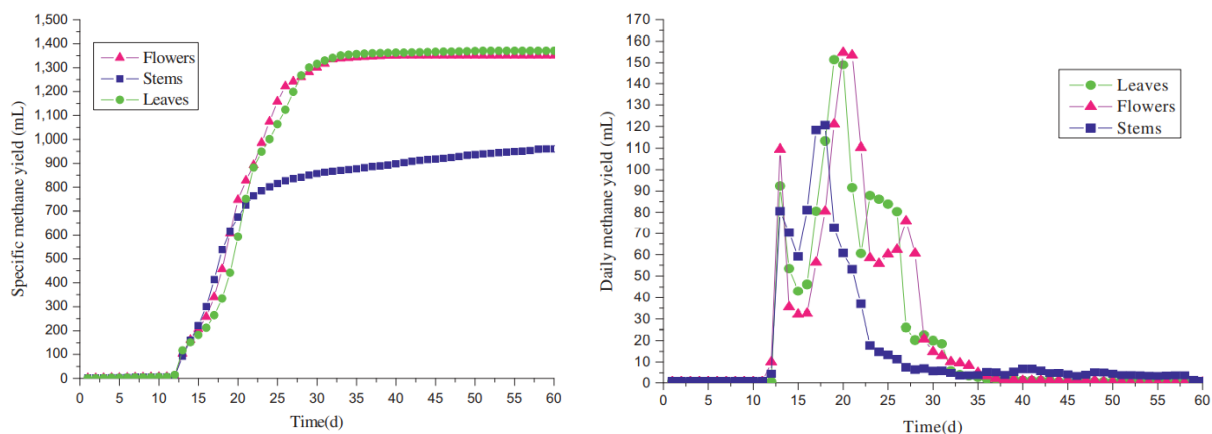


Figura 1.9 – Rendimento specifico e giornaliero di produzione di metano da foglie, fiori e steli (Ji et al., 2016)

Un'ulteriore variabile da approfondire è quella relativa alla tipologia di fiore: non tutti, infatti, presentano le stesse proprietà e produzioni di metano.

In questo senso sono già presenti in letteratura risultati che dimostrano le differenti peculiarità e caratteristiche dei substrati floricoli in processi di digestione anaerobica. In uno studio condotto su tulipani, rose, girasoli e crisantemi (Frankowski et al., 2020) sono infatti state evidenziate le differenze sostanziali tra i comportamenti delle quattro floriculture in processi mesofili e termofili (le cui temperature non vengono specificate). Le caratteristiche in termini di TS e VS degli inoculi e dei singoli fiori macerati sono riportate nella *Tabella 1.4*.

Tabella 1.4 – Frazioni di solidi totali (TS) e solidi totali volatili (VTS) nei substrati analizzati, da (Frankowski et al., 2020)

Substrato	TS (%)	VS (%)
Inoculo mesofilo	2,49	70,80
Inoculo termofilo	2,69	64,47
Tulipani	7,90	95,42
Rose	21,95	93,24
Girasoli	21,44	93,53
Crisantemi	25,46	89,42

In particolare, nella successiva *Tabella 1.5*, sono presentate le produzioni di metano in metri cubi a partire da massa secca (espressa in tonnellate di VTS). Gli esperimenti sono stati condotti per HRT misurati sperimentalmente, variabili tra 23 e 29 giorni, in fermentatori da 2 L. La misura della produzione giornaliera di biogas è stata effettuata mediante lettura di un cilindro graduato; è stata poi derivata la composizione della miscela mediante analizzatore di gas.

Tabella 1.5– Giorni di fermentazione, contenuto e produzione cumulata di metano dei diversi substrati analizzati, da (Frankowski et al., 2020)

Substrato	Condizioni	Giorni di fermentazione	Contenuto di metano (%)	Tenore di secco (%)	Tenore di volatile sul secco (%)	Produzione cumulata di CH₄ (m³/tVTS)
Tulipani, pula	Mesofile	23	54,37	7,90	95,42	375,4
Tulipani, macerati	Mesofile	23	53,07	7,90	95,42	371,1
Rose	Mesofile	25	49,92	21,95	93,24	316,2
Rose	Termofile	25	56,68	21,95	93,24	304,2
Girasoli	Mesofile	29	49,27	21,44	93,53	278,1
Girasoli	Termofile	25	47,83	21,44	93,53	212,8
Crisantemi	Mesofile	29	47,59	25,46	89,42	247,9
Crisantemi	Termofile	25	40,64	25,46	89,42	147,4

Si osservi come le rese di produzione in termini di solidi volatili siano comprese tra 147,4 e 304,2 ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{tVTS}$) per i processi termofili e tra 247,9 e 375,4 ($\text{m}^3\text{CH}_4/\text{tVTS}$) per quelli mesofili, a dimostrazione dell'efficace digestione dei rifiuti floricoli.

Si noti inoltre come le rese in condizioni termofile siano generalmente inferiori rispetto a quelle in condizioni mesofile. Ciò si verifica soprattutto nel caso di girasoli e crisantemi per i quali risulta esserci una riduzione nella produzione di metano rispettivamente del 23,5% e 40,5%. Gli autori non commentano tale risultato, ma esso potrebbe essere dovuto a cinetiche di idrolisi e acidogenesi eccessivamente veloci, tali da portare ad accumuli di VFA e conseguente inibizione della fase metanigena.

Per scarti organici di tipo florovivaistico, (Saha et al., 2018) hanno indicato, con specifico riferimento al *Ageratum conyzoides*, che il rateo ottimale F/M da adottare nelle prove di BMP sia pari a 2, valore che risulta essere perfettamente in accordo con quello di prove BMP standard per differenti substrati organici. In tale studio il valore di BMP conseguito è stato di $205 \pm 10 \text{ mLCH}_4/\text{gVS}$.

Come per molti altri substrati di origine vegetale, la componente di fibre e, in particolare di lignina, essendo non biodegradabile in condizioni anaerobiche, influenza fortemente la biodegradabilità e la cinetica di idrolisi. Per ridurre queste limitazioni sono da tempo suggeriti alcuni pre-trattamenti di varia natura (meccanica, chimico, fisica, termica o una combinazione tra questi), applicati a substrati differenti.

Riguardo a ciò, lo studio di (Gansberger et al., 2015) mostra che il *Silphium Perfoliatum* presenta contenuti di fibre simili all'erba da campo, substrato per il quale altri studi avevano già valutato l'accettabilità in termini di biodegradazione anaerobica.

Con riferimento agli scarti erbacei, la letteratura è più ampia e ci si è quindi riferiti anche a questa sia in termini di produzione di biogas attesa che di effetto dei pre-trattamenti.

Per quanto riguarda la digestione anaerobica di erba, prove di BMP sono state effettuate da (Abu-Dahrieh et al., 2011). Le analisi sono state svolte in due reattori continuamente miscelati da 1 L, mantenuti ad una temperatura di 38 °C aventi ratei S/I rispettivamente pari a 1 e 1,5. I risultati hanno mostrato la massima produzione di metano, pari a $0,385 \text{ m}^3/\text{kgCOD}$, nel reattore caratterizzato da rateo minore su un periodo di 40 giorni.

(Tsapekos et al., 2018) hanno invece indagato l'influenza dei pretrattamenti meccanici nei processi di produzione di metano: in generale si è verificato un miglioramento delle performances dovuto a procedure volte allo sminuzzamento del rifiuto che rendono più facilmente disponibile la materia organica. Le prove di BMP, in questo caso, sono state condotte sia su substrati pretrattati che non trattati in bottiglie da volume attivo di 0,2 L e rateo S/I pari a 8 in termini di VS.

Nella *Figura 1.10* sono mostrate le produzioni di metano in termini di mLCH₄/gVS per un pretrattamento meccanico effettuato con lama rotante (T1). Si noti come la resa aumenti rispetto al caso base (T1_0) in cui esso non viene previsto. In particolare, nella *Figura 1.10* sono indicati gli andamenti della produzione in funzione del numero di giri al minuto (200 giri al minuto per il caso a, 600 per il _b, 900 per il _c e 1.200 per il _d). È stato quantificato un miglioramento massimo della resa, con riferimento a 600 rotazioni al minuto, del 20% rispetto al caso base T1_0 in cui sono prodotti 305 ± 36 mLCH₄/gVS. La produzione di metano non è quindi direttamente proporzionale alla velocità di rotazione delle lame, ma lo sminuzzamento del substrato implica un miglioramento della resa di processo.

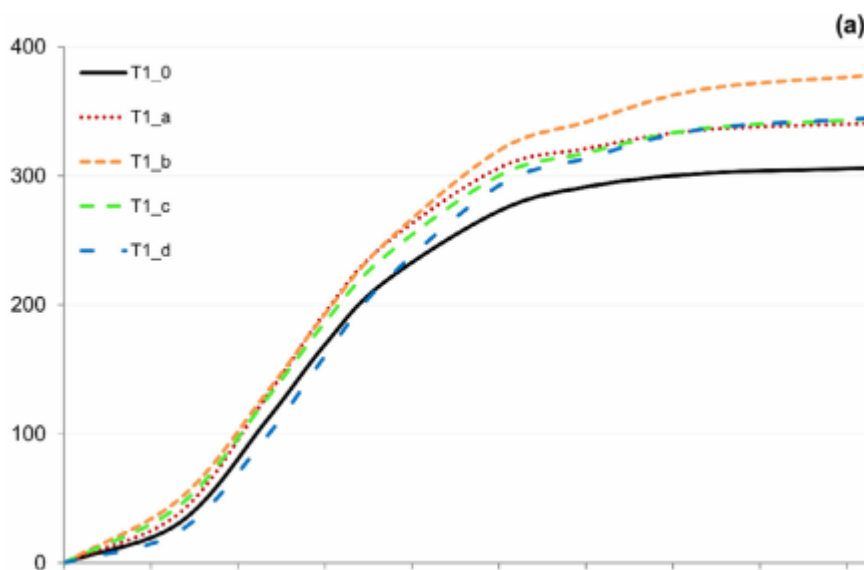


Figura 1.10– Produzione cumulativa di metano in mLCH₄/gVS per il pretrattamento meccanico T1 con crescenti velocità di rotazione, da (Tsapekos et al., 2018)

Un'ulteriore indagine (Rodriguez et al., 2017) conferma che la maggior parte delle tecniche di pretrattamento possono migliorare la produzione di biogas da erba fino al 60%. I pretrattamenti

meccanici portano infatti ad una riduzione della dimensione delle particelle della materia prima, aumentando la disponibilità del substrato nel caso di materiali lignocellulosici.

A conclusione di questa analisi della letteratura si riportano nella *Tabella 1.6* i confronti delle produzioni di metano rilevate su residui florovivaistici, quelle su erba e quelle di altre matrici normalmente utilizzate in digestione (residui colturali, fanghi di depurazione, FORSU, residui olivicoli, deiezioni animali e scarti organici agroindustriali), con riferimento a (Isabella Porqueddu, 2014) e (Insabato et al., 2014).

Tabella 1.6– Produzioni medie di metano da prove BMP per diversi substrati, tabella riassuntiva con valori ricavati dall’analisi letteraria già citata e da (Isabella Porqueddu, 2014) e (Insabato et al., 2014)

Substrato	Produzioni di metano – BMP (NLCH₄/kg_{sv})
Scarti floricoli	200-380
Residui colturali e erba	100-420
Letame bovino	140-200
Siero del latte	375-500
Liquame suino	220-390
Sansa di olive	80-205
Fanghi di depurazione	250-350
FORSU	400-700

L’interesse del confronto di cui sopra è duplice: da una parte è possibile valutare in termini comparativi le produzioni attese da questo substrato e, quindi, la sua idoneità in senso generale e teorico alla digestione anaerobica; dall’altra consente di avere a disposizione dei dati preliminari che possano indicare, con particolare riferimento a sottoprodotti e residui riscontrabili nella provincia di Pistoia, l’interesse a co-digerire questi scarti con altri sottoprodotti.

La co-digestione, i cui vantaggi in senso generale sono ampiamente noti, potrebbe inoltre risultare opportuna nel caso in cui la mono-digestione di scarti florovivaistici non risultasse percorribile per ragioni di sufficiente disponibilità della stessa biomassa, rispetto alle taglie minime di impianto necessarie.

A tal proposito, lo studio di (Doaguie et al., 2012) ha già verificato che integrare la materia organica floricola con substrati di supporto potrebbe migliorarne in generale le performances in termini di produzione giornaliera di biogas: nello specifico, limitatamente al rifiuto studiato (residuo di Rosa di Damasco), la produzione di biogas aumenta in maniera proporzionale alla frazione di arricchimento da letame bovino. Le *Figure 1.11 e 1.12* mostrano infatti come le rese varino in base al rapporto in massa tra il residuo di rosa e il letame (rispettivamente 80/20, 85/15, 90/10, 95/5). Nello specifico si riportano in *Tabella 1.7* le proprietà di entrambi i substrati.

Tabella 1.7– Proprietà del residuo di Rosa di Damasco e del letame, da (Doaguie et al., 2012)

	Residuo di Rosa di Damasco	Letame bovino
TS (%FM)	18,6	24,1
VS (%TS)	94,4	75,0

Per le analisi di laboratorio è stato utilizzato un reattore da 14,7 L in cui sono stati dosati 500 mL di acqua distillata, 50 g di inoculo e 450 g di miscela di substrato; le valutazioni sono state effettuate rispettivamente a 35 °C e 45°C per 30 giorni. La prova con rapporto pari a 80/20 risulta essere migliore dell'8,2% a 45°C e 13,5% a 35°C se confrontata con i dosaggi 95/5, raggiungendo una produzione massima pari rispettivamente a 0,427 m³/kgVS e a 0,369 m³/kgVS.

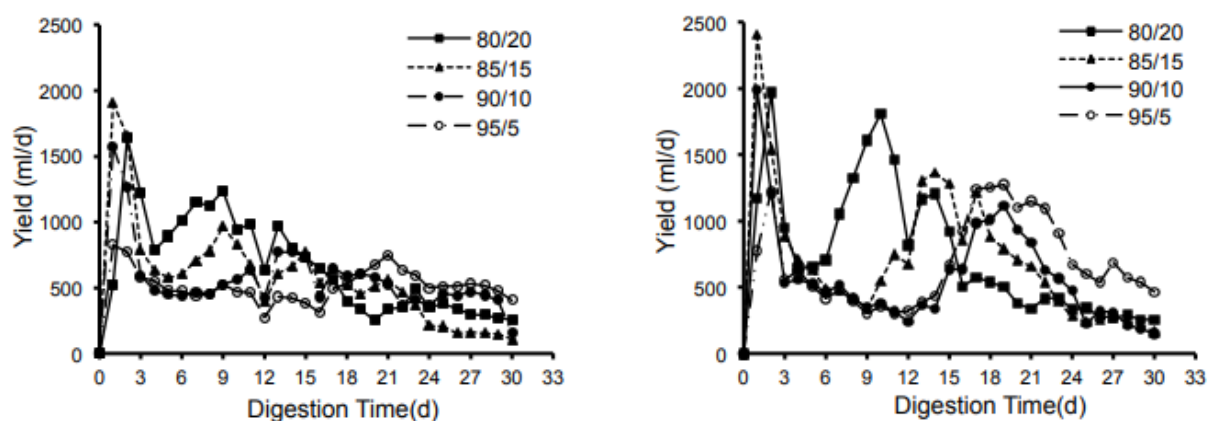


Figura 1.11– Produzione giornaliera di biogas rispettivamente a 35°C e 45°C con differenti rapporti tra residuo di Rosa di Damasco e letame bovino, da (Doaguie et al., 2012)

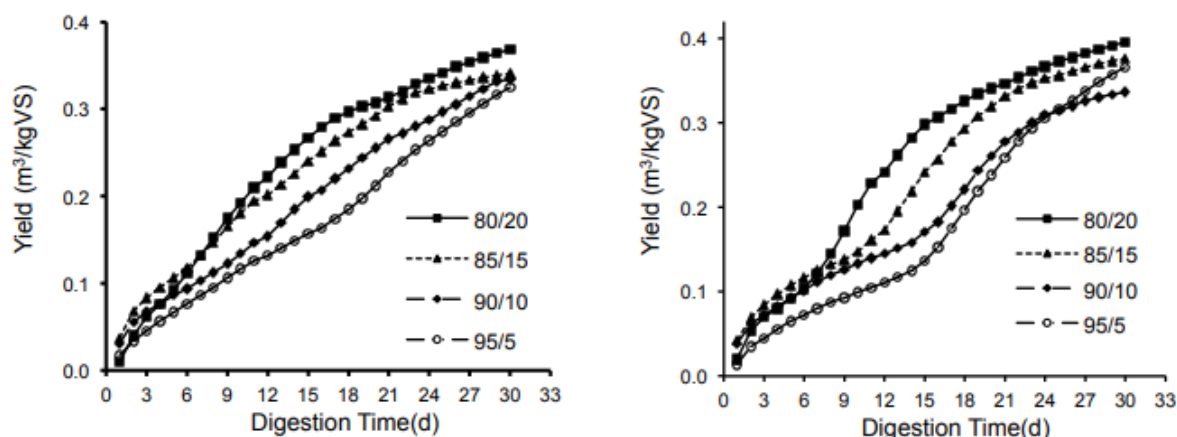


Figura 1.12– Produzione cumulativa di biogas rispettivamente a 35°C e 45°C con differenti rapporti tra residuo di Rosa di Damasco e letame bovino, da (Doaguie et al., 2012)

È stato inoltre valutato in letteratura un esempio di co-digestione tra gli scarti floricoli e quelli alimentari. In questo senso essa fornisce una migliore produzione di biogas rispetto al puro scarto floricolo: in particolare il massimo miglioramento si ottiene utilizzando il 30% in massa di scarti alimentari sulla miscela di substrato (Kulkarni & Ghanegaonkar, 2019). Gli autori, utilizzando quattro reattori da 3,5 L alimentati inizialmente da 100 g di scarti floricoli e alimentari (in frazioni crescenti di scarti alimentari dello 0%, 10%, 20% e 30%), hanno dimostrato che la produzione di biogas aumenta di circa il 23,3% crescendo da 99,5 NmLCH₄/gTS a 122,7 NmLCH₄/gTS.

In conclusione è possibile affermare che lo scarto floricolo risulta essere un substrato utilizzabile in digestione anaerobica; le massime produzioni di metano attese sono comprese tra i 200 e i 380 NmLCH₄/gVS, con rese maggiori in condizioni mesofile rispetto a quelle termofile. In particolare si deduce dall'analisi della letteratura che una suddivisione morfologica del fiore potrebbe rendere lo studio più dettagliato e che eventuali pretrattamenti meccanici di sminuzzamento potrebbero favorire l'interazione del substrato con la biomassa batterica. La co-digestione potrebbe risultare uno strumento tecnico per garantire quantità di substrato sufficienti e costanti nel tempo, oltre che migliorare le complessive rese di produzione.

1.4 Influenza dei pesticidi nel processo di digestione anaerobica

Con il termine “pesticidi”, a livello mondiale, la FAO (Organizzazione delle Nazioni Unite per l'Alimentazione e l'Agricoltura) in (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2014)

definisce “*qualsiasi sostanza, o miscela di sostanze di ingredienti chimici o biologici destinati a respingere, distruggere o controllare qualsiasi parassita, o a regolare la crescita delle piante.*”

Sono quindi in generale sostanze chimiche, o miscele di sostanze, usate in agricoltura per controllare le infestazioni di insetti, funghi, muffe o piante infestanti. Vengono indicati anche come fitofarmaci, agrofarmaci e antiparassitari.

Nel corso degli anni, è risultato evidente che molte di queste sostanze presentassero rischi per gli ecosistemi e la salute umana, dimostrandosi persistenti in ambiente. Ad oggi vi sono sostanze che sono dichiarate appartenenti alla categoria dei POP's (*Persistent Organic Pollutants*) dalla Convenzione di Stoccolma, risultando fissati limiti di qualità negli scarichi e nei corpi idrici.

Si tratta comunque di sostanze chimiche tuttora ampiamente e costantemente impiegate in agricoltura e nel florovivaismo, motivo per il quale è stato ritenuto utile approfondire con una indagine specifica di letteratura le informazioni disponibili riguardo alla possibile inibizione di tali prodotti nella digestione anaerobica.

L'argomento in generale risulta vastissimo, data la numerosità dei prodotti e le loro specificità di applicazione alle diverse colture. Si è quindi inizialmente effettuato uno studio di ampio spettro, per poi cercare eventuali correlazioni con quelli più impiegati nel comparto florovivaistico pistoiese, sulla base dei dati forniti dagli enti e dalle aziende locali (paragrafo 2.5).

A testimonianza di un comportamento variabile dei vari fitofarmaci in processi di digestione anaerobica, è particolarmente importante lo studio di (Elefsiniotis & Li, 2008) svolto in contemporanea su due principi attivi differenti: l'acido 2,4-diclorofenossiacetico(2,4-D) ($C_8H_6Cl_2O_3$) e l'Isoproturon, entrambi utilizzati in agricoltura come erbicidi selettivi. Generalmente il primo può essere degradato da processi di ossidazione catalitica, reazioni di tipo Fenton o mediante processi fisici a UV mentre il secondo può essere trattato mediante ossidazione chimica o fotochimica.

La ricerca citata è stata condotta in tre reattori batch da 3,5 L di volume attivo, a temperatura di 32 ± 2 °C con concentrazioni di 10 gVSS/L ottenute dalla miscelazione di fango primario e digestato in egual quantità e diluiti con acqua di rubinetto. In ogni reattore furono dosati, a inizio prova, Isoproturon in concentrazione fissa di 25 mg/L e differenti concentrazioni del 2,4-D, rispettivamente di 0 mg/L, 100 mg/L e 300 mg/L.

L'analisi dimostra che il 2,4-D non ha effetti sulla produzione di VFA in acidogenesi ma piuttosto ne rallenta la biodegradazione, facilitandone l'accumulo e mostrando un potenziale impatto inibitore del composto chimico nel processo di metanogenesi. Il periodo di accumulo e inibizione risulta essere direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale di erbicida.

Quando però l'attività metanogenica diventa prevalente, gli acidi grassi decrescono seguendo andamenti standard senza particolari disturbi (*Figura 1.13*) e favorendo la completa biodegradazione dell'erbicida entro 35-40 giorni (*Figura 1.14*).

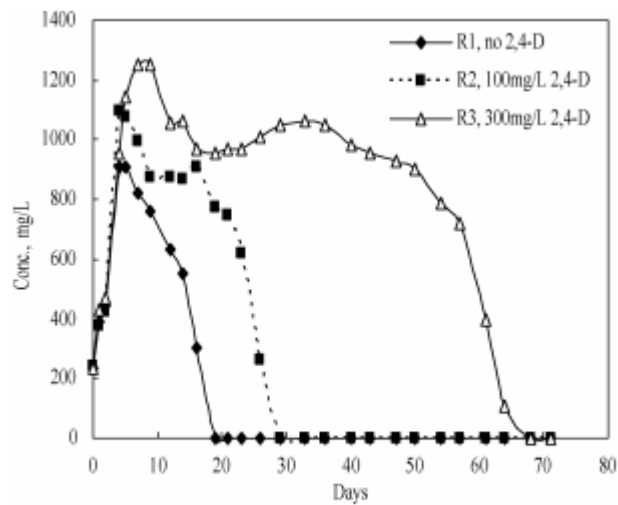


Figura 1.13 – Andamento della produzione e dell'utilizzo di VFA durante il processo di AD, da (Elefsiniotis & Li, 2008)

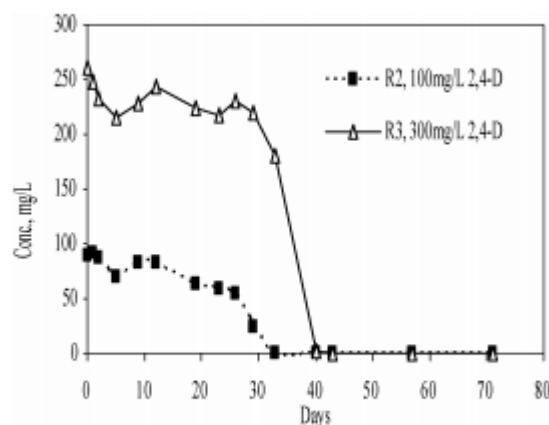


Figura 1.14 – Profili di degradazione del 2,4-D, da (Elefsiniotis & Li, 2008)

Nella *Figura 1.15* si può notare come, in assenza di erbicida, la produzione di biogas raggiunga un plateau entro i primi 20 giorni; la presenza dello stesso, invece, ne ritarda temporalmente le risposte senza però alterarne il quantitativo finale. I volumi di gas prodotti, infatti, non variano e ciò implica che la presenza e la degradazione del 2,4-D hanno effetti minimi sul processo complessivo.

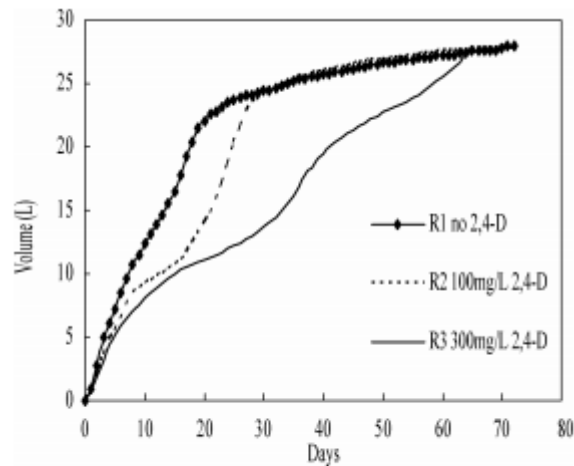


Figura 1.15 – Profili di produzione di biogas al variare della concentrazione del 2,4-D, da (Elefsiniotis & Li, 2008)

In definitiva quindi, la presenza del 2,4-D influenza il processo non tanto perché ne limita la produzione di biogas, ma poiché causa un ritardo nelle delicate fasi di metanogenesi; tale ritardo, dovuto ad accumuli di acidi grassi volatili, risulta essere proporzionale alla concentrazione iniziale di composto chimico. In ogni caso, la persistenza di tale principio attivo è limitata ai primi 30-40 giorni.

Per quanto riguarda l'Isoproturon, invece, la concentrazione iniziale pari a 25 mg/L, durante le prove condotte dal dottor Elefsiniotis e colleghi, si è mantenuta invariata. Questo fatto può essere però dovuto, come giustificato nell'articolo, ad un basso dosaggio iniziale che probabilmente non ha propriamente stimolato la comunità microbica a sviluppare enzimi specifici per la biodegradazione del singolo erbicida.

Una conferma sulla possibile interferenza dei pesticidi sul processo di metanogenesi acetoclastica è fornita da (García-Mancha et al., 2017). Si tratta di un'indagine che ha confrontato la rimozione di numerosi pesticidi da acque di scarico di un'azienda di fitofarmaci spagnola in condizioni sia mesofile che termofile in reattori EGSB (*Expanded Granular Sludge Bed*). Come riportato in tale articolo, la fase di metanogenesi acetoclastica risulta essere quella maggiormente inibita a causa della maggior

sensibilità dei batteri alle condizioni esterne ed in particolare alla presenza di agenti tossici che possono penetrare la membrana protettiva cellulare. La metanogenesi idrogenotrofa, invece, si è dimostrata essere più resistente.

Il processo di digestione anaerobica ha comunque permesso la rimozione efficace di quasi tutti i pesticidi presenti nelle acque di scarico analizzate. Non sono stati inoltre verificati significativi vantaggi nella degradazione in condizioni di termofilia poiché, nonostante le cinetiche generalmente migliorino, può verificarsi che la dechlorazione delle molecole incorra in difficoltà di adattamento da parte della popolazione batterica.

Un ulteriore rilevante ramo di ricerca si è concentrato negli anni su un erbicida che in passato fu dosato in grandi quantità in agricoltura chiamato Lindano (contenente al 99% γ -exa-clorocicloesano HCH). Nonostante le forti restrizioni sul suo utilizzo ratificate nella Convenzione di Stoccolma del 2009, il Lindano risulta essere ancora molto presente in alcuni terreni con effetti particolarmente tossici per l'uomo e l'ambiente a causa della sua scarsa solubilità e della sua tendenza a bio-accumularsi. Questo erbicida si è dimostrato interferire in maniera netta (*Figura 1.16 e 1.17*) con il processo di metanogenesi solo in concentrazioni superiori a 150 mg/L (Lian et al., 2018).

Gli effetti inibitori di questo principio attivo, quindi, si verificano solamente per dosaggi molto elevati e difficilmente verificabili in agricoltura. Infatti secondo il *Regolamento (UE) 2017/978 della Commissione*, le concentrazioni ammissibili dell'isomero γ dell'esaclorocicloesano in prodotti vegetali commestibili si aggira intorno a 0,01-0,02 ppm e inoltre la *Direttiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, Allegato I* ha fissato gli SQA (*Standard di Qualità Ambientali*) per le acque superficiali pari a 0,02 $\mu\text{g/L}$; per questo motivo la soglia di 150 mg/L di HCH in colture florovivaistiche risulta essere difficilmente verificabile.

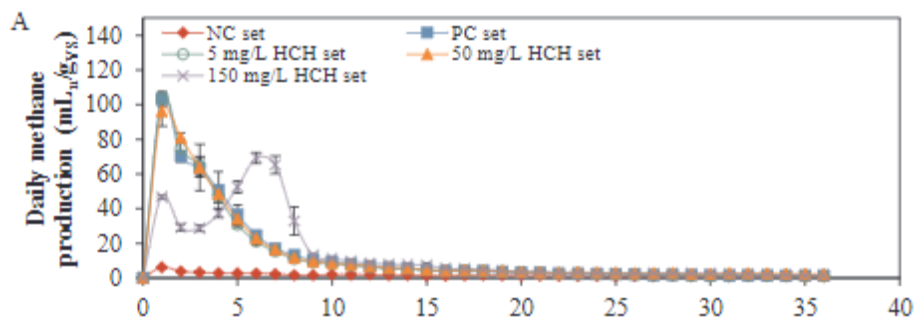


Figura 1.16 – Produzione giornaliera di metano in mL/gVS analizzata in test BMP con strumentazione AMPTS per concentrazioni di HCH di 0 mg/L (PC set), 5 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, da (Lian et al., 2018)

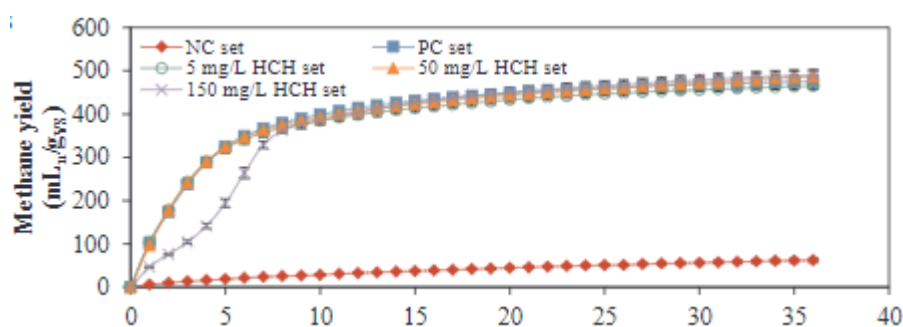


Figura 1.17 – Produzione cumulata di metano in mL/gVS analizzata in test BMP con strumentazione AMPTS per concentrazioni di HCH di 0 mg/L (PC set), 5 mg/L, 50 mg/L, 150 mg/L, da (Lian et al., 2018)

Come si può notare dalla *Figura 1.16*, concentrazioni di HCH di 5 mg/L e 50 mg/L non hanno avuto particolari effetti sulla produzione giornaliera di metano. È quindi possibile dedurre che una presenza di tale pesticida in alte concentrazioni si manifesti sotto forma di inibizioni temporanee nelle fasi iniziali di metanogenesi acetoclastica, causando un lag di risposta nella produzione di metano. Per quanto riguarda invece la produzione cumulata globale del metano, questa rimane invariata (*Figura 1.17*).

Tali effetti, spiega l'autore, sono riconducibili al fatto che i composti organici a scarsa solubilità possono accumularsi sulle membrane dei batteri, ledendole. La biomassa anaerobica, infatti, risulta essere molto più sensibile alla presenza di tali elementi tossici rispetto a quella aerobica.

Altri studi presenti in letteratura sono relativi ad uno specifico carbammato: l'etil-ditiocarbammato ((CH₃)₂CHOCSNHC₂H₅). Esso è usato in agricoltura come insetticida e indicato come particolarmente tossico per gli ecosistemi idrici.

Nell'articolo di (Chen et al., 2011), il composto è stato dosato in concentrazioni pari a 30 mg/L in condizioni anaerobiche riducenti, riscontrando una degradazione naturale a 30 °C quasi nulla in un periodo di 30 giorni; ciò ha dimostrato l'inefficacia dei processi abiotici naturali nell'abbattimento del composto. Come suggerito dallo stesso studio, lo sviluppo di condizioni anossiche mediante il dosaggio di nitrati e solfati ha favorito la degradazione del carbammato entro i primi 12 giorni con cinetiche di abbattimento approssimabili al primo ordine e rateo di biodegradazione compreso tra 7,24 e 4,60 mg/L/d.

In conclusione, quindi, è possibile affermare che, ai fini del progetto di tesi, la presenza di pesticidi nei campioni florovivaistici da analizzare potrebbe influire sulle prove di BMP, soprattutto se presenti in concentrazioni dell'ordine delle decine di mg/L. Essendo lo spettro di indagine molto ampio, le risposte potranno essere particolarmente varie a causa delle diverse composizioni chimiche dei composti, ma generalmente l'effetto più diffuso potrebbe essere un accumulo di VFA con conseguente ritardo nella produzione del biogas in uscita. La fase di metanogenesi acetoclastica potrebbe essere quella più soggetta a inibizione a causa della maggior sensibilità dei batteri ad agenti tossici rispetto alla popolazione idrogenotrofa.

Al fine di poter stimare con maggior precisione la possibile interferenza dei fitofarmaci con le analisi di laboratorio BMP, nel paragrafo 2.5 sono stati individuati i principi attivi di maggior rilevanza e i rispettivi dosaggi per il settore floricolo pistoiese, confrontandoli con la letteratura.

In generale non sono state comunque individuate sostanze comuni tra l'analisi di letteratura e le indagini svolte nel paragrafo 2.5: per tali composti è stato pressoché impossibile reperire informazioni di interazione con processi di digestione anaerobica. Per questo motivo, nel paragrafo 4.2, è stato ritenuto opportuno valutare sperimentalmente i potenziali impatti mediante prove di BMP di confronto tra campioni biologici e non biologici prelevati in loco.

1.5 Approcci di telerilevamento per la stima delle estensioni

Un aspetto fondamentale per raggiungere gli obiettivi del lavoro è quello di poter quantificare in maniera abbastanza precisa i quantitativi di residui attesi. Come dettagliato nel capitolo 2, la mancanza di informazioni e censimenti specifici di tali rifiuti, insieme alla presenza di dati poco aggiornati su estensione e tipologia di coltivazione, ha reso molto complessa questa parte della ricerca. Si sono quindi utilizzati diversi metodi ed approcci, tra cui si è ritenuto potesse essere di interesse anche l'utilizzo di metodi di telerilevamento per la stima delle estensioni delle aree dedicate alla floricoltura, dato di partenza per la stima delle quantità di residui prodotti.

Le tecniche di telerilevamento sono sempre più utilizzate nell'ambito agricolo, sia a bordo di mezzi aerei (droni, aerei e satelliti) sia per mezzi terrestri (trattori), poiché riescono a fornire grandi quantitativi di dati e informazioni a prezzi piuttosto contenuti.

Oltre che per i monitoraggi e per la valutazione degli stress colturali, il telerilevamento è stato implementato dagli istituti responsabili delle statistiche agricole poiché consente di evitare i tipici problemi di un'indagine statistica che possono essere raggruppati in tempestività, correttezza e affidabilità dei dati ed economicità dell'indagine.

Già nel 2009 fu sviluppato un programma dal MIPAAF dal nome Agrit, con lo scopo di valutare la stima delle statistiche agronomiche di superficie e produzione nazionali e regionali delle principali colture agrarie italiane.

L'Agrit fornisce una rilevazione campionaria che si basa su tecniche di campionamento spaziale in cui le stime sono effettuate su unità fisiche (porzioni di territorio: punti o, in passato, poligoni), piuttosto che su unità economico-gestionali (aziende agricole). La metodologia Agrit ha il pregio di combinare i dati provenienti dalla rilevazione diretta in campo, in accordo con lo specifico piano campionario adottato, con quelli ottenuti tramite immagini tele-derivate (satelliti o foto aeree). Infatti seppur in minor numero, le rilevazioni sul campo sono comunque necessarie per assicurare una completezza dei dati.

Estendendo le metodologie del programma Agrit, il progetto ECA2007 fu sviluppato sul settore orticolo e florovivaistico. Prendendo come riferimento un distretto campano ad elevata densità di

vivai, sia in serra che campo aperto, è stato possibile identificare e mappare la zona in un progetto tutt'ora unico nel suo genere.

Il supporto del telerilevamento alle statistiche agricole consente di superare i principali ostacoli derivanti dalle caratteristiche del paesaggio e dalla struttura delle aziende agricole del nostro Paese. Oltre a questo, la diffidenza degli imprenditori agricoli a fornire informazioni sulla propria azienda rende difficile realizzare statistiche coerenti con le esigenze di un paese moderno. Utilizzando il telerilevamento si superano queste problematiche; oltre a diminuire il numero di visite e a minimizzare i quesiti posti agli imprenditori agricoli, con l'ausilio di tali metodologie è possibile effettuare anche un controllo della qualità dei dati raccolti, che sarebbe inattuabile via questionario.

I maggiori limiti della metodologia di telerilevamento sono dovuti alla complessità dello studio e quindi alla necessità di elevate competenze nell'ambito della statistica e nell'utilizzo di software per l'interpretazione delle immagini.

Al fine di aumentare l'efficienza delle stime senza aumentare il numero di campioni e quindi i costi dell'indagine, sono stati sviluppati metodi di stratificazione che consistono nell'individuazione di layer con caratteristiche simili; anche il progetto Agrit utilizza una stratificazione a due fasi.

Proprio per i tanti pregi di questa metodologia, anche la stima delle estensioni di serre ha avuto nel corso degli anni un crescente interesse.

I metodi maggiormente utilizzati in letteratura per l'interpretazione delle immagini satellitari fanno riferimento a metodi di classificazione basati su pixel noti come *Pixel-Based* (PB) e su oggetti (*Object-Oriented*).

L'approccio PB utilizza l'analisi statistica per la classificazione dei pixel, generalmente tramite il metodo della massima verosimiglianza (MLC), che ha lo scopo di calcolare la probabilità di appartenenza di ogni singolo pixel ad una specifica classe.

La valutazione di immagini satellitari tramite approcci OBIA (*Object Based Image Analysis*), invece, si basa sulle caratteristiche spaziali, spettrali e temporali. Tale metodo si sviluppa in due fasi: la segmentazione e la classificazione. Nella prima fase l'immagine satellitare è divisa in porzioni/poligoni che raggruppano pixel vicini con caratteristiche simili (lucentezza, colore etc); tali

poligoni corrispondono idealmente a oggetti nel mondo reale. La successiva fase di classificazione ha lo scopo di riunire i poligoni simili tra loro sotto una stessa etichetta, secondo regole definite dall'operatore. Con questa procedura si supera uno dei problemi della metodologia PB, chiamato "effetto sale e pepe", che è dovuto alla presenza di pixel chiari in regioni scure ("sale") e viceversa di pixel scuri in regioni chiare ("pepe"); questo è dato dal fatto che vi è una maggiore corrispondenza alle regioni di oggetti reali e non ai singoli pixel.

L'utilizzo delle metodologie di telerilevamento per analisi "statistiche-censuarie", oltre che sulla stima delle estensioni, si è anche sviluppata nell'individuazione di specie vegetali. Seppur tale metodologia sia piuttosto approfondita, per il settore floristico tali informazioni sono ancora limitate. In particolare, lo studio per l'individuazione delle colture sotto serra rappresenta un nuovo campo di interesse con ancora tanti problemi da risolvere al fine di raggiungere una adeguata accuratezza nei risultati.

Si riportano nei paragrafi successivi gli elementi desunti dall'analisi della letteratura, al fine di valutare le possibilità e limiti di questi approcci per il caso in esame.

1.5.1 Esperimento campionario areale - ECA2007

In passato sono state svolte rare indagini sul florovivaismo, la cui più recente risale al 2007; inoltre spesso i dati nazionali e locali si trovano espressi in termini di macro-classi aggregate difficilmente interpretabili.

La mancanza di dati disponibili riguardo le attuali estensioni del comparto floricolo pistoiese ha portato a ricercare in letteratura metodologie e approcci per la stima dello stesso.

Come precedentemente illustrato nel paragrafo 1.1, l'indagine nazionale IFV2007 fu integrata con un'indagine di telerilevamento dal nome "Esperimento Campionario Areale" (ECA2007) che aveva lo scopo di verificare l'accuratezza dell'indagine IFV2007.

Vista l'impossibilità di generalizzare lo studio areale su tutto il territorio nazionale a causa delle piccole e disperse superfici dedicate a questo settore, non fu possibile estendere le tecniche già sviluppate dal Ministero nel progetto Agrit.

Fu comunque eseguito l'esperimento ECA2007 su una superficie ad alta densità florovivaistica in Campania, che aveva l'obiettivo di:

- ottenere una misura del grado di completezza della lista delle aziende agricole utilizzata nell'IFV2007
- effettuare una valutazione della rispondenza degli esiti dell'indagine IFV dichiarati dai relatori
- effettuare una valutazione della qualità dell'intervista, sia in termini di correttezza di comportamento dei rilevatori che di impegno degli agricoltori nel fornire risposte corrette.

A tal fine, lo studio ECA2007 venne considerato come quello affidabile tra i due, essendo basato su un campionamento areale a due stadi con validazione dei campioni tramite questionario e rilevazione in loco. Con questo metodo, si superarono infatti le problematiche di creazione di una lista completa, evitando gli errori sia di obsolescenza, poiché si basa su immagini satellitari recenti, sia di sovracopertura che di sotto-copertura.

Il maggiore limite fu individuato nell'impossibilità di conoscere il numero di aziende corrispondenti ai punti campionari, in assenza di previa rilevazione in campo. Nella *Tabella 1.8* vengono mostrati i risultati comparati tra i due metodi, dai quali è possibile notare una certa discrepanza.

Tabella 1.8– Confronto tra le stime ECA e IFV, da (MIPAAF, 2007)

	ECA2007	IFV2007	Differenza in %
N° aziende Floricole	1.949	1.281	52,15 %
Estensione aziende Floricole	765 ha	782 ha	2,2 %
Estensione Fiori da recidere	587 ha	682,7 ha	14 %
N° aziende Florovivaismo (tot)	2.232	1.689	32 %
Estensione Florovivaismo (tot)	980,8 ha	1.016 ha	3,5 %
N° pezzi fiori d recidere (x1000)	595,4	658,3	9,56 %

Questo risultato indica come l'indagine sul florovivaismo (IFV2007) risenta di un errore dovuto principalmente alla difficoltà di creare una lista delle aziende completa di partenza - poiché ricavata dall'unione di più elenchi di aziende, non sempre aggiornati – e a possibili errori dei rilevatori.

Al fine del nostro studio, la metodologia ECA2007 avrebbe potuto risolvere i problemi di valutazione dell'estensione che saranno esposti nel paragrafo 2.3, ma per problemi di tempistiche e strumentazione, non è stato possibile sviluppare tale approccio per la provincia di Pistoia.

1.5.2 Individuazione delle estensioni in serra e in pieno campo

Un successivo step è stato quello di ricerca di informazioni relativi ad altri approcci da letteratura; noto che la produzione di fiori recisi si estende sia in serra che in pieno campo, di seguito sono state esaminate le ricerche nei due ambiti.

In passato sono state condotte numerose indagini per riuscire a mappare le serre, al fine di valutarne l'estensione o le variazioni temporali di copertura del suolo.

Esistono studi principalmente basati su due tipologie di immagini: le prime caratterizzate da media risoluzione (Landsat) che hanno come caratteristiche le maggiori dimensioni dei pixel e un'elevata distanza di campionamento dal suolo (GSD); le seconde da immagini di satelliti ad alta risoluzione (VHR) come Ikonos, Quickbird e i più recenti GeoEye-1 e WorldView-2.

La ricerca ha dimostrato come le immagini satellitari ad alta risoluzione potessero essere degne sostitute delle costose immagini aeree (Wang et al., 2004).

I metodi più classici e maggiormente applicati allo studio di immagini ad alta risoluzione sono già citati PB.

Essendo le immagini ad alta risoluzione, la dimensione dei pixel è molto ridotta e il risultato è una maggiore variabilità spettrale; il processo di classificazione risulta quindi essere complesso. (Agüera et al., 2006).

Lo studio (Agüera & Liu, 2009) è focalizzato sul rilevamento automatico dei confini delle serre utilizzando i risultati della classificazione da immagini multispettrali ad altissima risoluzione di rosso, verde, blu e vicino infrarosso (RGBNIR) dei satelliti QuickBird e Ikonos. L'approccio comprende più stadi: durante la prima fase è stata eseguita una classificazione delle immagini mediante MLC supervisionata e una Estrazione e Classificazione degli Oggetti Omogenei (ECHO); nella seconda fase, le serre rilevate dai risultati della classificazione sono state vettorializzate automaticamente per generare poligoni con bordi irregolari, infine convertiti in linee rette.

Grazie alla calibrazione e alla pseudo-calibrazione dell'algoritmo l'accuratezza della delimitazione delle serre è stata pari al 66,7% per QuickBird e al 49% per l'immagine Ikonos.

Nel 2017, lo studio (Lanorte et al., 2017) ha raggiunto una precisione complessiva del 94,54% nell'identificazione di plastiche (tra cui serre), utilizzando immagini Landsat-8 OLI e classificatore SVM. I risultati della classificazione sono stati successivamente utilizzati per quantificare spazialmente la quantità di rifiuti plastici agricoli nella zona di interesse.

Come già anticipato, oltre ai metodi PB più classici, sono stati sviluppati anche metodi di classificazione OBIA.

Una panoramica dell'approccio OBIA ha confermato come queste nuove soluzioni possano contribuire ad un'analisi automatica più performante se si utilizzano informazioni spettrali e spaziali in maniera sinergica (Blaschke, 2010).

Per immagini ad alta risoluzione è difficile classificare in modo accurato i pixel poiché molto piccoli. Nei metodi di classificazione Object-Based, i pixel sono raggruppati (fase di segmentazione) in oggetti omogenei in base a informazioni spaziali e spettrali e successivamente classificati. Nello studio (Whiteside et al., 2011) si conclude che i metodi OBIA mostrano una maggiore accuratezza nella classificazione degli oggetti per estrarre informazioni di copertura del suolo rispetto ai PB.

L'approccio OBIA si è dimostrato essere efficiente anche lavorando su immagini satellitari a media risoluzione (come Landsat 8 OLI) raggiungendo un'accuratezza totale maggiore dell'85% nell'individuazione delle serre (Wu et al., 2016).

Di recente è stata utilizzata, per la prima volta, la tecnologia del *deep learning* per la mappatura di serre agricole (J. Zhao, 2019). Questa nuova tecnologia può ottenere migliori prestazioni rispetto all'apprendimento automatico OBIA, soprattutto quando esistono problemi di classificazione delle immagini. In futuro, il *deep learning* sarà implementato per le ricerche di telerilevamento.

Gli studi sopra elencati forniscono gli strumenti per l'individuazione delle serre tramite i metodi OBIA e PB con l'utilizzo di immagini satellitari di differenti risoluzioni. Ai fini della valutazione dell'estensione del comparto floricolo, tali approcci limitano la ricerca poiché forniscono una stima

generale del numero e dell'estensione delle serre senza la possibilità di distinguere quelle di interesse allo studio.

A tal proposito, (Aguilar et al., 2015) hanno utilizzato immagini ad alta risoluzione per identificare le colture agricole sotto serra.

Gli autori hanno dimostrato una precisione complessiva di circa l'80% nell'identificazione delle colture coltivate in serra, che dipende in modo significativo dalla gestione della copertura plastica durante il periodo vegetativo. Infatti, molte serre vengono imbiancate per attenuare i raggi del sole, rendendo impossibile una corretta identificazione, se non tramite l'ausilio di immagini temporali.

Rimane inoltre in sospeso il fatto che gli autori abbiano deciso di prendere in considerazione 694 singole serre tramite una digitalizzazione manuale sull'immagine ad alta risoluzione WorldView-2 e di pre-classificare tutti i segmenti come serre, senza occuparsi della pre-classificazione di serra/non serra.

Queste ultime limitazioni sono state superate nel 2018, portando ad una classificazione degli ortaggi di serre spagnole con una precisione sotto al 75%. Anche in questo studio, uno dei maggiori problemi è dovuto alla vernice bianca utilizzata come coprente in estate, motivo per il quale le rilevazioni nei mesi invernali hanno fornito risultati migliori (Nemmaoui et al., 2018).

Nota la difficoltà e la scarsa accuratezza nel valutare le colture sotto serra, tale strumento di identificazione non può essere utilizzato per il progetto di tesi. La zona di interesse è particolarmente vocata, oltre che alla floricoltura, al vivaismo e alle colture orticole; usufruendo tutte di coperture plastiche ed essendo simili tra loro, sarebbe quindi difficile applicare quanto descritto sopra.

Per quanto riguarda la rilevazione di colture in campo aperto, in un recente articolo (Marinelli et al., 2019) illustrano tutte le possibili applicazioni di metodi di telerilevamento utilizzati in letteratura.

L'India è uno dei pochi Paesi che si serve di osservazioni tele-rilevate per generare regolari aggiornamenti dei database nazionali; grazie al programma CHAMAN sono state utilizzati dati geospaziali per stimare l'area e la produzione di sette tipologie di piante orticole con risultati positivi (Deb et al., 2018).

Per quanto concerne i fiori invece, un'interessante ricerca sull'individuazione delle specie e stima delle coperture è stata affrontata mediante l'utilizzo di dati iperspettrali misurati sul campo. Tale studio si dimostra un'applicazione promettente nel monitoraggio di alcune piante erbacee durante la fioritura, ma l'identificazione delle specie risulta attualmente limitata all'osservazione in campo (Gai et al., 2011).

Altre ricerche sono state fatte con lo scopo di mappare campi di fiori eterogenei per individuare le ottimali postazioni di collocazione degli alveari. In questo caso dalle immagini multispettrali si è ricavata una risoluzione accettabile (67%), che potrà essere migliorata in futuro con ulteriori studi (Makori et al., 2020).

In conclusione, la stima delle estensioni delle serre tramite approcci di telerilevamento, sebbene abbia sufficienti precisioni, presenta alcune problematiche dovute soprattutto all'impossibilità di identificare esclusivamente le colture floricole. Un'ulteriore difficoltà è dovuta all'individuazione delle superfici dedicate alla floricoltura in campo aperto, poiché non sono presenti in letteratura approcci che descrivono tale tipologia di indagine.

Per questi motivi, nel paragrafo 2.3 la stima delle estensioni delle aziende floristiche pistoiesi è stata quantificata mediante l'utilizzo sia di informazioni GIS ricavate dal sito dalla regione Toscana che di dati forniti da enti locali; il risultato ottenuto è stato poi applicato per la determinazione della produzione di scarto verde nel paragrafo 2.4.

2 INDAGINI TERRITORIALI

In questo capitolo sono descritte le diverse attività, sia di raccolta dati che di indagine sperimentale, funzionali a ricavare dati attendibili e utili allo studio, in particolare:

- tipologia, composizione e stagionalità dei fiori nella Provincia di Pistoia;
- estensione delle aree coltivate a fiori
- quantità di rifiuti prodotti

L'ultimo aspetto trattato nel capitolo riguarda l'analisi di tipologia e quantità di pesticidi utilizzati nella coltivazione dei fiori.

2.1 Tipologia di fiore con relativi periodi di produzione

2.1.1 Tendenze

Il mercato dei fiori recisi trova la sua massima espressione in Olanda, dove una delle maggiori cooperative di distribuzione di fiori recisi e piante, la Royal Flora Holland, ben rappresenta i trend di commercializzazione Europei.

Questa cooperativa, che è presente anche in altri paesi europei, con due punti logistici in Spagna e Italia, ha ben 6 succursali in Olanda, tra cui il mercato di Aalsmeer, che ha sede nell'edificio più grande del mondo adibito al commercio dei fiori.

Secondo stime recenti, i fiori maggiormente venduti in Europa sono: rose, tulipani, crisantemi e gigli, come si può notare dalla *Figura 2.1* (Ismea).

Top ten dei fiori recisi venduti da Royal Flora Holland			
	Fatturato 2016*	Diff. '16/'15	Pezzi**
Rosa	746	1,5%	3.377
Crisantemo spray	307	2,3%	1.242
Tulipano	282	-4,4%	2.038
Lilium	161	1,3%	313
Gerbera	142	2,9%	1.027
Lysianthus	69	32,7%	160
Crisantemo fiore doppio	63	0,0%	152
Fresia	53	1,9%	297
Cymbidium	51	-12,1%	24
Ortensia	51	13,3%	41

*in milioni di € ** in milioni di pezzi

Figura 2.1 – I 10 fiori più venduti in Europa 2016, da Elaborazione di Ismea su dati Royal Flora Holland

Il trend Europeo si rispecchia anche in Italia, dove i fiori maggiormente venduti sono rose, crisantemi e gigli (*Figura 2.2*).

Fiori e fronde		Piante verdi		Piante fiorite	
	2010		2010		2010
Rose	42,2	Piante grasse	13,1	Ciclamini	22,3
Crisantemi	34,6	Piante aromatiche	10,3	Gerani	19,7
Bouquet di fiori vari	24,9	Comp. piante verdi	4,8	Crisantemi	18,7
Lilium\gigli	16,6	Bromeliacee (vriesee, tillandsie, guzmanie)	4,3	Stelle di Natale	17
Orchidee	14,8	Ficus	4,1	Primule	13,9
Garofani	13,7	Edera in vaso	3,2	Begonie	13,3
Gerbere	11,7	Kentie	3,1	Surfinie	9,7
Bouquet con fronde	10,5	Felce	2,6	phalenopsis	9,6
Tulipani	10,3	Dieffenbachia	2,4	annuali-stagion.	9,5
Calle	9,4	Piante da aiuola	2,2	Viole\violette	8,6
Anthurium	8,4	Marantha crocata	2,2	Roselline in vaso	7,8
Fresie	7,2	Conifere in vaso	2,2	Azalee (v. medio-piccolo)	7,1
Mimosa (da sola o in bouquet)	6,4	Croton	1,8	Erica	5,1

*Quota % calcolata come rapporto tra il numero di dichiarazioni di acquisto di ciascuna tipologia di fiore o pianta ed il numero complessivo di acquirenti per ciascun settore.

Figura 2.2 – I fiori più venduti in Italia nel 2010 in %, da Panel Ismea-Nielsen CRA

2.1.2 Indagini locali (Provincia di Pistoia)

È stato effettuato un lavoro preliminare di indagine sulle tipologie di fiori coltivati nei vari periodi dell'anno nella area di studio, anche ai fini della scelta dei campioni da sottoporre a prove di laboratorio di cui al paragrafo 2.1.4.

Inoltre, la conoscenza della quantità e stagionalità delle produzioni è fondamentale per riuscire a ipotizzare la quantità di scarto verde e le relative oscillazioni nei diversi periodi dell'anno.

Dalle indagini sul florovivaismo del 2003 (Tabella 2.1) e del 2005 (Figura 2.3) sono state stimate le tipologie di fiore maggiormente prodotte in Toscana e nella provincia di interesse.

Tabella 2.1 – Percentuali di produzione dei principali fiori da recidere coltivati nelle province toscane 2003, da Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale

SPECIE DI FIORI	PROVINCE			Totale
	Lucca	Pistoia	Altre province	
Gerbere	24,9	74,0	1,1	100,0
Garofani	20,5	78,7	0,8	100,0
Lilium	91,9	7,6	0,5	100,0
Rose	88,3	11,6	0,1	100,0

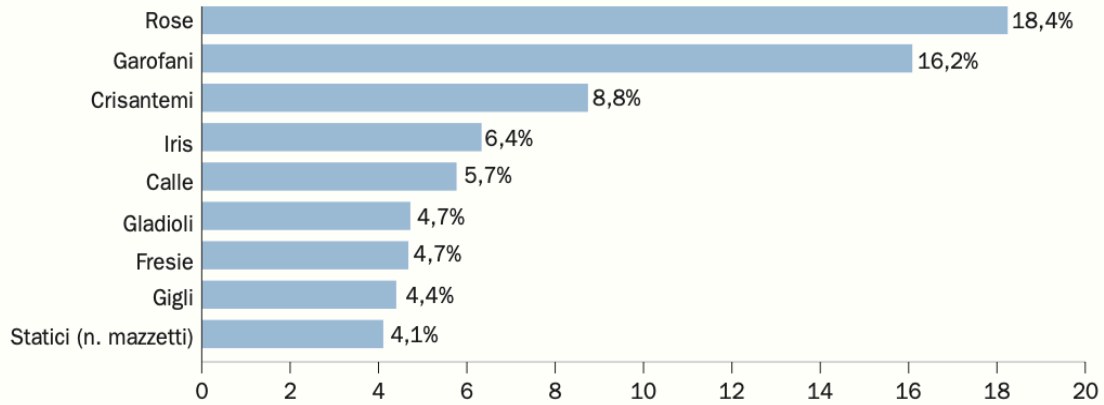


Figura 2.3 – Produzioni delle principali coltivazioni di fiori in Toscana 2005, da Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale

Data la mancanza di informazioni aggiornate, è stata effettuata una raccolta di dati a livello locale per stabilire le tipologie di fiori coltivate nella provincia di Pistoia e le rispettive stagionalità di produzione.

Per prima cosa sono stati intervistati di persona quattro rivenditori al dettaglio di fiori recisi, scelti in base all'ampia gamma di coltivazioni disponibili alla vendita, nella zona grossetana, chiedendo quali fossero le tipologie di fiori recisi maggiormente vendute e la provenienza degli stessi.

Tali negozianti non sono stati in grado di fornire indicazioni precise, se non che la maggior parte dei fiori trattati fossero di provenienza estera o del Sud Italia e che i pochi fiori venduti nei loro negozi provenienti dalla zona di interesse erano:

- In primavera: *Ranunculus*, *Freesi*, *Calle*
- In estate: *Limonium sinuatum*, *Agapanthus*
- In autunno: le *Strelitziaceae*, *Lilium* e *Crisantemi*
- In inverno: *Crisantemi*
- Tutto l'anno: *Gerbere*

Successivamente, sono stati contattati vari enti locali, tra cui Flora Toscana che ha fornito un elenco delle varietà di fiori e fronde recise maggiormente coltivati nella zona di Pescia:

- Statice (*Limonium Sinuatum*)
- Limonium ibridi (*Limonium hybr.* come *Limonium Michigan*)
- Crisantemo (*Chrysanthemum Indicum*)
- *Ilex Verticillata*
- Calla (*Zantedeschia Aethiopica*)
- Ruscus (*Danae Racemosa*)

2.1.3 Morfologia dei fiori recisi

I fiori recisi possono essere suddivisi in 3 sezioni: peduncolo/stelo, foglie e fiori. Lo stelo rappresenta il collegamento tra le radici e il fiore e nel caso di fiori recisi consente alla pianta di sopravvivere, assorbendo acqua. Le foglie hanno la funzione di accumulare l'energia tramite fotosintesi durante il processo di crescita. Il fiore invece è l'organo di riproduzione nelle piante Angiosperme. La sua struttura generale è formata da 4 parti (*Figura 2.4*):

- Calice: composto da un insieme di sepali, ossia foglioline verdi fotosintetizzanti che si trovano alla base del fiore;
- Corolla: composta dall'insieme dei petali, cioè foglie modificate non fotosintetizzanti;
- Gineceo (pistillo): rappresenta la parte femminile del fiore che si divide a sua volta in ovario, stilo e stigma;
- Androceo: formato dall'antera e il filamento, rappresenta l'apparato maschile dei fiori.

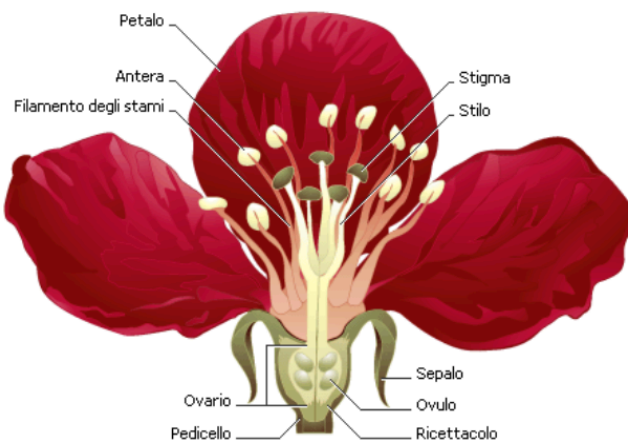


Figura 2.4 – Morfologia del fiore, da <https://www.rivistadiagraria.org/articoli/anno-2013/dal-fiore-al-seme/>

Di seguito saranno forniti dettagli sui fiori recisi oggetto di studio. La scelta è stata dettata dalla disponibilità dei fiori sul mercato e dalle specie maggiormente coltivate nella provincia di Pistoia.

2.1.4 Scelta e caratteristiche dei fiori impiegati nella sperimentazione

Sulla base delle informazioni fornite da Flora Toscana e dell'opportunità di studiare anche altri fiori molto comuni e facilmente reperibili, quali le gerbere, si è definito il set dei fiori da utilizzare per le indagini sperimentali, riportato in *Tabella 2.2*. Si tratta di 10 campioni di 7 specie, di cui si riporta nel seguito la descrizione.

Tabella 2.2 – Specie di fiori su cui sono state effettuate prove di laboratorio

Nome comune	Nome scientifico	Periodo vendita
Stative	<i>Limonium michigan</i>	Estate – Autunno
Crisantemo Giallo Pompon	<i>Chrysanthemum Pompon</i>	Autunno
Crisantemo Viola, Giallo, Bianco	<i>Chrysanthemum indicum</i>	Autunno
Stative	<i>Limonium sinuatum</i>	Tutto l'anno
Calla	<i>Zantedeschia Elliottiana e Aethiopica</i>	tardo Inverno – inizio Estate
Rosa di Natale	<i>Elleboro Winterbells</i>	Inverno
Gerbera	<i>Gerbera jamesonii</i>	Tutto l'anno
Giglio	<i>Lilium</i>	Primavera - Estate

2.1.5 Caratteristiche dei fiori in analisi

Di seguito si riportano le generali caratteristiche dei fiori presi in esame.

2.1.5.1 *Stative*

Nome scientifico: *Limonium*

Famiglia: *Plumbaginaceae*

Nome comune: statice



Figura 2.5 – Stative, da

(<http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/leggenda-storia-e-curiosita/item/108-statici-limonium-sinuatum.html>)

La statice è una pianta piuttosto rustica che si adatta bene a qualsiasi tipo di terreno e richiede una temperatura minima di 15°C.

Comprende numerose specie (circa 40) che si dividono in 3 macro gruppi:

- piante annuali che generalmente fioriscono nei mesi estivi;
- piante perenni a fioritura stagionale;
- piante perenni a fioritura libera.

In quest'ultimo caso la fioritura dipende esclusivamente da temperatura e condizioni di luce appropriate.

2.1.5.2 *Crisantemo*

Nome scientifico: *Chrysanthemum*

Famiglia: *Asteraceae*

Nome comune: crisantemo



Figura 2.6 – Crisantemo hyb., da

(https://www.giardinaggio.it/giardino/perenni/perenni_singole/crisantemi/crisantemi.asp)

La specie del crisantemo, originario dell'Asia orientale, comprende piante perenni o autunnali con numerosi ibridi e varietà coltivate.

È una specie brevidiurna che alle latitudini italiane fiorisce in autunno.

Esistono però ad oggi, anche nella provincia di Pistoia, delle colture ibride programmate (crisantemina programmata) che riescono a fiorire in qualunque stagione dell'anno grazie ad illuminazioni artificiali. La programmazione consiste nello scegliere la successione e la durata degli interventi sul fotoperiodo a seconda della stagione e della varietà, in modo da ottenere la fioritura in data voluta.

Nei cataloghi commerciali di vendita i crisantemi vengono suddivisi in diverse tipologie, tra cui: Decorativo fiore grande, Decorativo fiore medio, Pompon, Spider, Santini.

2.1.5.3 Calla

Nome scientifico: *Zantedeschia*

Famiglia: *Araceae*

Nome comune: calla



Figura 2.7– Calla, da

(<http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/linguaggio-e-significato-dei-fiori-e-delle-piante/item/264-calla-bellezza-candore-purezza-raffinatezza.html>)

La calla, originaria del Sud Africa, è una pianta perenne sempreverde che fiorisce soprattutto nel periodo tardo invernale fino alla tarda primavera, avendo un intervallo di temperatura ideale che va dai 12 ai 28°C.

In floricoltura le calle sono suddivise in due gruppi:

- Calle bianche (*Zantedeschia Aethiopica*)
- Calle colorate di cui esistono molte varietà, tra cui la *Zantedeschia Elliottiana*

2.1.5.4 *Elleboro*

Nome scientifico: *Elleboro Winterbells*

Famiglia: *Ranunculaceae*

Nome comune: rosa di Natale



Figura 2.8– Elleboro, da

(<http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/linguaggio-e-significato-dei-fiori-e-delle-piante/item/252-elleboro-liberazione-dall-angoscia.html>)

La rosa di Natale è una pianta erbacea perenne, originaria delle zone Mediterranee.

Rustica e cespitosa, è molto resistente alle basse temperature (fino -20°C) e grazie a questo il suo periodo di fioritura va dall'inizio dell'inverno all'inizio della primavera.

2.1.5.5 Gerbera

Nome scientifico: *Gerbera Jamesonii*

Famiglia: *Asteraceae*

Nome comune: gerbera



Figura 2.9 – Gerbera, da

(<https://www.portalebenessere.com/gerbera-curare-coltivare-le-gerbere-vaso-giardino/4550/>)

La gerbera è un fiore comune che negli ultimi anni ha aumentato la sua popolarità diventando uno dei 5 fiori più coltivati al mondo. I produttori più importanti sono l'Olanda, l'Italia, la Germania e la Francia.

Il fiore è utilizzato soprattutto come fiore reciso, ma può essere anche coltivato in vaso e in giardino.

La gerbera preferisce temperature miti, con valori ideali nel periodo invernale che vanno dai 15 ai 20°C. Essendo una specie neutrodiurna, non è influenzata dalla lunghezza dei giorni, per cui riesce a fiorire per tutto l'anno. È una specie erbacea a lenta crescita che viene coltivata prevalentemente in serra con cicli annuali o biennali.

Le gerbere destinate alla vendita principalmente come fiori recisi sono di 3 tipi:

- a fiore semplice, con un solo cerchio di ligule (petali lunghi e appuntiti);
- a fiore semidoppio, dove le ligule formano due piani sovrapposti di cui quello interno è una sorta di collarino di circa 30-40 ligule corte;
- a fiore doppio, con ligule lunghe esterne, come nel fiore semplice e alcune centinaia di ligule corte al centro.

2.1.5.6 Giglio

Nome scientifico: *Lilium*

Famiglia: *Liliaceae*

Nome comune: giglio



Figura 2.10 – Giglio, da

(<http://www.heliconiaevents.it/home-1/il-significato-dei-fiori/leggenda-storia-e-curiosita/item/135-lilium-giglio.html>)

Originario dell'Europa, dell'Asia e Nord America, il giglio è una specie diffusa in tutto il mondo che conta circa 80 tipologie di fiori con numerosi ibridi e cultivar. I gigli sono coltivati come piante ornamentali da giardino o per fiore reciso.

È una pianta perenne la cui fioritura avviene tra maggio e giugno.

2.2 Rifiuti del settore floricolo pistoiese

Definite le tipologie di fiori coltivati nel territorio, in questo paragrafo sarà approfondita la valutazione quantitativa e qualitativa dello scarto floricolo prodotti nella provincia di Pistoia tramite indagini sperimentali in loco, dopo una parte introduttiva sulla normativa di riferimento. Tali indagini sono propedeutiche al corretto dimensionamento e stima del metano prodotto (paragrafo 4.4).

2.2.1 Normativa di riferimento

La normativa in ambito dei rifiuti nel corso dell'ultimo anno ha subito alcune importanti novità per effetto del recepimento della direttiva UE 2018/851 avvenuto con il d.lgs. n. 116/2020 pubblicato nella gazzetta ufficiale dell'11 settembre 2020.

Seppur con la nuova normativa sia stato modificato l'elenco dei rifiuti speciali assimilabili a quelli urbani, i rifiuti derivanti da attività agricole restano classificati come rifiuti speciali. Essi si dividono in pericolosi e non pericolosi.

In generale, i rifiuti dalla floricoltura possono essere di entrambe le tipologie: *i pericolosi* derivanti, ad esempio, dagli oli esausti dei macchinari o da fitofarmaci non più utilizzabili, mentre i *non pericolosi* possono derivare da plastiche di teli per la pacciamatura o tubazioni, dagli imballaggi e dal rifiuto verde di scarto.

Il rifiuto verde floricolo, di interesse al progetto, è rappresentato dagli scarti organici delle coltivazioni, creati in fase di confezionamento del prodotto finale o durante la manutenzione ordinaria delle piante.

Con la nuova legge europea viene modificato l'art. 185 del testo unico ambientale (Esclusioni dall'ambito di applicazione), in particolare la lettera f del comma 1 è sostituita dalla seguente:

« f) le materie fecali, se non contemplate dal comma 2, lettera b) , del presente articolo, la paglia e altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso quali, a titolo esemplificativo e non esaustivo, gli sfalci e le potature effettuati nell'ambito delle buone pratiche colturali, nonché gli sfalci e le potature derivanti dalla manutenzione del verde pubblico dei comuni, utilizzati in agricoltura, nella silvicoltura o per la produzione di energia da tale biomassa, anche al di fuori del luogo di produzione ovvero con cessione a terzi, mediante processi o metodi che non danneggiano l'ambiente né mettono in pericolo la salute umana».

In altre parole, secondo tale modifica, gli sfalci e le potature, di interesse nel nostro progetto, non sottostanno più alla normativa sui rifiuti, ma a quella relativa ai sottoprodotti.

La nuova direttiva riscrive anche la nozione di sottoprodotto inserendo misure appropriate per il loro riconoscimento; infatti si definisce tale qualsiasi sostanza od oggetto che soddisfa tutte le condizioni di cui all'articolo 184-bis, comma 1:

a) la sostanza o l'oggetto è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;

b) è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;

c) la sostanza o l'oggetto può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;

d) l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o la salute umana.

E rispetta i criteri stabiliti in base all'articolo 184-bis, comma 2.

Sulla base delle condizioni previste al comma 1, possono essere adottate misure per stabilire criteri qualitativi o quantitativi da soddisfare affinché specifiche tipologie di sostanze o oggetti siano considerati sottoprodotti e non rifiuti garantendo un elevato livello di protezione dell'ambiente e della salute umana favorendo, altresì, l'utilizzazione attenta e razionale delle risorse naturali dando priorità alle pratiche replicabili di simbiosi industriale. All'adozione di tali criteri si provvede con uno o più decreti del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, ai sensi dell'articolo 17, comma 3, della legge 23 agosto 1988, n. 400, in conformità a quanto previsto dalla disciplina comunitaria.

Attualmente, il residuo organico, dalle interviste fatte ai floricoltori, viene lavorato con la terra, o lasciato degradare in cumuli appositamente creati.

I residui organici potrebbero essere sfruttati in maniera più controllata ed efficace in un impianto di compostaggio o in un impianto per la produzione di energia come quelli di conversione termica o biologica; quest'ultimo è il caso della digestione anaerobica.

A favore dell'impiego di impianti di digestione anaerobica aziendali o interaziendali, l'articolo 22 del DM 5046 del 25/02/2016 decreta che qualora essi siano alimentati con paglia, sfalci e potature (lettera a – *Figura 2.11*) produrrebbero un digestato destinato ad utilizzazione agronomica.

Articolo 22
(Produzione del digestato)

1. Ai fini di cui al presente decreto, il digestato destinato ad utilizzazione agronomica è prodotto da impianti aziendali o interaziendali alimentati esclusivamente con i seguenti materiali e sostanze, da soli o in miscela tra loro:

- a) paglia, sfalci e potature, nonché altro materiale agricolo o forestale naturale non pericoloso di cui all'articolo 185, comma 1, lettera f), del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152;
- b) materiale agricolo derivante da colture agrarie. Fatti salvi gli impianti da realizzarsi ai sensi dell'articolo 2 del decreto-legge 10 gennaio 2006, n. 2, convertito, con modificazioni, dalla legge 11 marzo 2006, n. 81, per gli impianti autorizzati successivamente all'entrata in vigore del presente decreto, tale materiale non potrà superare il 30 per cento in termini di peso complessivo;
- c) effluenti di allevamento, come definiti all'articolo 3, comma 1, lettera c) del presente decreto;
- d) le acque reflue, come definite all'articolo 3, comma 1, lettera f) del presente decreto;
- e) residui dell'attività agroalimentare di cui all'articolo 3, comma 1 lettera i) del presente decreto, a condizione che non contengano sostanze pericolose conformemente al regolamento (CE) n. 1907/2006;
- f) acque di vegetazione dei frantoi oleari e sanse umide anche denocciolate di cui alla legge 11 novembre 1996, n. 574;
- g) i sottoprodotti di origine animale, utilizzati in conformità con quanto previsto nel regolamento (CE) 1069/2009 e nel regolamento di implementazione (UE) 142/2011, nonché delle disposizioni approvate nell'accordo tra Governo, Regioni e Province autonome;
- h) materiale agricolo e forestale non destinato al consumo alimentare di cui alla tabella 1B del decreto del Ministro dello sviluppo economico 6 luglio 2012.

Figura 2.11 – Art. 22 DM5046

Un'ulteriore spinta all'impiego di tali impianti potrebbe arrivare con lo strumento per la ripresa europea post Covid-19 (*NextGenerationEU*), che promuoverà le opportunità di riduzione delle emissioni rinforzando la politica agricola comune, attraverso strumenti e fondi per sostenere i progetti per la produzione di biogas dai rifiuti agricoli.

Inoltre, il decreto FER1 ha introdotto nel 2019 un nuovo meccanismo di incentivazione per la realizzazione di nuovi impianti di produzione di energie rinnovabile che dovrebbe estendersi anche alla produzione di elettricità da biogas con il FER2, ancora in attesa di approvazione.

Riassumendo quanto detto finora, lo scarto verde delle aziende produttrici di fiore viene classificato come sottoprodotto in base alla normativa vigente. Esso può essere utilizzato nella digestione anaerobica per produrre energia e un digestato impiegabile in agricoltura. Nel prossimo futuro, l'Europa conta di finanziare progetti per la produzione di biogas, sfruttando i quantitativi di scarto verde agricolo attraverso lo strumento di ripresa europeo *NextGenerationEU* e grazie agli incentivi verdi da FER2; per questo motivo il progetto di studio può rappresentare un punto di svolta per il settore floricolo italiano.

2.2.2 Indagine preliminare su aziende campione

Il flusso di rifiuti verdi prodotti dalla floricoltura è un dato che non è mai stato valutato nelle statistiche locali e nazionali. Viste le difficoltà riscontrate nella nostra ricerca, è stato deciso di affrontare tale problema in modo sperimentale, visitando due aziende produttrici di fiori del pesciatino.

A causa dei limiti imposti dalla pandemia Covid-19, non è stato possibile raggiungere la provincia di interesse per effettuare più visite nel corso dell'anno, ma è stato valutato solo il quantitativo di rifiuti prodotti dalla coltivazione di calle (calla lily) nel mese di febbraio.

Per le calle, a differenza della maggior parte degli altri fiori recisi, il rifiuto non si crea durante la raccolta ed il confezionamento, ma solo nelle operazioni di manutenzione ordinaria che vengono effettuate al fine di mantenere le piante ordinate e in produzione. Tali manutenzioni consistono nella potatura delle foglie/gambi che avviene per tutto il periodo di raccolta da febbraio a metà giugno. Ad oggi tale rifiuto viene lasciato degradare a terra come si nota dalla *Figura 2.12*. Grazie alla visita in loco è stato possibile stimare uno scarto medio mensile al metro quadro dovuto a tali operazioni.



Figura 2.12 – Manutenzione ordinaria delle calle

Oltre alla produzione di rifiuto, dovuto all'ordinaria manutenzione delle calle, un ulteriore quantitativo di scarto è prodotto alla fine della raccolta; infatti le piante vengono generalmente tagliate

completamente fino al basamento al fine di far riposare i bulbi. Tale stima però è stata impossibile da effettuare a causa del periodo non idoneo a questa procedura.

Di seguito sono illustrati le metodologie e i risultati ottenuti dalla visita alle aziende. Per entrambe è stato valutato il quantitativo di scarto, pesando il rifiuto prodotto dalla manutenzione ordinaria (di un mese) di un quantitativo noto di calle (*Figura 2.13*). Noto tale dato è stato stimato il quantitativo di scarto mensile prodotto al m².



Figura 2.13 – Pesatura e tipologia di rifiuto dalla manutenzione delle calle

Azienda 1

Estensione serra per la produzione calle = 2.500 m²

Produzione calle = 40.000 steli su 2.000 piante originarie (piante di 4 anni)

Scarto da 1 pianta in 1 mese = 2,76 kg

Scarti prodotti = $4,24 \frac{kg}{m^2 serra \cdot mese}$

Azienda 2

Estensione serra per la produzione calle = 850 m²

Produzione calle = 25.000 steli su 1.760 piante originarie (piante di 1 anno)

Scarto da 4 piante in 1 mese = 3,65 kg

$$\text{Scarti prodotti} = 1,9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{serra} \cdot \text{mese}}$$

La sostanziale differenza di rifiuto misurato è dovuta al fatto che le piante hanno un'età differente; infatti va considerato che le calle, non essendo piante annuali, si riproducono tramite la formazione di bulbi figli che incrementano di anno in anno la produzione e quindi la quantità di rifiuto.

È stato inoltre possibile stimare la densità dello scarto fresco di tali fiori recisi.

Noto il volume di una scatola di cartone e pesato lo scarto che la riempiva, previa tara, è stata stimata una densità media di circa 70 kg/m³ (*Figura 2.14*).



Figura 2.14 – Stima della densità dello scarto di calle

In *Tabella 2.3* sono riassunti i risultati di scarto e densità raccolti.

Tabella 2.3 – Risultati di scarto e densità dalla manutenzione delle calle

	Scarto (kgscarto/m ² serra/mese)	Densità (kg/m ³)
Azienda 1	4,24	64,6
Azienda 2	1,89	79,5

2.2.3 Cernita manuale

La quartatura è uno dei metodi che consente di effettuare l'analisi merceologica del rifiuto. Vista la piccola quantità di rifiuti prodotta dalle singole aziende, non è stato possibile eseguire una quartatura secondo gli standard previsti.

È stata perciò eseguita una cernita manuale sul campione preso in esame pari a 3,65 kg.

Suddividendo manualmente il campione in foglie e steli e successivamente pesando le due tipologie di scarto, è stata stimata la percentuale di foglie e gambi presenti (*Figura 2.15*).



Figura 2.15 – Cernita manuale sullo scarto della manutenzione delle calle

Naturalmente la manutenzione ordinaria non comporta lo scarto di fiori. I produttori hanno però affermato che circa il 3% dei fiori viene scartato durante la raccolta a causa di malformazioni, rotture etc. Pesato il singolo fiore di calla, pari a 0,02 kg, è stato possibile stimare il quantitativo di scarto di fiori in *Tabella 2.4*, considerando 4 mesi di raccolta.

Tabella 2.4 – Risultati della cernita manuale

	Percentuale	Scarto (kg)
Gambi	47%	1,7
Foglie	53%	1,95

I risultati indicano che nel caso delle calle, la maggiore quantità di rifiuto è legata allo scarto delle foglie, seguito dai gambi; i fiori rappresentano una piccola percentuale trascurabile.

2.2.4 Conclusioni

Il metodo campionario applicato ha consentito di stimare il quantitativo di scarto verde prodotto dalle due aziende floricole e di concludere che:

- a) la produzione riferita alla superficie è molto variabile in ragione dell'età della pianta
- b) il rifiuto prodotto è costituito da gambi e foglie, in parti quasi uguali.

Procedere con questo tipo di indagine, in modo da raggiungere un campione statisticamente significativo di dati, avrebbe richiesto, oltre che molto tempo, anche il supporto di aziende floricole locali. Ciò non è risultato possibile e per questo motivo, come nel seguito precisato, la stima finale del quantitativo di rifiuto prodotto nella provincia di Pistoia verrà effettuata a partire dai dati del progetto ligure Sumflower illustrato nel paragrafo 2.4.1.

2.3 Valutazione dell'estensione delle attività floricole

In questo paragrafo sono state valutate le estensioni del comparto floricolo nella provincia di Pistoia attraverso varie metodologie ed approcci. La ricerca di dati e informazioni utili ha evidenziato criticità che saranno di seguito riportate.

2.3.1 Criticità nella ricerca dei dati

I dati del settore floricolo e vivaistico vengono molto spesso aggregati sotto la voce “settore florovivaistico”. La mancanza di una univocità nelle denominazioni utilizzate ha reso necessario un approfondimento sulle varie tipologie di classificazioni maggiormente diffuse riprese da (Agricoltura Veneto, 2007).

Le tipologie di prodotti o di coltivazione sono infatti spesso denominate in maniera diversa dai vari enti.

Poiché il florovivaismo comprende prodotti molto differenti tra loro, è difficile fornire una definizione univoca; sotto la stessa denominazione possono essere compresi insieme di prodotti differenti.

La caratteristica comune a tutti i prodotti florovivaistici è la loro “non commestibilità”, infatti a livello internazionale il florovivaismo è spesso denominato “orticoltura non alimentare”.

Lo schema sotto riportato (*Figura 2.16*) si basa su una classificazione relativa alla destinazione finale dei prodotti. Sotto la voce floricoltura sono compresi non solo fiori, tra cui i recisi, ma anche le fronde, poiché hanno una comune destinazione di vendita.

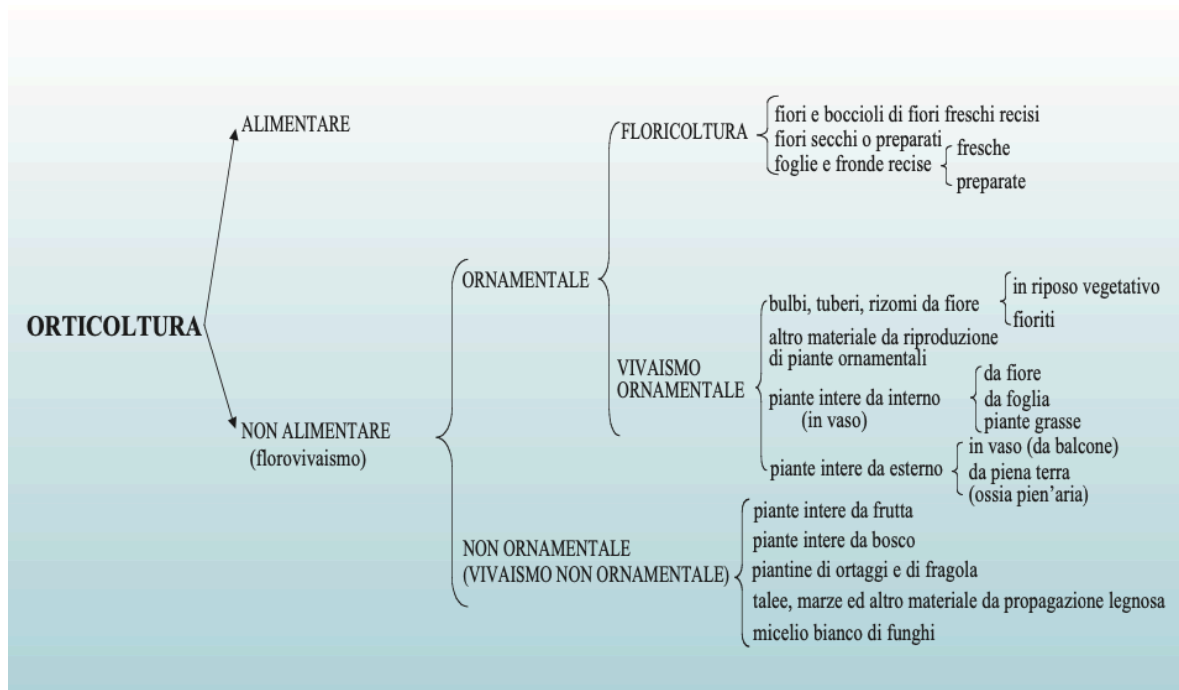


Figura 2.16 – Classificazione su destinazione finale dei prodotti, da (Agricoltura Veneto, 2007)

Un'ulteriore schematizzazione è fornita da INEA (*Istituto Nazionale di Economia Agraria*) nell'Annuario (INEA, 2001) per la presentazione dei dati di importazione ed esportazione del settore florovivaistico.

Pur non essendo molto diverso dal precedente, risulta marcata la differenziazione tra floricoltura e vivaismo. Tale differenza divide nettamente ciò che viene classificato come fiore reciso e fogliame

da tutto il resto che è invece rappresentato dalla voce vivaismo, a sua volta diviso tra floricolo e non floricolo (Figura 2.17).

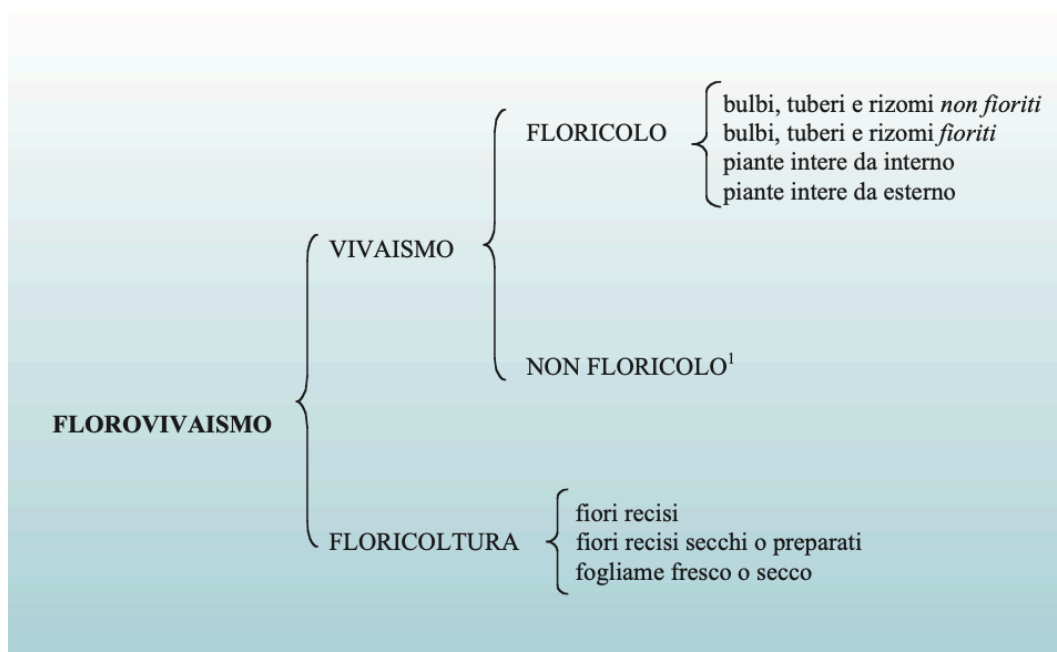


Figura 2.17 – Classificazione utilizzata nell’annuario INEA per presentare i dati delle importazioni ed esportazioni florovivaistiche, da (Agricoltura Veneto, 2007).

1. Talee, marze e barbatelle di viti, barbatelle di ananasso, micelio, piantine di ortaggi e di fragole, piante da piena aria da frutta e da bosco.

Un’altra classificazione di uso frequente comprende nella voce “floricoltura” anche le piante in vaso da interno, che in altri schemi invece appartengono al vivaismo ornamentale (Figura 2.18).

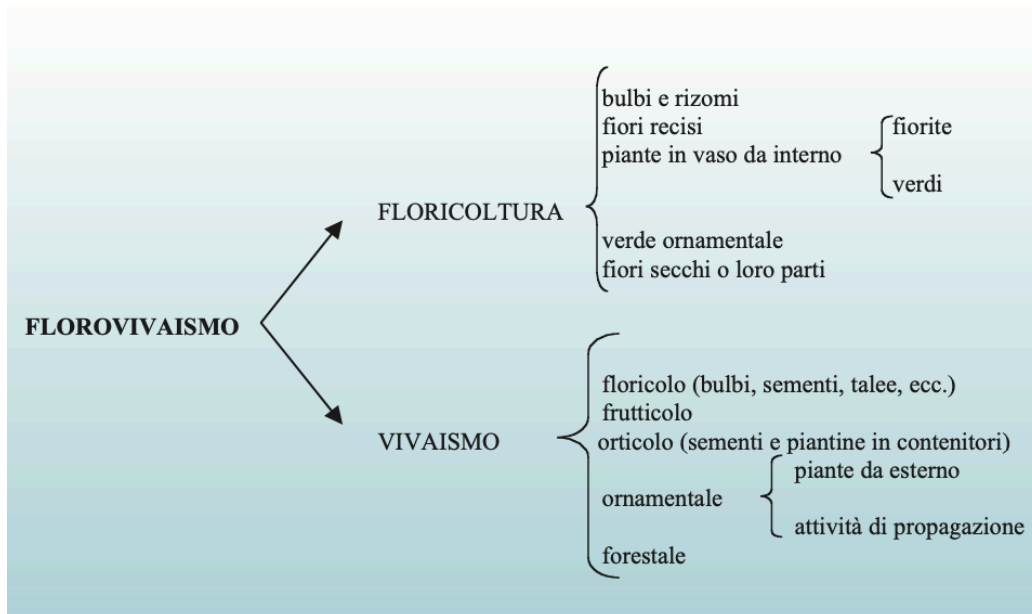


Figura 2.18 – Classificazione di uso frequente, da (Agricoltura Veneto, 2007)

In Italia l'ISTAT riprende tale classificazione con la sola differenza che considera nel comparto della floricoltura tutti le tipologie di piante in vaso.

Di seguito le definizioni fornite per le due componenti:

- comparto floricolo: *“tutte le coltivazioni sia in piena aria che protette, di piante da fiore, da foglia e da fronda da recidere, di bulbi e tuberi da fiore, nonché di piante ornamentali non legnose da interni o destinate alla formazione di aiuole, bordure, tappeti erbosi”*.
- comparto vivaistico: *“superfici investite a piantine legnose (agrarie e forestali commerciali), in piena aria, destinate ad essere trapiantate. Sono compresi i vivai di alberi da frutto e piante ornamentali, le viti madri di portinnesto e le barbatelle”*.

Un'ulteriore classificazione adottata nell'annuario dell'Associazione Internazionale dei Produttori Orticoli (AIPH) e Union Fleurs è invece così composta:

- 1. - PIANTE VIVE E PRODOTTI ORNAMENTALI²**
- 2. - Bulbi, Tuberi, Radici tuberose, Corni, ecc., da fiore in riposo vegetativo**
- 3. - Fiori freschi recisi:**
 - 3.0.1.- Fiori freschi recisi: periodo 1.6/31.10
 - 3.0.2.- Fiori freschi recisi: periodo 1.11/31.5
 - 3.1. - Garofani**
 - 3.1.1.- Garofani periodo 1.6/31.10
 - 3.1.2.- Garofani: periodo 1.11/31.5
 - 3.2. - Rose**
 - 3.2.1.- Rose periodo 1.6/31.10
 - 3.2.2.- Rose periodo 1.11/31.5
 - 3.3. - Orchidee**
 - 3.4. - Crisantemi**
 - 3.5. - Gladioli**
 - 3.6. - Altri fiori freschi recisi**
- 4. - Fiori recisi trattati**
- 5. - Fogliame fresco o trattato:**
 - 5.1. - Muschi e Licheni**
 - 5.2. - Fogliame fresco**
 - 5.3. - Alberi di Natale e rami di conifere**
 - 5.4. - Fogliame trattato**
- 6. Piante vive:³**
 - 6.1. - Piante da vivaio**
 - 6.1.1. - Piante da frutto
 - 6.1.2. - Piante da bosco
 - 6.1.3. - Rosai
 - 6.1.4. - Piante da vivaio ornamentali (escluso i rosai)
 - 6.1.5. - Altre piante da vivaio
 - 6.2. - Piante perenni**
 - 6.3. - Altre piante vive ornamentali**
 - 6.3.1. - Barbatelle (talee e altro materiale radicato) e giovani piantine
 - 6.3.2. - Azalee
 - 6.3.3. - Piante in vaso fiorite (escluse le Azalee)
 - 6.3.4. - Piante in vaso da foglia
 - 6.3.5. - Altre piante vive non classificate

2) Esclusi i semi.

3) Escluse le piante perenni ed i rododendri.

Figura 2.19 – Classificazione adottata nell'annuario dell'Associazione internazionale dei produttori orticoli (AIPH) e Union Fleurs, da (Agricoltura Veneto, 2007)

Questa classificazione (*Figura 2.19*) fornisce un quadro sintetico di come viene suddiviso a livello internazionale il mercato florovivaistico.

La ricerca è stata quindi condizionata, innanzitutto dalle problematiche relative alla chiarezza nella classificazione del settore, oltre che da problemi di aggregazione. Spesso infatti i dati sono raggruppati in macro-classi come “florovivaismo” o “vivaismo ornamentale”, dalle quali risulta poi impossibile ricavare informazioni più dettagliate.

Il comparto florovivaistico è fortemente caratterizzato da limiti nella disponibilità dei dati. Tale aspetto è stato rilevato anche dai referenti del settore contattati, che hanno dichiarato come la mancanza di statistiche aggiornate, dovuta a tagli su progetti nazionali (come ad esempio PAC 00085 PRODUZIONI FLORO VIVAISTICHE) e finanziamenti per la raccolta di informazioni, determini un limite per lo sviluppo del settore.

Gli ultimi dati ufficiali a livello nazionale sono del 2007 con il progetto “*Miglioramento delle statistiche congiunturali delle colture floricole ed orticole*” già citato nel paragrafo 1.1.

2.3.2 Approcci GIS per la determinazione dell'estensione floricola nella provincia di Pistoia

A causa delle problematiche sopra elencate, la valutazione dell'attuale estensione del comparto floricolo nella provincia di Pistoia è risultata di non facile esecuzione.

Al fine di ricavare un'estensione veritiera, seppur approssimata, è stato deciso di effettuare sia indagini sul territorio, con l'aiuto di enti locali, sia studi da pacchetti geo-informati.

Come primo approccio sono state utilizzate le conoscenze GIS per rintracciare i parametri di interesse da dati geo-referenziati.

Sono stati quindi eseguite due tipologie di studi:

1. indagine sui dati di stima delle superfici e produzioni delle coltivazioni agrarie, floricole e delle piante intere da vaso dall'omonima ricerca statistica (IST 02049) inserita nel programma statistico nazionale (PSN 2017-2019) e tutt'ora attiva;
2. esplorazione dei dati di uso del suolo della regione Toscana dal quale sono state ricavate il numero di serre stabili nella zona di interesse.

I dati ricavati dal primo studio si basano su mappe geo-referenziate recenti (2019) recuperate con l'aiuto di Artea, ente gestore dello studio IST 020409 nella regione Toscana.

Da questi dati, scaricabili dal portale OpenToscana, è stato possibile individuare varie tipologie di vivai con differenti nomenclature (forestali, speciali, ornamentali, altri). Contattati i titolari dello studio, essi ci hanno confermato l'impossibilità di risalire alla destinazione specifica floricola.

È stato deciso di selezionare tra le tipologie di vivai disponibili la sola riferita al vivaismo ornamentale poiché dalla nomenclatura (paragrafo 2.3.1 - *Figura 2.16*), essa comprende anche il settore floricolo.

Si è così giunti alla seguente stima: la provincia di Pistoia comprende 3.620 ha di vivai, di cui 956,5 ha di vivai ornamentali.

Nella *Figura 2.20* sono stati evidenziati in giallo i vivai ornamentali, con un dettaglio nei comuni a maggiore densità di questa tipologia di attività.

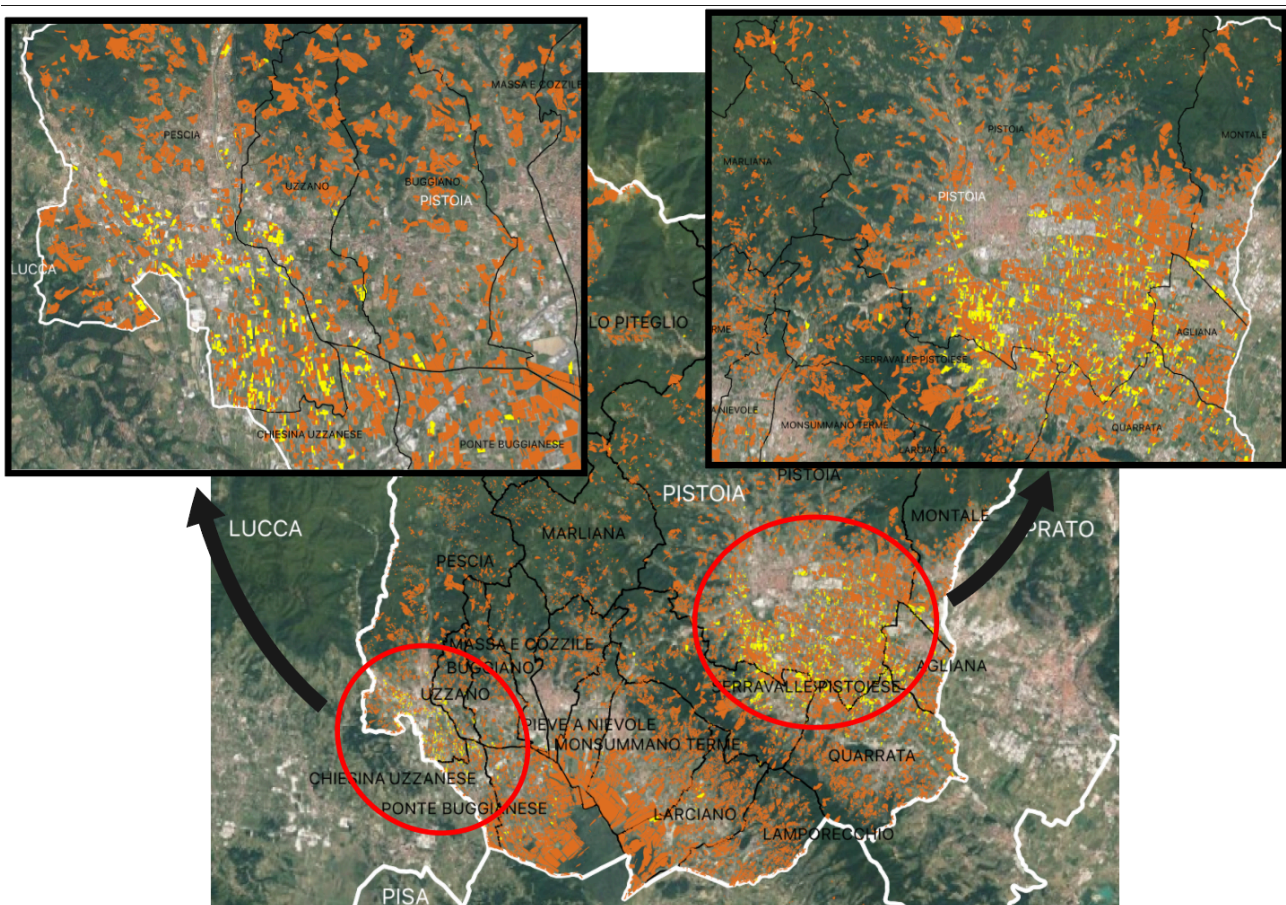


Figura 2.20 – Aziende vivaistiche ornamentali nella provincia di Pistoia, da elaborazioni GIS

Il secondo studio GIS ci ha permesso di valutare l'estensione delle serre stabili nella provincia. Dai dati di uso del suolo 2016, forniti dal portale della regione Toscana, è stato possibile individuare le serre stabili censite come si mostra in *Figura 2.21*.

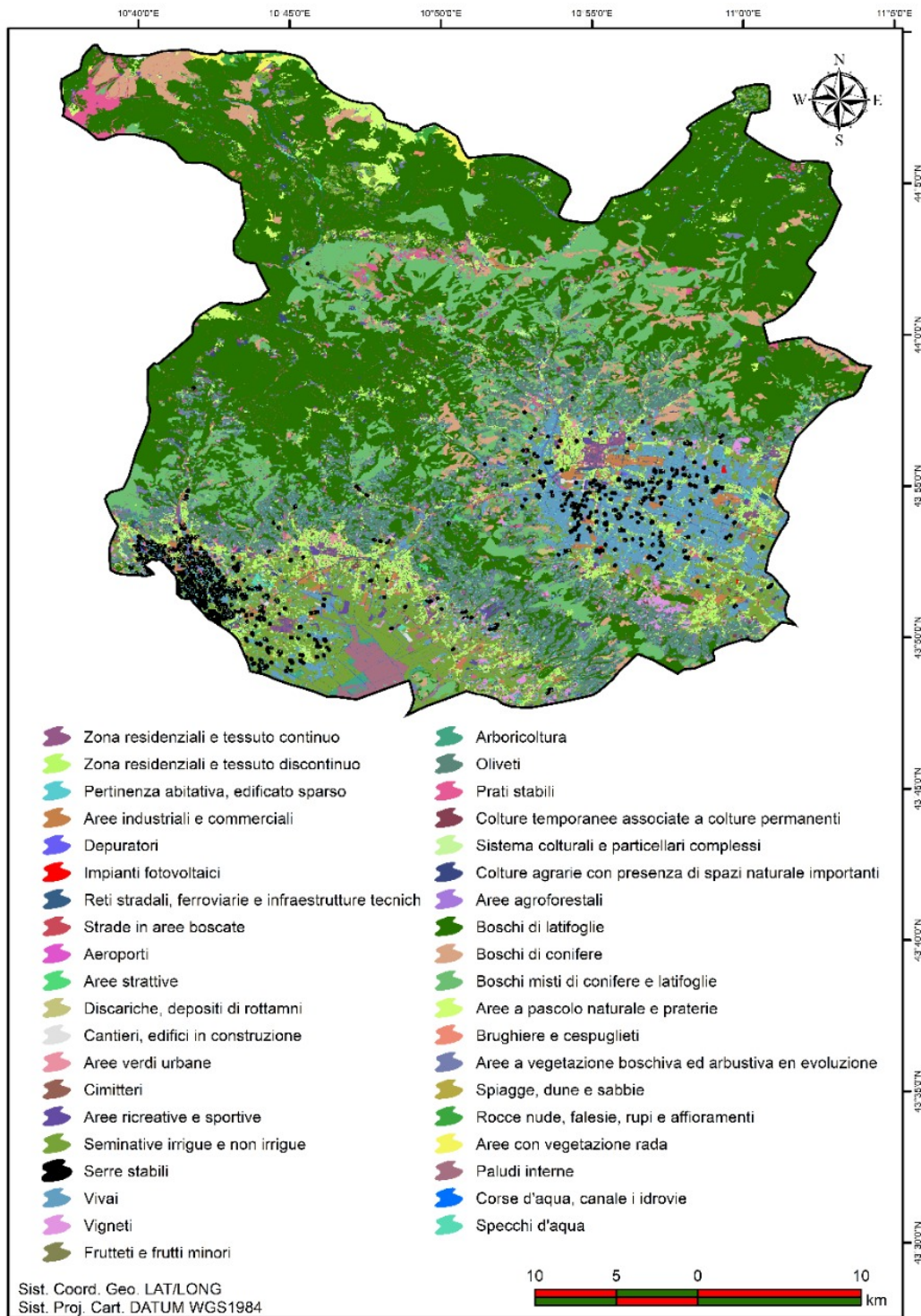


Figura 2.21 – Uso del suolo nella provincia di Pistoia, da elaborazione GIS del prof. Raphael del Federal Institute of Education, Science and Technology of Brasilia

Selezionando le sole serre, si nota come queste siano presenti in maggiore frequenza proprio nei comuni (Pistoia, Pescia e Chiesina Uzzanese) in cui la floricoltura è storicamente più marcata (Figura 2.22).

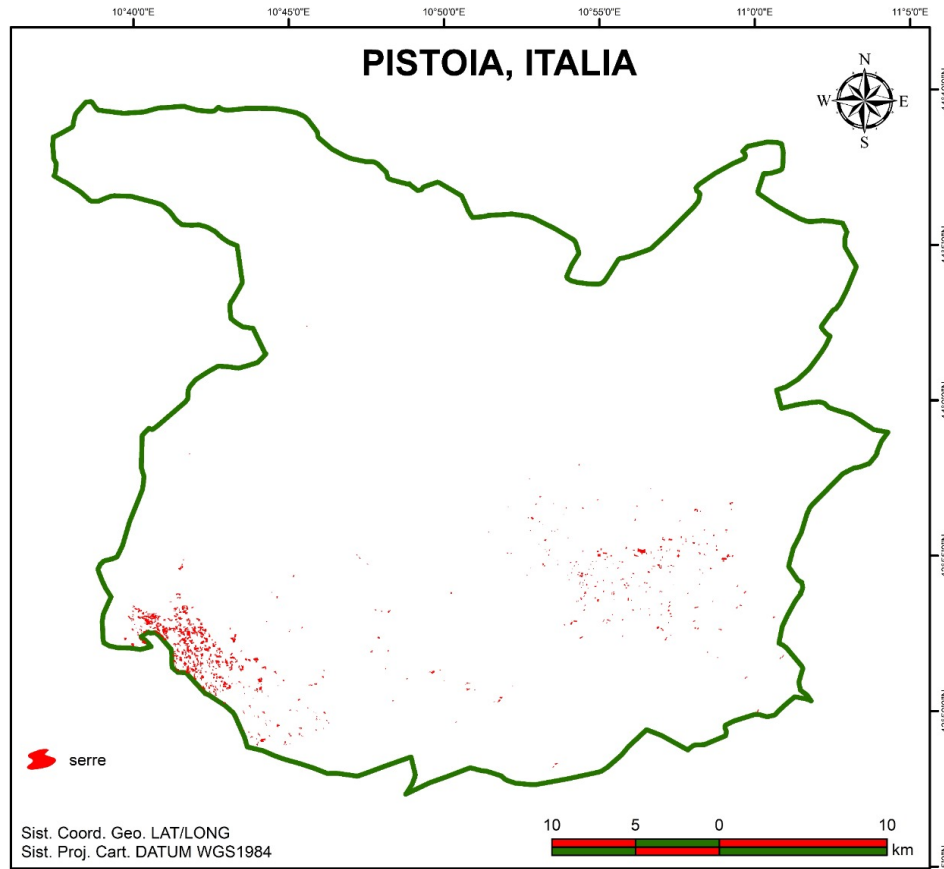


Figura 2.22 – Individuazione delle serre stabili nella provincia di Pistoia, da elaborazione GIS del prof. Raphael del Federal Institute of Education, Science and Technology of Brasilia

In totale da questo studio risultano presenti nella provincia di Pistoia 693 serre stabili che occupano una superficie di 434,11 ha.

Come precedentemente illustrato nel paragrafo 1.5, data la difficoltà e la poca accuratezza nell'individuazione delle tipologie di colture sotto serra, questo dato fornisce solo un'informazione parziale delle serre utilizzate per le colture floricole.

Si può notare come le zone maggiormente interessate, in entrambi gli studi, siano i comuni di Pescia, Chiesina Uzzanese e la parte Sud del comune di Pistoia.

Considerato inoltre che il comparto floricolo non si estende solo in serre ma anche in campo aperto, si è cercato di risalire alla reale estensione complessiva con altre metodologie.

2.3.3 Fonti statistiche

Verificata l'impossibilità di ricavare dati riferiti al solo comparto floricolo da mappe geo-referenziate, è stato quindi svolto un lungo lavoro di ricerca dati.

Le informazioni che derivano dai vari canali statistici riguardano le già citate indagini sul florovivaismo eseguite con i dati dell'annate agrarie del 2003, 2005 e 2007.

Pur non essendo recenti, queste ricerche forniscono una prima idea del reale comparto floricolo Pistoiese (*Tabella 2.5*).

Tabella 2.5 – Riassunto dei dati relativi alle indagini florovivaistiche della Regione Toscana

	Anno	Fiori recisi (ha)	n° aziende fiori recisi	Fiori & fronde da recidere (ha)	n° aziende fiori & fronde da recidere	Fiori & fronde da recidere (pieno campo) (ha)	Fiori & fronde da recidere (serra) (ha)
Toscana	2003	439	851	932,8	1077	nd	nd
	2005	448	nd	958	1039	nd	nd
	2007	334	nd	722	767	nd	nd
Pistoia	2003	142,8	330	219	384	90,8	128,2
	2005	nd	nd	248,4	424	nd	nd
	2007	nd	nd	146,4	281	nd	nd

Si noti come anche in questo caso i problemi di aggregazione e di disponibilità dei dati rendano le statistiche parziali.

In Toscana, il numero di aziende che si occupa del comparto fiori e fronde da recidere ha avuto, negli anni che vanno dal 2003 a 2007, un trend decrescente; partendo da oltre 1000 aziende nel 2003, alla fine del 2007 se ne contavano circa 767.

Per quanto riguarda l'estensione del medesimo settore, si nota invece un aumento di ettari nel triennio 2003-2005, con una successiva drastica riduzione nel 2007 (722 ha).

Le indagini regionali ci forniscono inoltre dati disaggregati riguardanti le estensioni della sola categoria di fiori recisi. Anche in questo caso, si evidenzia la stessa tendenza, raggiungendo i 334 ha nel 2007.

Purtroppo dai dati provinciali accessibili non è stato possibile, per le annate più recenti delle indagini (2005 e 2007), conoscere il dato non aggregato di estensione di aziende di fiori recisi, ma solo una macro-classe che comprende fiori e fronde recise.

I dati provinciali più completi sono sicuramente quelli del 2003 che ci forniscono oltre che una disaggregazione di settori tra fiori recisi e fronde recise, anche una suddivisione di estensione in serra e pieno campo.

Nella provincia di Pistoia, il numero di aziende del comparto fiori e fronde recise ha lo stesso trend dell'estensione provinciale e regionale, con un aumento dal 2003 al 2005 e un calo successivo fino al 2007. I dati più aggiornati ci indicano un'estensione del settore fiori e fronde da recidere di 146,4 ha suddivisi in 281 aziende.

2.3.4 Conclusioni

Dal momento che i dati ricavati dalle indagini non sono recenti, non è stato possibile utilizzarli nella nostra ricerca.

Al fine di ricevere informazioni più dettagliate e recenti, sono stati dunque contattati gli enti della zona e tra questi il MEFIT è stato quello che ha fornito valori più accurati.

Da stime fornite, nell'anno 2019, le aziende floricole delle provincie di Lucca e Pistoia iscritte al mercato dei fiori e delle piante avevano un'estensione di 262 ha in pieno campo e 102,3 ha coperti. Facendo riferimento alle 159 aziende della sola provincia di Pistoia tale estensione era pari a 128,88 ha in pieno campo e 50,31 ha in serra.

Al fine di valutare se i dati forniti fossero plausibili, si era pensato di confrontare la lista delle aziende sotto i codici ATECO2007 - 01.19.1 e 01.19.2 relativi alle aziende produttrici di fiori recisi in serra e pieno campo, rivolgendosi alla Camera di Commercio con la lista di aziende iscritte al MEFIT.

Purtroppo per problemi relativi alla *privacy* delle aziende, il MEFIT non ha potuto fornirci tale lista; si è quindi preso in considerazione il solo numero di aziende iscritte alla Camera di Commercio con sopra citati codici ATECO2007 (Figura 2.23).

**SEDI DI IMPRESA DELLA PROVINCIA DI PISTOIA
SOTTOCATEGORIA CODICI ATECO 01.19.1 E 01.19.2
AL 30.09.2020**

Camera di Commercio
Pistoia-Prato



Provincia	Comune	Sottocategoria	Registrate	Attive
PISTOIA	PT003 BUGGIANO	01191	2	2
		01192	2	2
	PT006 LARCIANO	01191	1	1
	PT008 MASSA E COZZILE	01191	1	1
	PT009 MONSUMMANO TERME	01191	1	1
	PT010 MONTALE	01191	1	1
	PT012 PESCIA	01191	27	27
		01192	62	62
	PT013 PIEVE A NIEVOLE	01192	2	2
	PT014 PISTOIA	01191	11	9
		01192	2	2
	PT016 PONTE BUGGIANESE	01191	4	4
		01192	6	6
	PT017 QUARRATA	01191	2	2
	PT018 SAMBUCA PISTOIESE	01191	1	1
	PT020 SERRAVALLE PISTOIESE	01191	2	2
	PT021 UZZANO	01191	4	4
	01192	5	5	
PT022 CHIESINA UZZANESE	01191	8	8	
	01192	18	18	
PT023 ABETONE CUTIGLIANO	01191	1	1	
Grand Total			163	161

Fonte: Infocamere

Figura 2.23 – Numero aziende registrate con i codici ATECO 01.19.1 e 01.19.2 nella provincia di Pistoia, da Camera di Commercio Pistoia-Prato

Essendo il numero di aziende fornito dalla Camera di Commercio di Pistoia e Prato (161) molto simile a quello del MEFIT (159), ai fini del nostro progetto, si è ritenuto corretto fare riferimento alle 159 aziende floricole aventi estensione pari a 128,88 ha in pieno campo e 50,31 ha in serra.

2.4 Produzione totale di rifiuto

Come già anticipato nel paragrafo 2.2.2, la stima dei quantitativi di rifiuti prodotti dalle aziende pistoiesi coltivatrici di fiori recisi è risultata essere complessa.

A causa dei problemi legati alla pandemia Covid-19, intervistando i vari agricoltori della zona, l'eccezionalità dell'annata agraria 2020 ha portato a produzioni e raccolti di fiori poco rappresentativi.

Inoltre, una stima quantitativa accurata del rifiuto prodotto in azienda richiederebbe misure sperimentali in loco nelle varie stagioni dell'anno.

Per questo motivo, si è deciso di fare affidamento sui dati medi di rifiuto aziendale ricavati dal progetto SumFlower relativi all'annata agraria 2012.

Visto l'incremento della raccolta differenziata, che nel caso del MEFIT ha raggiunto l'80% nel 2019, ai dati di scarto prodotto in azienda sono stati aggiunti i valori di rifiuto verde annuali riferiti al mercato.

Il rifiuto totale sarà calcolato come prodotto tra l'estensione delle aziende di fiori recisi nella provincia dal paragrafo 2.3 e il quantitativo di rifiuto specifico stimato nel successivo paragrafo 2.4.1.

2.4.1 Produzione specifica di rifiuto verde dal progetto SumFlower

Il progetto ligure SumFlower (2010-2013) è nato con lo scopo di analizzare gli impatti ambientali della floricoltura del Ponente Ligure e proporre un modello di gestione sostenibile per la floricoltura e il vivaismo. Tra le diverse attività del progetto, una è stata dedicata alla stima dei rifiuti ed ha coinvolto 7 aziende agricole.

Al fine di valutare in modo corretto i rifiuti prodotti dal comparto floricolo, le aziende considerate furono attrezzate per lo svolgimento della raccolta differenziata dei rifiuti con appositi bidoni per separare plastica, carta, vetro e rifiuto verde.

I dati disponibili come risultati del progetto² erano contenuti in un file Excel[®] mantenuto aggiornato durante le indagini.

Poiché durante l'anno alcune aziende, per motivi non specificati, non hanno eseguito la raccolta e quantificazione del rifiuto organico, si è deciso di prendere in considerazione solo le mensilità in cui almeno 4 aziende su 7 hanno eseguito la raccolta degli scarti organici in maniera sistematica. I dati

² Gentilmente forniti dal prof. Vassallo dell'Università di Genova

sono poi stati divisi per l'estensione dell'azienda al fine di stimare la produzione specifica al m² (Tabella 2.6).

Tabella 2.6 – Produzioni mensili di rifiuto verde dalle 7 aziende considerate, da SumFlower

Mesi	Medie Mensili (kg)	Medie Mensili (kg/m ²)
Gennaio	376,5	0,032
Febbraio	692,6	0,044
Marzo	1.037,2	0,099
Aprile	810,5	0,085
Maggio	1.535,7	0,144
Ottobre	1.014,7	0,083
Novembre	262,1	0,014
Dicembre	299,9	0,021

Il risultato finale medio ottenuto è di circa $0,065 \frac{\text{kg scarto verde}}{\text{m}^2 \text{ mese}}$.

Si noti come in Tabella 2.6 i risultati siano riferiti a otto mesi; infatti la maggior parte delle aziende, per motivi non specificati nel progetto, non ha effettuato la raccolta differenziata nelle mensilità di giugno, luglio, agosto e settembre.

Avendo appreso però dalle aziende contattate che anche in tali mesi vi è una produzione di scarto floricolo, si ipotizza che tale valore medio sia rappresentativo anche per quel periodo dell'anno. In conclusione quindi si stima una produzione di rifiuto annuale pari a $0,78 \frac{\text{kg scarto verde}}{\text{m}^2 \text{ anno}}$.

Non essendo differenziato il rifiuto in funzione della tipologia di coltivazione (pieno campo o serra), non è stato possibile valutarne le differenze.

2.4.2 Conclusioni

Seppur non sia stato possibile sapere a quali tipologie di fiori fossero riferiti i dati del progetto ligure, la stima dello scarto verde è stata ritenuta accettabile ai fini del progetto.

Applicando la *Formula 2.1* è stata ricavata una stima del rifiuto verde delle aziende floricole pistoiesi.

$$\text{Estensione (m}^2\text{)} \cdot \text{Rifiuto} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{tempo}} \right) = \text{Totale rifiuto} \left(\frac{\text{kg}}{\text{tempo}} \right) \quad (2.1)$$

Noto infatti il quantitativo di scarto prodotto annualmente pari a $0,78 \frac{\text{kg scarto verde}}{\text{m}^2 \text{ anno}}$ e stimata l'estensione delle aziende produttrici di fiori recisi nella provincia di Pistoia (dal paragrafo 2.3) pari a 179,19 ha, ossia 1.791.900 m², si ricava una produzione media di scarto verde annuale di $1.398 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$.

A tale dato ottenuto come produzione di rifiuto aziendale, possono essere aggiunti gli scarti separati tramite raccolta differenziata del mercato dei fiori e delle piante che ammonta a circa $24,8 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$ (2019).

Quindi, considerando anche la quantità di rifiuti verdi separati dal MEFIT, in totale si stima una produzione di rifiuti annuale di $1.422,8 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$.

A conferma di ciò, una piccola indagine locale interna recentemente effettuata del CREA, ha rilevato nel 2018 una produzione di rifiuti verdi nella provincia di Pistoia compresa tra $30 \frac{\text{m}^3}{\text{ha anno}}$ e $75 \frac{\text{m}^3}{\text{ha anno}}$ per la filiera florovivaistica. Stimando dal progetto SumFlower una densità media di rifiuto tal quale pari a $150 \frac{\text{kg scarto verde}}{\text{m}^3}$, ne consegue una produzione di scarto verde compresa tra $806,4 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$ e $2.016 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$.

Essendo la stima ricavata, pari a $1.422,8 \frac{\text{t scarto verde}}{\text{anno}}$, nel range di questo intervallo, si ritiene che ai fini del progetto possa essere considerata come un risultato attendibile.

2.5 Analisi quali-quantitativa dei pesticidi impiegati e dei loro residui nei rifiuti

Al fine di ottimizzare gli studi delle prove di BMP in laboratorio, e in accordo con quanto affermato nel paragrafo 1.4 dell'elaborato, è stato ritenuto utile in sede preliminare identificare con maggior accuratezza possibile i fitofarmaci più diffusi nel territorio pistoiese in modo da poterne stimare gli impatti potenziali sui processi di produzione di metano.

In primo luogo per un'analisi di tipo qualitativo, ci è stato gentilmente fornito da Flora Toscana un elenco dei fitofarmaci ad ampio utilizzo nella piana florovivaistica pistoiese, riassunto e riportato nella seguente *Tabella 2.7*.

Tabella 2.7 – Elenco dei principali fitofarmaci ad ampio utilizzo nella piana pistoiese con i rispettivi principi attivi, da Flora Toscana

Insetticidi e acaricidi	Fungicidi	Erbicidi
Affirm (<i>Emamectina benzoato</i>)	Enovit Metil FL (<i>Thiophanate-methyl</i>)	Gallery (<i>Isoxaben</i>)
Laser (<i>Spinosad</i>)	Propamocarb - vari formulati	Stomp Aqua (<i>Pendimetalin</i>)
Karate (<i>Lambda-cyhalothrin</i>)	Rame (Ossicloruro di Rame e Solfato di Rame)	Glifosate - vari formulati (e il suo metabolita diretto AMPA)
Epik (<i>Acetamiprid</i>)	Rizolex Gold (<i>Tholclofos-methyl</i>)	
Rufast E-FLO (<i>Acrinatrina</i>)	Signum (<i>Boscalid e Piraclostrobin</i>)	
Floramite 240 SC (<i>Bifenazate</i>)	Topas (<i>Penconazolo</i>)	
Vertimec (<i>Abamectina</i>)	Zolfo - numerosi formulati	

Una volta individuati i fitofarmaci maggiormente utilizzati nella piana pistoiese, è stato ritenuto opportuno reperire dati di carattere quantitativo, in modo da poterne stimare i dosaggi e le concentrazioni.

Una prima fonte di dati di rilievo in tal senso è quella del Convegno Regionale tenutosi a Pistoia in data 23-24 ottobre 2008 chiamato “Prevenzione, igiene e sicurezza nel comparto florovivaistico”. In questa occasione, la presentazione “Risultati del Piano Mirato Regionale” (Kovacic, 2008) ha mostrato i risultati del monitoraggio delle sostanze chimiche tra il 2005 e il 2007 forniti da circa 500 aziende del territorio.

Nello specifico, tra le 510 aziende prese come campione, 255 erano florovivaistiche, 188 vivaistiche e 67 floricole. L'estensione della SAU (*Superficie Agricola Utilizzata*) considerata fu suddivisa tra aziende vivaistiche, con area di 2.131,3 ha (di cui 1.454,7 ha in pieno campo e 622,3 ha in vaso) e floricole con area di 79,3 ha (di cui 44 ha di serre).

Per quanto concerne le aziende floricole sono stati utilizzati 5.365 kg/anno di sostanze chimiche che risultano in media 68,27 kg/ha/anno; per le serre nello specifico, sono stati dosati 4.142 kg annui di pesticidi con una media di 94,17 kg/ha/anno.

Tali informazioni però non sono riconducibili alle effettive concentrazioni di principi attivi attese nei campioni utilizzati nelle prove di BMP; per questo motivo è stato ritenuto opportuno approfondire l'analisi sperimentalmente con indagini sul territorio.

In ragione di ciò, è stata contattata l'azienda agricola "Terra Mia" di Martini Massimiliano (via Anguillara 39, Pescia, PT) che ha gentilmente quantificato i dosaggi di fitofarmaci utilizzati nei terreni di proprietà nell'estate 2019 (*Tabella 2.8*).

Tabella 2.8 – *Quantità di pesticidi utilizzati sulle singole produzioni, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano*

Pesticida	Usato contro	Usato in (Specie)	Area (ha)	Peso (kg)	Data
Cerecix M DG	Tripide	Yellow Stalice	0,20	0,500	16/07/2019
Dicarzol	Tripide	Yellow Stalice	0,06	0,100	28/08/2019
Dursban	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,130	16/07/2019
Dursban	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,130	23/07/2019
Dursban	Tripide	Yellow Stalice	0,20	0,120	28/07/2019
Dursban	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,120	01/08/2019
Dursban	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,170	10/08/2019
Epik	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,240	16/07/2019
Epik	Azidi	Chrysanthemum	0,23	0,300	10/08/2019
Epik	Azidi	Chrysanthemum	0,23	0,240	23/08/2019
Kanemite	Ragnetto Rosso	L'elleboro Winterbells	0,06	0,100	05/08/2019
Laser	Tripide	Yellow Stalice	0,20	0,050	16/07/2019
Laser	Tripide	Chrysanthemum	0,06	0,030	19/08/2019
Laser	Tripide	Chrysanthemum	0,12	0,060	09/09/2019
Mancozebe B	Ruggine	Chrysanthemum	0,23	0,400	10/08/2019
Match	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,400	23/07/2019
Match	Tripide	Yellow Stalice	0,23	0,300	28/07/2019
Match	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,300	01/08/2019
Match	Tripide	Chrysanthemum	0,06	0,020	19/08/2019
Match	Tripide	Chrysanthemum	0,23	0,140	23/08/2019
Match	Tripide	Yellow Stalice	0,06	0,200	28/08/2019
Rufast	Tripide	Yellow Stalice	0,20	0,180	20/06/2019
Rufast	Tripide	Chrysanthemum	0,02	0,030	14/08/2019
Rufast	Tripide	Yellow Stalice	0,06	0,080	23/08/2019
Signum	Tripide	Yellow Stalice	0,20	0,250	20/06/2019
Signum	Tripide	Yellow Stalice	0,06	0,150	23/08/2019

In particolare, dopo aver effettuato indagini riguardo la composizione dei singoli fitofarmaci, è stato ritenuto utile effettuare stime quantitative dei principi attivi presenti facendo riferimento ai soli crisantemi, essendo queste produzioni particolarmente diffuse nella provincia di Pistoia (*Tabella 2.9*).

Tabella 2.9 – Quantità di pesticidi utilizzati su crisantemi, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano

Pesticida	Usati contro	Principi attivi (nome e % in peso)	Area (ha)	Peso (kg)	Data
Dursban	Tripide	Cloropirifos 44,53%	0,23	0,13	16/07/2019
Dursban	Tripide	Cloropirifos 44,53%	0,23	0,24	16/07/2019
Cerexil M DG	Tripide	64% Mancozeb e 8% Metalaxyl	0,23	0,13	23/07/2019
Laser	Tripide	Spinosad 44,2%	0,23	0,40	23/07/2019
Dursban	Tripide	Cloropirifos 44,53%	0,23	0,12	01/08/2019
Laser	Tripide	Spinosad 44,2%	0,23	0,30	01/08/2019
Dursban	Tripide	Cloropirifos 44,53%	0,23	0,17	10/08/2019
Dursban	Tripide	Cloropirifos 44,53%	0,23	0,30	10/08/2019
Kanemite	Ragnetto Rosso	Acequinocyl 15%	0,23	0,40	10/08/2019
Dicarzol	Tripide	Formetanato 10,5%	0,02	0,03	14/08/2019
Epik	Azidi	Acetamipirid 4,67%	0,06	0,03	19/08/2019
Laser	Tripide	Spinosad 44,2%	0,06	0,02	19/08/2019
Epik	Tripide	Acetamipirid 4,67%	0,23	0,24	23/08/2019
Mancozebe B	Ruggine	Mancozeb 75%	0,23	0,14	23/08/2019
Epik	Azidi	Acetamipirid 4,67%	0,12	0,06	09/09/2019

Considerando il numero di steli stimato nella serra (*Tabella 2.10*) e un peso unitario medio di 8 g per fiore valutata in loco, è stato possibile derivare una produzione totale di circa 1.200 kg di crisantemi durante il periodo di due mesi in esame utilizzando la seguente *Formula 2.2*.

$$n^{\circ} \text{ di crisantemi } (n^{\circ}) \cdot \text{ peso specifico } \left(\frac{\text{kg}}{n^{\circ}} \right) = \text{ totale produzione crisantemi (kg) } \quad (2.2)$$

Tabella 2.10 – Valori di riferimento per la serra di crisantemi, da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano

Estensione serra (ha)	Steli di crisantemi	Steli al m²
0,23	150.000	65

Da ciò si è stimata la concentrazione dei principi attivi nei crisantemi, riferiti al loro peso tal quale (indicati nella prima colonna della *Tabella 2.11*) adottando l’ipotesi cautelativa per cui tutta la dose di pesticida rimanga sul fiore in maniera uniforme senza disperdersi nell’ambiente.

Sulla base del metodo impiegato per la misura del BMP, è stata infine effettuata una stima (*Formula 2.3*) della concentrazione di pesticida possibile, ad inizio test, con riferimento al volume di prova, assumendo una quantità media di substrato dosato di 2 g e un volume utile del reattore di 450 mL (vedi paragrafo 3.3).

$$\frac{\text{concentrazioni PA } \left(\frac{\text{mgPA}}{\text{kgcris}} \right) \cdot \text{ massa crisantemi (kgcris)}}{\text{volume utile reattore (L)}} = \text{ concentrazioni PA attese nei BMP } \left(\frac{\text{mgPA}}{\text{L}} \right) \quad (2.3)$$

I rispettivi valori sono riportati nella seconda colonna della *Tabella 2.11*.

Tabella 2.11 – Concentrazioni stimate di principi attivi presenti sulle produzioni di crisantemi e concentrazioni di principi attivi attese nelle prove di BMP, rielaborazione dati da azienda agricola “Terra Mia” di Martini Massimiliano

	Concentrazioni cumulate di principio attivo (mgPA/kgfiori)	Concentrazioni di principi attivi attese nei BMP (mgPA/L)
Cloropirifos	357,4	1,6
Spinosad	287,0	1,3
Acequinocyl	110,9	0,5
Mancozeb	119,7	0,5
Acetamipirid	18,4	0,1
Metalaxyl	8,7	0,0

In base alle considerazioni fatte e confrontando le informazioni raccolte, è possibile affermare che i fitofarmaci maggiormente utilizzati sul territorio pistoiese sono gli erbicidi Glifosate (e AMPA) e Pendimetalin, i fungicidi Boscalid e Penconazolo e gli insetticidi-acaricidi Spinosad, Acetamiprid e Cloropirifos. Si noti come tali sostanze siano differenti da quelle analizzate nel paragrafo 1.4: non è stato infatti possibile reperire, da letteratura, indagini specifiche sul comportamento dei composti sopra citati in digestione anaerobica.

In ogni caso, le concentrazioni di fitofarmaci attese nelle prove di BMP risultano essere inferiori rispetto a quelle indicate nel paragrafo 1.4 come inibenti nel processo di produzione di metano (dell'ordine delle diverse decine di mg/L).

Sebbene, in ragione di quanto affermato, non siano previste inibizioni particolari nelle fasi di digestione anaerobica, è stato ritenuto comunque opportuno verificare sperimentalmente i possibili effetti nocivi mediante confronti tra substrati biologici e non biologici prelevati in loco (paragrafo 4.2).

3 MATERIALI E METODI

In questo capitolo verranno descritte le metodologie operative eseguite per le analisi sperimentali e riportati i materiali utilizzati a tal scopo nel laboratorio A. Rozzi del Polo di Cremona del Politecnico di Milano.

3.1 Specie floreali e loro pretrattamento e conservazione

La scelta dei fiori da studiare deriva da quanto riportato in paragrafo 2.1.4; i fiori utilizzati sono quelli elencati in *Tabella 3.1*.

Tabella 3.1 – Substrati analizzati presso il laboratorio Rozzi del Polo di Cremona

Numero campione	Nome comune	Nome scientifico
1	Limonium	<i>Limonium michigan</i>
2	Crisantemo Giallo Pom Pon	<i>Chrysanthemum Pom Pon</i>
3	Crisantemo Viola	<i>Chrysanthemum indicum</i>
4	Crisantemo Giallo	<i>Chrysanthemum indicum</i>
5	Crisantemo Bianco	<i>Chrysanthemum indicum</i>
6	Stative	<i>Limonium sinuatum</i>
7	Calla	<i>Zantedeschia aethiopica</i>
8	Rosa di Natale	<i>Elleboro Winterbells</i>
9	Gerbera	<i>Gerbera jamesonii</i>
10	Giglio	<i>Lilium</i>

I campioni sono stati acquistati in diversi luoghi a causa delle restrizioni dovute alla pandemia Covid-19 e alla disponibilità stagionale; quelli provenienti dalla provincia di Pistoia sono stati prelevati localmente grazie alla collaborazione con le aziende agricole “Terra Mia” (via dell’Anguillara 39, Pescia, Pistoia), “Fabrizio Vezzani” (via del Gallo 15, Pescia, Pistoia) e del Mercato dei fiori (MEFIT). Per motivi logistici alcuni campioni sono stati acquistati presso il vivaio di Cremona dal nome Idea Verde Maschi (via Paolo Ferrari 3, Gadesco-Pieve Delmona, Cremona).

Tali campioni sono stati pretrattati, per renderli conservabili e per separarli nelle tre componenti: stelo, foglia e fiore e poi caratterizzati dal punto di vista chimico-fisico, come nel seguito descritto.

I campioni sono stati manualmente suddivisi tra steli, fiori e foglie seguendo la morfologia del fiore descritta nel paragrafo 2.1.3 per valutare separatamente le potenzialità delle tre frazioni (*Figura 3.1*).

Successivamente, si è proceduto con la fase di essiccazione in stufa alla temperatura di 60°C, per una durata di almeno cinque giorni (*Figura 3.2*)

Le motivazioni principali per cui le analisi hanno necessitato di alcuni pretrattamenti sono due.

La prima è essenzialmente di carattere pratico: un campione non essiccato e non pretrattato, essendo ricco di acqua, è soggetto a deterioramento, causa di disomogeneità nella fase di confronto dei risultati, e sarebbe quindi da analizzare immediatamente all'arrivo in laboratorio essendo di difficile conservazione. Per esigenze di carattere tecnico, di disponibilità della strumentazione e di tempistiche da rispettare, è stato preferito quindi pretrattare i campioni per analizzarli in momenti successivi.

La seconda ragione è invece di carattere scientifico: il materiale verde floristico, in letteratura, viene studiato principalmente in termini di materia secca (espressa generalmente in kgTS o kgVS). In questo modo, infatti, le prove BMP vengono ottimizzate poiché una maggior quantità di substrato viene resa facilmente disponibile a parità di massa del campione.



Figura 3.1 – Suddivisione di un campione di crisantemo e giglio in steli, foglie e fiori



Figura 3.2 – Fase di essiccamento dei campioni in stufa

Infine, i campioni suddivisi ed essiccati sono stati macinati con mulino a taglienti *Retsch SM100* utilizzando una griglia di luce pari a 1 mm.

Per quanto riguarda la conservazione del materiale macinato (polveri), esso è stato mantenuto in frigorifero a temperatura di 5°C in sacchetti di plastica sigillati ermeticamente.

3.2 Analisi fisico-chimiche

I campioni delle specie floreali sono stati sottoposti alle seguenti determinazioni chimico-fisiche, utili a studiarne la composizione e biodegradabilità anaerobica. Alcune misure sono state effettuate sul campione fresco, altre su campione essiccato, come da *Tabella 3.2*, nella quale si riportano anche i metodi impiegati.

Tabella 3.2 – Riassunto delle analisi di caratterizzazione chimico-fisica effettuate

Analisi	Campione (fresco/secco)	Metodo
TS	Fresco e Secco	(Apat-Irsa-Cnr, 2003)
VS	Fresco e Secco	(Apat-Irsa-Cnr, 2003)
COD solubile	Secco	Kit LCK 514 Hach-Lange
Carboidrati	Secco	Vedi seguito
Fibre	Secco	Vedi seguito
Proteine	Secco	Vedi seguito
Lipidi	Secco	Vedi seguito

3.2.1 Carboidrati

Al fine di determinare il contenuto di carboidrati nei campioni, è stato seguito il metodo Dubois modificato (Dubois et al., 1956).

Tale procedura prevede come primo step la pesatura di circa 2-5 mg di campione in un matraccio con bilancia di precisione. Nello stesso matraccio poi sono stati dosati nell'ordine: 7,5 mL di acqua deionizzata, 7,5 mL di soluzione fenolo (5 mL di fenolo 90% in 85 mL di acqua) e di 37,5 mL di acido solforico concentrato al 95-97%. Le stesse proporzioni, ma con un decimo delle quantità, sono state mantenute per il bianco. Dopo una reazione di circa 30 minuti sotto cappa, è stata effettuata la lettura spettrofotometrica dell'assorbanza con spettrofotometro *Hach-Lange DR6000* ad una lunghezza d'onda specifica di 490 nm.

Il valore di assorbanza è stato poi convertito nell'effettiva concentrazione di carboidrati grazie alla curva di calibrazione. Essa è stata realizzata (a concentrazioni fisse e crescenti di glucosio, in triplo) per ogni soluzione di fenolo utilizzata nelle prove ed ha permesso di associare i valori di assorbanza letti dallo spettrofotometro ai relativi valori di concentrazione presenti nel campione (*Figura 3.3*).

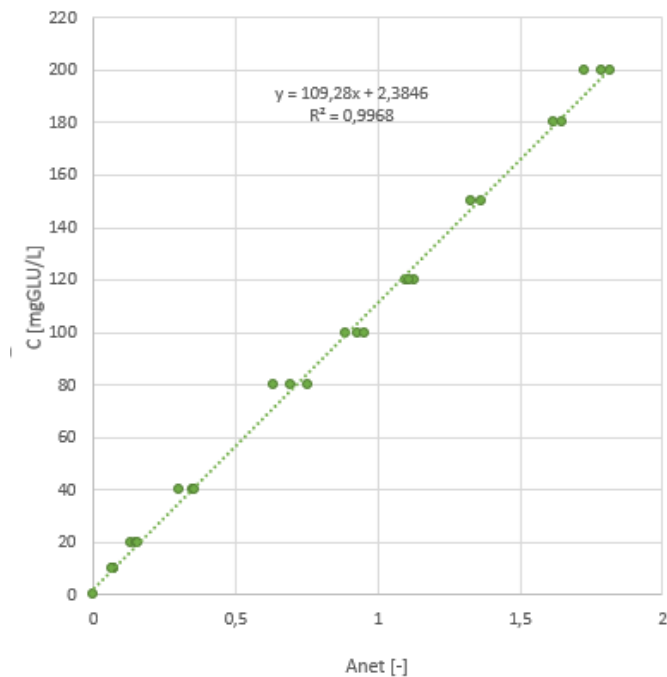


Figura 3.3 – Esempio di curva di calibrazione dei carboidrati secondo il metodo Dubois, effettuata nel laboratorio Rozzi di Cremona in data 10/11/2020

3.2.2 Proteine

La presenza di proteine è stata indagata mediante l'utilizzo del kit di analisi *Thermo Scientific Pierce BCA 449*. Esso è stato impiegato seguendo la procedura BCA, sfruttando quindi le reazioni dell'acido bicinconinico ($\text{HO}_2\text{CC}_9\text{H}_5\text{N}$)₂.

Nel metodo BCA, proteine e peptidi riducono gli ioni rameici (Cu^{+2}) a rameosi (Cu^{+1}) in ambiente basico e questi ultimi, reagendo con l'acido bicinconinico, formano un complesso viola-porpora avente picco di assorbimento a 562 nm.

Nello specifico, sono state miscelate in un becher 50 parti di reagente A (a base di sodio carbonato, sodio bicarbonato, acido bicinconinico, sodio tartrato e idrossido di sodio) e una parte di reagente B (a base di solfato rameico) in modo da creare la soluzione di lavoro.

Essa poi è stata dosata (20 mL di soluzione A e 0,4 mL di soluzione B) in ogni provetta contenente circa 2-5 mg di campione, in precedenza pesato mediante bilancia di precisione. Dopo aver mantenuto i campioni a 37°C per 30 minuti, è stata dosata la soluzione violacea in due rispettive cuvette al fine di effettuarne la lettura in doppio allo spettrofotometro *Hach-Lange DR6000* con $\lambda=562$ nm.

Come effettuato nell'analisi dei carboidrati, anche per lo studio delle proteine è stato necessario costruire una curva di calibrazione: essa viene determinata grazie ad una soluzione standard presente in ogni kit.

3.2.3 Fibre

Al fine di indagare il contenuto di fibre nei campioni, è stato seguito il metodo Van Soest (Van SOEST, 1963) servendosi dell'apparecchio FibreBag Gerhardt.

Questa procedura si basa su un principio di estrazione successiva dei composti via via più difficili da solubilizzare (frazione solubile, emicellulosa, cellulosa, lignina).

Il primo passaggio è dunque quello di isolamento della frazione più solubile. In primo luogo, gli appositi sacchetti FibreBag e i relativi becher sono stati preventivamente essiccati a 105°C per almeno una notte. In seguito, è stato annotato il peso del becher (T) e quello di becher+bag (TS). Nel sacchetto è stato poi introdotto circa 1 g di campione in polvere pesando poi l'insieme di becher, FibreBag e campione come M0.

Sono quindi state inserite palline rompibolle insieme a 360 mL di detergente neutro NDF in un becher da 1.000 mL; l'insieme è stato portato ad ebollizione sulla piastra riscaldante dell'apparecchio FibreBag Gerhardt. A questo punto, il carosello con i campioni (e i rispettivi distanziali in vetro) è stato inserito nel detergente e lasciato immerso per 60 minuti mantenendolo in ebollizione.

Infine, i sacchetti sono stati sciacquati accuratamente con acqua calda di rubinetto e acqua deionizzata prima di essere posti in stufa insieme al rispettivo becher a 105°C per una notte. Il giorno successivo è stato annotato il peso M1.

Le medesime operazioni sono state poi effettuate con il detergente acido ADF al fine di isolare la frazione di emicellulosa. A fine procedura, è stato pesato e annotato M2.

Proseguendo, per eliminare la cellulosa è stato utilizzato acido solforico al 72%: in ciascun becher, contenente la rispettiva FibreBag, sono stati aggiunti 40 mL di acido, lasciando il campione in immersione per 3 ore. Trascorse le 3 ore, i sacchetti sono stati estratti e risciacquati abbondantemente prima con acqua calda e poi con acqua distillata.

Dopo una notte in stufa a 105°C è stato pesato e annotato M3.

Il quarto ed ultimo passaggio ha previsto l'incenerimento in muffola a 540°C per due ore in modo da eliminare la frazione di lignina: in questo caso si è ritenuto opportuno assumere che il peso della bag rimanesse invariato durante tale procedura essendo composta di materiale non volatile. È poi stato pesato il contenuto residuo annotandolo come M4.

Al fine di determinare il contenuto delle differenti frazioni, sono state utilizzate le seguenti espressioni (*Formula 3.1;3.2;3.3*):

$$NDF = \frac{M1-M4-0.992*(TS-T)}{(M0-TS)*\left(\frac{TS}{tq}\right)*\left(\frac{VS}{TS}\right)} \quad (3.1)$$

$$ADF = \frac{M2-M4-0.992*(TS-T)}{(M0-TS)*\left(\frac{TS}{tq}\right)*\left(\frac{VS}{TS}\right)} \quad (3.2)$$

$$ADL = \frac{M3-M4-0.992*(TS-T)}{(M0-TS)*\left(\frac{TS}{tq}\right)*\left(\frac{VS}{TS}\right)} \quad (3.3)$$

Le differenti frazioni sono quindi state individuate mediante le relazioni (*Figura 3.4*):

- SOLU (frazione solubile) = 1-NDF
- EMI (emicellulosa) = NDF-ADF
- CELL (cellulosa) = ADF-ADL
- LIGN (lignina) = ADL

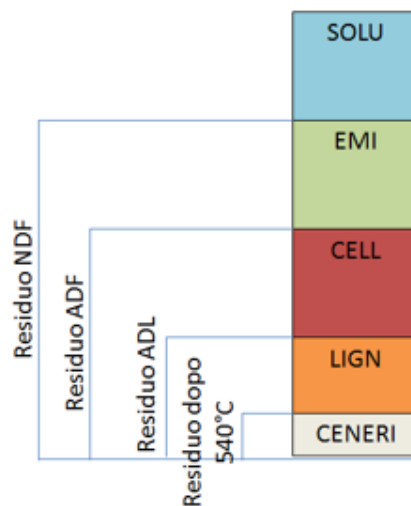


Figura 3.4 – Frazioni fibrose ricavabili dal metodo Van Soest, da (Van SOEST, 1963)

I risultati così ottenuti sono stati convertiti in termini di ST per poter differenziare la materia inorganica da quella organica e scomporre quest'ultima nelle differenti frazioni per valutarne il comportamento specifico.

3.2.4 Lipidi

L'analisi lipidica dei campioni è stata effettuata dalla dottoressa Arianna Catenacci nel laboratorio dell'impianto di trattamento delle acque di San Giuliano Ovest di Milano: non è infatti presente la strumentazione adatta a tali prove nel Polo di Cremona.

La metodologia utilizzata è stata quella Standard 5520-E-modificata: rispetto alla procedura tale quale, riferita all'analisi di fanghi, sono stati impiegati alcuni adattamenti per il substrato ligno-celluloso in esame.

Nel dettaglio:

- è stata utilizzata la Celite al posto di Na_2SO_4 come disperdente per migliorare il contatto tra il substrato e n-Esano;
- essendo i campioni già essiccati, è stata dosata una quantità di substrato di 0,5 g e non di 3-5 g come nel caso dei fanghi: è stata quindi necessaria una minore quantità di campione per estrarre i grassi e gli oli a parità di volume di n-esano, dipendente dalle dimensioni della strumentazione. Tale quantità è stata ritenuta comunque rappresentativa in seguito a diverse prove di dosaggio (tra 0,25 g e 2 g).

3.3 BMP (*Biochemical Methane Potential*)

La misura del BMP è stata effettuata per via volumetrica, seguendo il metodo UNI-TS 11703:2018 utilizzando strumentazione AMPTS (*Automatic Methane Potential Test System*) di Bioprocess Control (*Figura 3.5*), che permette di effettuare prove batch a temperature sia mesofile che termofile, con misura della portata di gas affette da un errore relativo massimo del 5% e un coefficiente di variabilità dell'1%. La misura del biogas prodotto avviene mediante campane rovesciate da circa 9-10 mL che, una volta riempite di biogas, ruotano su un perno liberando il gas e facendo registrare un segnale. Lo strumento restituisce la misura in continuo del biogas cumulato, prodotto nel tempo.

La durata di ciascuna prova è stata di minimo di 25 giorni, e vincolata al raggiungimento della condizione per cui il tasso giornaliero di produzione biogas, per tre giorni consecutivi, fosse risultato

inferiore allo 0,5 % del volume totale di biogas prodotto fino a quel momento, come indicato nel metodo UNI-TS 11703:2018.



Figura 3.5 – Prova di misura del BMP in funzione con strumentazione AMPTS

Le prove sono state perlopiù condotte in triplo (alcune in doppio per lo scarso quantitativo di campioni) per una durata di circa 25 giorni; in ogni prova sono stati previsti tre bianchi, ovvero prove di BMP condotte senza l'aggiunta di substrato alle stesse condizioni delle altre: essi sono indispensabili per valutare la produzione di metano dovuta al solo inoculo in modo da poterla poi sottrarre a quella relativa alle altre prove, derivandone così il contributo esclusivo del substrato.

Per quanto concerne la preparazione, è possibile suddividere tale processo in quattro sotto-processi:

- 1) Per prima cosa, in base al numero di prove da effettuare, vengono nell'ordine dosati in apposite fiasche Duran da 600 mL con volume utile di 480 mL: 250 mL inoculo, una certa quantità di nutrienti e il substrato da analizzare. Viene quindi misurato il pH e la miscela finale viene portata a volume con acqua corrente fino al volume finale.
- 2) Le bottiglie vengono poi sigillate e associate ad un motore che ne garantisce la miscelazione ad intervalli durante tutta la durata della prova; la miscelazione è fondamentale perché garantisce il continuo contatto tra substrato e inoculo batterico ed evita che le frazioni più pesanti decantino sul fondo senza reagire.

- 3) Ciascuna bottiglia viene quindi collegata alla rispettiva trappola di soluzione alcalina 3M di NaOH. Essa ha lo scopo di disciogliere la CO₂: così facendo, il gas in arrivo allo strumento di lettura è da approssimarsi esclusivamente a CH₄.
- 4) Prima di iniziare la prova, è fondamentale fluxare l'azoto puro per circa cinque minuti in ogni reattore in modo da garantire le condizioni anaerobiche necessarie nello spazio di testa per la buona riuscita della prova.

3.3.1 Parametri e condizioni di prova

3.3.1.1 Caratteristiche dell'inoculo

L'inoculo mesofilo è stato prelevato dal digestore fanghi dell'impianto di depurazione delle acque di Cremona, operante in mesofilia. L'inoculo termofilo proviene dal digestore fanghi termofilo dell'impianto di depurazione di Carimate (CO).

Gli inoculi sono stati mantenuti per 5 giorni in un termostato a temperatura controllata in modo da garantire la predigestione dei residui organici ancora presenti, prima dell'inizio delle prove sperimentali.

L'inoculo è stato caratterizzato in termini di TS e VS, ottenendo rispettivamente i valori seguenti (Tabella 3.3).

Tabella 3.3 – Caratteristiche degli inoculi utilizzati

	TS (g/kgFM)	VS (g/kgFM)
Cremona, mesofilo	21,5	12,1
Carimate, termofilo	33,7	17,5

3.3.1.2 Nutrienti

Nell'inoculo sono state dosate le soluzioni A, B, C (Tabella 3.4) che garantiscono l'apporto di macro/micronutrienti alla biomassa batterica e forniscono sostanze alcaline per evitare crolli di pH durante la prova. Nello specifico la A e la B sono state dosate pari al 5% del volume della bottiglia, la C pari all'1% (quindi 24 mL e 4,8 mL rispettivamente).

Tabella 3.4 – Composizioni delle tre soluzioni madri utilizzate nelle prove volumetriche di BMP

	Concentrazione (g/L)
Soluzione A	
Diidrogenofosfato di potassio anidro (KH ₂ PO ₄)	5,4
Iidrogenofosfato di disodio dodecaidrato (Na ₂ HPO ₄ *12H ₂ O)	22,4
Cloruro di ammonio (NH ₄ Cl)	10,6
Soluzione B	
Cloruro di calcio diidrato (CaCl ₂ *2H ₂ O)	1,5
Cloruro di magnesio esaidrato (MgCl ₂ *6H ₂ O)	2
Cloruro di ferro (II) tetraidrato (FeCl ₂ *4H ₂ O)	0,4
Soluzione C	
Cloruro tetraidrato di manganese (MnCl ₂ *4H ₂ O)	5
Acido borico (H ₃ BO ₃)	0,5
Cloruro di zinco (ZnCl ₂)	0,5
Cloruro (II) di rame (CuCl ₂)	0,3
Molibdato di disodio biidrato (Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O)	0,1
Cloruro di cobalto esaidrato (CoCl ₂ *6H ₂ O)	10
Cloruro di nichel esaidrato (NiCl ₂ *6H ₂ O)	1
Selenito di disodio (Na ₂ SeO ₃)	0,5

3.3.1.3 Rapporto F/M

Il rapporto *Food/Mass* (o Substrato/Inoculo) rappresenta la quantità di substrato in relazione alla quantità di inoculo presente nel reattore. Se esso viene espresso in termini di VS, i valori consigliati in letteratura sono compresi tra 0,1 e 2 gVS/gVS: valori troppo bassi, infatti, rendono di difficile interpretazione l'esclusivo contributo del substrato analizzato rispetto a quello del bianco; valori troppo alti, invece, rischiano di provocare accumuli di VFA con conseguente abbassamento del pH e inibizione del processo.

Il valore scelto per le prove è stato di 0,5 gVS/gVS.

3.3.1.4 pH e temperatura

Non essendo possibile la valutazione del pH durante la prova, esso è stato misurato prima delle prove e alla fine delle stesse. La misura preliminare ha lo scopo di verificare che le condizioni non siano

eccessivamente acide da richiedere il dosaggio di NaHCO_3 (generalmente per valori di pH inferiori a 7.1); la misura finale, invece, suggerisce la presenza di eventuali anomalie e inibizioni durante il processo (per valori inferiori a 6.5). In generale i valori non devono scostarsi troppo neutralità in quanto 7 ± 0.2 è stimato essere l'intervallo ottimale per il processo di metanizzazione.

Per quanto riguarda le temperature, esse sono state mantenute a 35°C durante i processi mesofili e a 50°C per i termofili. Le corrette condizioni sono state garantite dall'immersione delle bottiglie in una vasca a temperatura monitorata. Si specifica inoltre che in generale un processo termofilo richiede maggior attenzione durante la prova poiché, essendo più evidente il fenomeno dell'evaporazione, è più complicato mantenere un livello corretto di acqua nei bagni termostatici.

3.3.2 Analisi di fine prova

Al termine della prova sono stati indagati il pH e l'alcalinità finali del digestato.

Il primo è stato misurato mediante l'utilizzo di un pH-metro portatile Hach HQ40 con sonda PHC101, immerso nel reattore. L'alcalinità è stata misurata su una miscela composta da 90 mL di acqua deionizzata e 10 mL di digestato, seguendo i protocolli standard (APHA, 2005).

Come da letteratura, il valore limite inferiore di acidità per garantire il corretto funzionamento dei batteri metanigeni è stato fissato a 6.8. Qualora tale condizione non si fosse verificata e qualora la curva di produzione del metano fosse risultata anomala, sarebbe stata necessaria una verifica dei VFA nella miscela: concentrazioni superiori ai 200 mg/L di acido acetico ne testimonierebbero un accumulo eccessivo (e la conseguente inibizione della fase di metanogenesi).

3.4 Analisi statistica

A partire dai risultati sperimentali ottenuti è stata effettuata un'indagine statistica mediante il software R[®]. L'analisi dei dati è stata suddivisa in due sezioni con il rispettivo scopo di:

- valutare l'eventuale presenza di sottopopolazioni tra i campioni così da poter approssimare la produzione giornaliera di metano con una distribuzione nota
- individuare le correlazioni presenti tra le caratteristiche dei substrati e le rispettive biodegradabilità e parametri cinetici.

3.4.1 Inferenza statistica

Al fine di esplorare i dati sperimentali e verificare l'eventuale presenza di sottopopolazioni, è stato creato un dataset contenente le produzioni giornaliere di metano delle prove di BMP.

È stata quindi effettuata un'analisi di confronto delle varianze che, sotto ipotesi di normalità e omoschedasticità, prende il nome di Anova.

Per quanto riguarda la verifica dell'ipotesi di normalità, essa è stata sviluppata tramite lo Shapiro-Wilk test, uno tra i più potenti test per la verifica di tale proprietà per piccoli campioni.

Il test prevede:

- H_0 (ipotesi nulla): il campione in esame deriva da una popolazione normalmente distribuita
- H_1 (ipotesi alternativa): il campione in esame non deriva da una popolazione normalmente distribuita

Se il valore di p-value è inferiore al 5%, l'ipotesi nulla viene rifiutata e i dati non sono da considerarsi gaussiani.

La verifica dell'omoschedasticità è stata effettuata mediante il test di Levene, ponendo come ipotesi nulla l'uguaglianza delle varianze; per p-value inferiori al livello di significatività del 5%, l'ipotesi nulla viene respinta.

Al fine di individuare la presenza di sottopopolazioni sono stati utilizzati due test, adatti a popolazioni non normali e omoschedastiche, che prendono il nome di Kruskal-Wallis test e il Wilcoxon test.

Nello specifico, il test di Kruskal-Wallis è un metodo non parametrico che confronta le mediane di diversi gruppi; grazie a questo è possibile stabilire la presenza o meno di sottogruppi differenti in base al p-value restituito. Un valore di tale parametro inferiore al livello di significatività (assunto pari a 5%) suggerisce di rifiutare l'ipotesi nulla secondo la quale esiste una sola popolazione di dati.

Qualora il test di Kruskal-Wallis ammetta la presenza di sottopopolazioni, esse saranno rilevate mediante il test di Wilcoxon, che evidenzia l'eventuale somiglianza tra i dati di ciascun campione a

coppie: l'ipotesi nulla del test è infatti quella per cui entrambi i campioni appartengano alla stessa popolazione.

3.4.2 Correlazione lineare mediante test di Spearman

Il test di correlazione non parametrico di Spearman permette di valutare le correlazioni lineari tra due variabili non normali mediante l'indice di correlazione “ ρ_s ” avente la seguente *Formula 3.4*:

$$\rho_s = \frac{\sum_i (r_i - \bar{r})(s_i - \bar{s})}{\sqrt{\sum_i (r_i - \bar{r})^2} \sqrt{\sum_i (s_i - \bar{s})^2}} \quad (3.4)$$

Il valore di ρ_s può variare tra -1 a 1: se l'indice è positivo e prossimo a 1, esso determina una correlazione lineare positiva forte viceversa un valore negativo tanto più vicino a -1 indica una correlazione negativa sempre più forte; al contrario, un indice prossimo allo zero denota una correlazione nulla. Sono stati assunti i seguenti range di significatività:

- Forte se $|\rho_s| > 0,7$
- Moderata se $0,3 < |\rho_s| < 0,7$
- Debole se $|\rho_s| < 0,3$

4 RISULTATI E COMMENTI

Nonostante il substrato floricolo sia apparentemente omogeneo, la composizione dello stesso ha presentato variazioni in termini di caratterizzazione chimico-fisica i cui risultati, ottenuti mediante le procedure descritte nel paragrafo 3.1, sono mostrati nell'appendice A e riassunti nelle *Figure 4.1 e 4.2*.

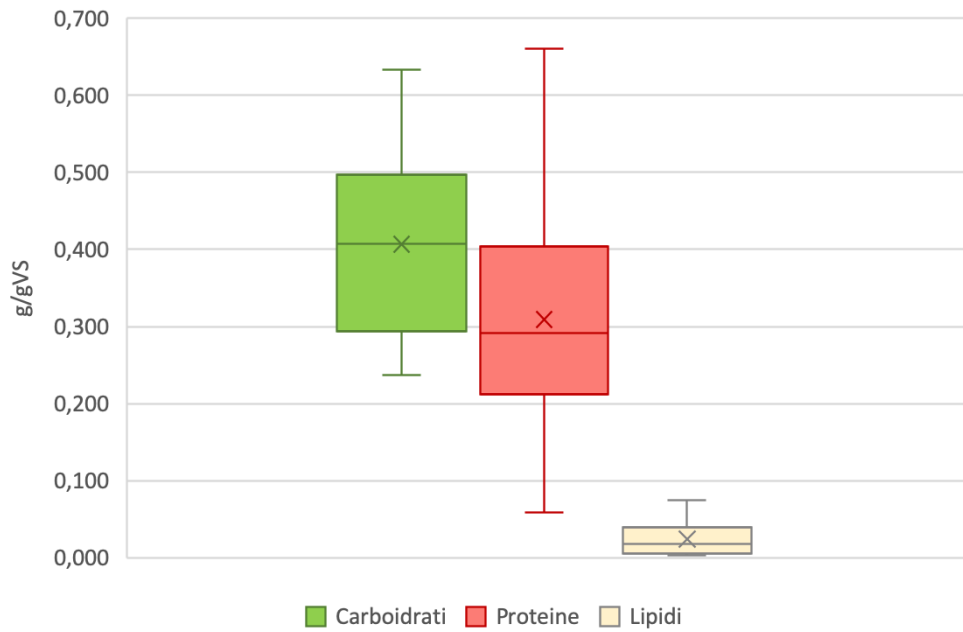


Figura 4.1 – Boxplot con variabilità dei Carboidrati, Proteine e Lipidi in g/gVS

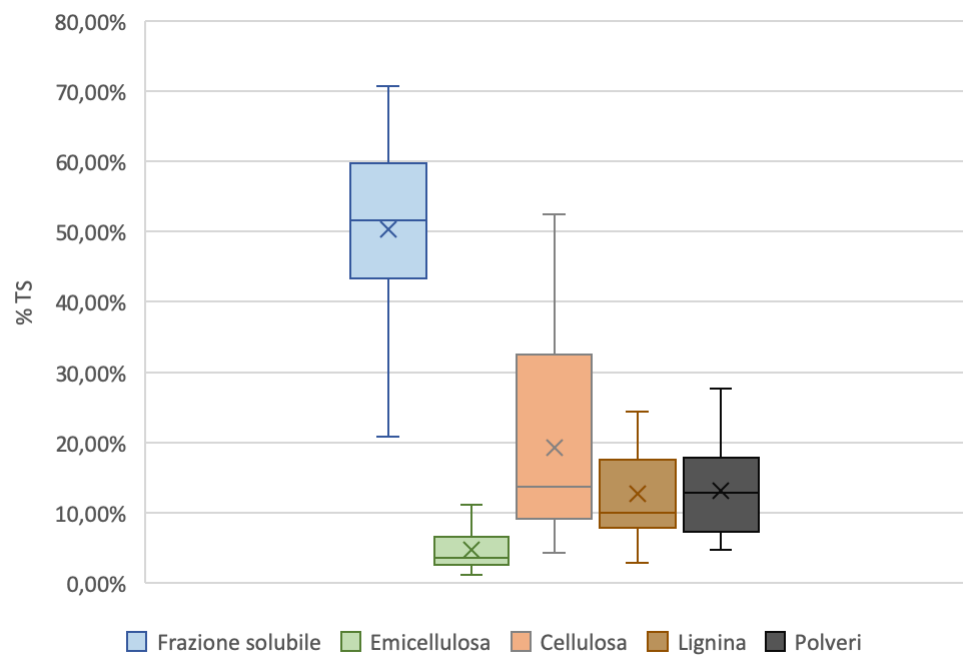


Figura 4.2 – Boxplot con variabilità della Frazione solubile, Emicellulosa, Cellulosa, Lignina e Polveri in %TS

Nel paragrafo 4.1 vengono quindi illustrati e discussi i risultati delle prove sperimentali per quanto riguarda la biodegradabilità dei diversi substrati floricoli e le rispettive cinetiche di biodegradazione (paragrafi 4.1.1 e 4.1.2) e viene effettuata un'analisi statistica degli stessi mediante software R[®] (paragrafo 4.1.3).

Nel paragrafo 4.2 si è poi eseguito un confronto tra prove di BMP operate su substrati biologici e non biologici al fine di valutare l'eventuale interferenza sulla produzione di metano dovuta alla presenza di fitofarmaci nei campioni.

Nel paragrafo 4.3 viene invece valutata la dipendenza del processo dalla temperatura come parametro operativo nelle prove sperimentali confrontando condizioni di esercizio mesofile (35°C) e termofile (50°C).

Il paragrafo 4.4 descrive il dimensionamento di massima del reattore biologico e la produzione di metano attesa dalla digestione anaerobica degli scarti floricoli del territorio.

4.1 Differenze tra i fiori

4.1.1 Prove di BMP e biodegradabilità

Come anticipato nel paragrafo 1.2.2, vi sono diverse metodologie per il calcolo della biodegradabilità anaerobica di un substrato. Nel caso di studio è stata utilizzata la *Formula 1.3* che rapporta la produzione sperimentale di metano in prove BMP con il valore di MMP (*Maximum Methane Potential*). Dal bilancio del COD si è derivato un valore di MMP pari a 0,35 Nm³/kgCOD che si riduce a 0,32 Nm³/kgCOD, nel caso in cui si assuma che parte del COD sia sfruttato per la crescita della biomassa e non possa fornire un contributo specifico nella produzione di metano.

Nella *Tabella 4.1* si riportano i valori di BMP derivati dalle prove sperimentali e la rispettiva biodegradabilità; gli andamenti delle curve di produzione di metano sono invece raggruppati nell'Appendice B. Si specifica che i valori di BMP riportati sono quelli riferiti al trentesimo giorno o in alternativa, nel caso in cui le prove siano state interrotte prima - per i motivi illustrati nel paragrafo 3.3 - è stato considerato come riferimento il 25esimo giorno poiché da assumersi come valore asintotico.

Tabella 4.1– Valori di BMP e di biodegradabilità da prove sperimentali

		BMP (NmL CH₄/gVS)	Biodegradabilità (%)
Stative (Altaica)	Steli	171,2 ± 7,9	39,69% ± 1,83%
	Fiori	112,0 ± 8,8	25,89% ± 2,03%
	Foglie	82,2 ± 9,2	16,73% ± 1,87%
Crisantemo giallo Ponpom	Steli	165,9 ± 15,6	41,21% ± 3,88%
Crisantemo viola	Steli	208,6 ± 7,2	50,12% ± 1,73%
	Fiori	140,8 ± 8,9	31,00% ± 1,96%
	Foglie	149,8 ± 2,3	33,85% ± 0,52%
Crisantemo giallo	Steli	162,2 ± 21,8	38,26% ± 5,14%
	Fiori	255,7 ± 1,3	56,24% ± 0,29%
	Foglie	201,3 ± 7,8	47,51% ± 1,84%
Crisantemo bianco	Steli	176,0 ± 2,5	40,64% ± 0,58%
	Fiori	253,2 ± 6,6	61,67% ± 1,61%
	Foglie	159,7 ± 13,5	35,87% ± 3,03%
Stative (Sinuatum)	Steli	187,8 ± 13,8	42,89% ± 3,15%
	Fiori	86,1 ± 11,2	20,18% ± 2,63%
	Foglie	140,7 ± 10,8	33,08% ± 2,54%
Calla	Steli	295,5 ± 0,3	69,13% ± 0,07%
	Fiori	330,4 ± 1,3	73,28% ± 0,29%
	Foglie	242,1 ± 6,6	56,25% ± 1,53%
Elleboro Winterbells	Steli	228,7 ± 9,6	55,78% ± 2,34%
	Fiori	nd	nd
	Foglie	252,3 ± 12,3	61,10% ± 2,98%
Gerbera	Steli	237,7 ± 15,6	54,28% ± 3,56%
	Fiori	281,4 ± 12,7	64,88% ± 2,93%
	Foglie	249,2 ± 17,9	53,54% ± 3,85%
Giglio	Steli	268,4 ± 14,5	63,44% ± 3,43%
	Fiori	312,3 ± 1,2	61,02% ± 0,23%
	Foglie	286,5 ± 13,1	58,24% ± 2,66%

Si noti come i valori di BMP e di biodegradabilità varino in un intervallo rispettivamente di $82,2 \pm 9,2$ NmLCH₄/gVS e $330,4 \pm 1,3$ NmLCH₄/gVS e di $16,73\% \pm 1,87\%$ e $73,28\% \pm 0,29\%$.

In generale è stato comunque verificato che la differenza delle tre componenti dello scarto fosse tale da poter considerare il rifiuto floricolo nella sua complessità (Figura 4.3 e Figura 4.4).

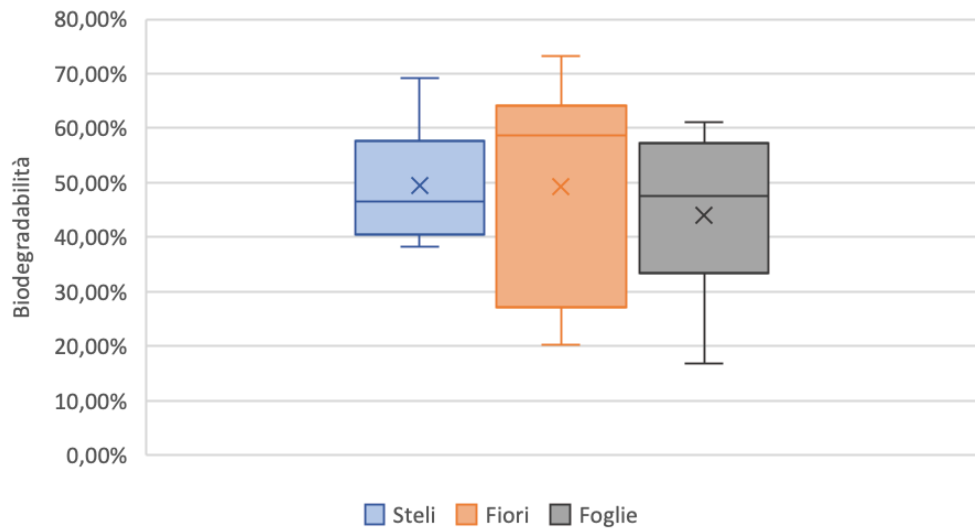


Figura 4.3 – Boxplot con variabilità della biodegradabilità delle tre componenti del fiore

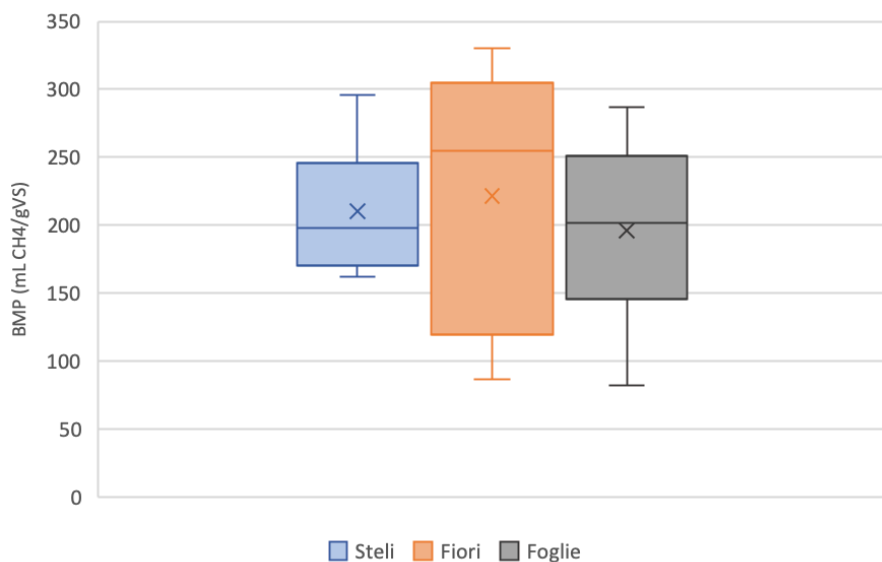


Figura 4.4 – Boxplot con variabilità del BMP delle tre componenti del fiore

In base ai risultati della *Figura 4.3*, la variabilità è stata ritenuta accettabile data anche l'assenza di outliers. Si riportano le biodegradabilità di riferimento per ogni substrato (*Tabella 4.2*).

Tabella 4.2 – Biodegradabilità medie delle tre componenti del fiore e biodegradabilità complessiva media

	Biodegradabilità (%)
Steli	49,54%
Fiori	49,27%
Foglie	44,02%
Substrato floricolo complessivo	47,61%

Il BMP medio stimato per tale substrato è di $207,5 \pm 9,4$ NmLCH₄/gVS, ottenuto come media pesata sul secco dei valori BMP per ogni cultivar e sua parte, valore concorde con gli intervalli medi di letteratura riportati in *Tabella 1.6*.

4.1.2 Cinetiche di biodegradazione

Note le considerazioni fatte nel paragrafo 1.2.2, è stato ritenuto opportuno valutare le cinetiche di biodegradazione a partire dai dati sperimentali relativi ai campioni analizzati. Ciò ha permesso di approfondire il comportamento dei vari substrati sottoposti a digestione anaerobica e di individuare con maggior precisione lo scenario di dimensionamento affrontato nel paragrafo 4.4.

In primo luogo, sono state selezionate le cinetiche teoriche di primo ordine e di Gompertz-modificata: esse sono infatti, come riassunto nel paragrafo 1.2.2.2, le più note e diffuse per l'approssimazione delle curve cumulate di BMP.

Con l'ausilio di un foglio di calcolo Excel[®], per ogni campione sono stati calcolati i parametri caratteristici di entrambe le cinetiche; i risultati sono riportati in *Tabella 4.3*.

Tabella 4.3 – Parametri cinetici di ogni substrato analizzato

		Gompertz-modificata			I ordine	
		A (NmLCH ₄ /gVS)	μ (mLCH ₄ /gVS/d)	λ (d)	A (NmLCH ₄ /gVS)	k (d ⁻¹)
Statiche (Michigan)	Steli	171,5	17,13	0	175,4	0,150
	Fiori	110,9	16,89	0	112,2	0,239
	Foglie	77,0	7,21	0	80,5	0,138
Crisantemo giallo Pompon	Steli	165,8	15,56	0	170,4	0,139
Crisantemo viola	Steli	206,3	16,44	0	217,2	0,114
	Fiori	141,7	15,74	0,043	144,9	0,170
	Foglie	151,9	10,01	0	164,6	0,089
Crisantemo giallo	Steli	159,2	17,23	0	166,7	0,157
	Fiori	251,0	65,10	0	253,9	0,402
	Foglie	201,1	39,02	0,052	204,3	0,298
Crisantemo bianco	Steli	171,4	17,27	0	182,1	0,140
	Fiori	253,9	32,10	0,174	263,0	0,182
	Foglie	158,7	24,20	0,158	162,8	0,224
Statiche (Sinuatum)	Steli	187,0	16,55	0	195,5	0,131
	Fiori	80,9	14,31	0	82,9	0,255
	Foglie	137,3	32,59	0	139,2	0,354
Calla	Steli	295,2	50,49	0,022	299,4	0,266
	Fiori	324,4	98,68	0	328,0	0,462
	Foglie	237,3	42,49	0	240,2	0,280
L'elleboro Winterbells	Steli	225,6	41,77	0	228,3	0,288
	Fiori	nd	nd	nd	nd	nd
	Foglie	251,5	104,82	0,124	252,9	0,610
Gerbera	Steli	234,9	30,61	0	238,6	0,202
	Fiori	279,9	35,74	0	290,0	0,189
	Foglie	248,9	52,90	0,207	252,7	0,311
Giglio	Steli	266,5	37,08	0	274,5	0,209
	Fiori	310,0	82,09	0,0001	313,3	0,412
	Foglie	277,9	73,24	0	281,7	0,398

Per ogni substrato analizzato, i grafici di confronto tra le prove sperimentali e le approssimazioni cinetiche sono stati raccolti nell'Appendice C. In secondo luogo, è stata individuata la distribuzione

teorica che meglio interpolasse ogni curva sperimentale di produzione di metano facendo riferimento al coefficiente di determinazione R^2 . I risultati sono riportati in *Tabella 4.4*, insieme con la differenza percentuale espressa in termini di $[R^2_{\text{I ordine}} - R^2_{\text{Gompertz}}] / R^2_{\text{I ordine}}$.

Tabella 4.4 – Coefficienti R^2 e migliori approssimazioni cinetiche

		Gompertz-mod R^2	I ordine R^2	Differenza (%)	Approssimazione migliore
Stalice (Michigan)	Steli	0,972	0,993	2,08%	I ordine
	Fiori	0,964	0,993	2,88%	I ordine
	Foglie	0,860	0,932	7,74%	I ordine
Crisantemo giallo Pompon	Steli	0,864	0,936	7,67%	I ordine
Crisantemo viola	Steli	0,992	0,998	0,60%	I ordine
	Fiori	0,996	0,986	-1,00%	Gompertz-mod
	Foglie	0,997	0,992	-0,58%	Gompertz-mod
Crisantemo giallo	Steli	0,988	0,998	1,03%	I ordine
	Fiori	0,989	0,996	0,70%	I ordine
	Foglie	0,993	0,991	-0,26%	Gompertz-mod
Crisantemo bianco	Steli	0,992	0,995	0,22%	I ordine
	Fiori	0,996	0,985	-1,16%	Gompertz-mod
	Foglie	0,997	0,988	-0,84%	Gompertz-mod
Stalice (Sinuatum)	Steli	0,979	0,986	0,71%	I ordine
	Fiori	0,927	0,972	4,68%	I ordine
	Foglie	0,973	0,987	1,37%	I ordine
Calla	Steli	0,993	0,991	-0,29%	Gompertz-mod
	Fiori	0,981	0,994	1,30%	I ordine
	Foglie	0,984	0,997	1,25%	I ordine
L'elleboro Winterbells	Steli	0,985	0,997	1,17%	I ordine
	Fiori	nd	nd	nd	nd
	Foglie	0,996	0,994	-0,25%	Gompertz-mod
Gerbera	Steli	0,979	0,997	1,85%	I ordine
	Fiori	0,990	0,999	0,85%	I ordine
	Foglie	0,998	0,987	-1,07%	Gompertz-mod
Giglio	Steli	0,996	0,996	-0,02%	Gompertz-mod
	Fiori	0,993	0,996	0,36%	I ordine
	Foglie	0,978	0,994	1,63%	I ordine

In generale, si noti come l'esistenza di un tempo di ritardo diverso da zero, in *Tabella 4.3*, ($\lambda > 0$) porti chiaramente, come prevedibile (vedi paragrafo 1.2.2.2), ad un'approssimazione ottima dei dati sperimentali, con l'equazione di tipo Gompertz-modificata in *Tabella 4.4*, mentre in tutti gli altri casi il modello cinetico di primo ordine risulta essere migliore.

Per il complesso delle prove sperimentali condotte, i coefficienti di determinazione delle cinetiche di primo ordine sono comunque sempre risultati maggiori o uguali a 0,932 per ogni substrato analizzato, dimostrando un'ottima verosimiglianza.

Al fine di valutare il modello complessivo associato al substrato floricolo, per quanto visto, si può concludere che la cinetica del primo ordine sia la più adatta da utilizzare, grazie anche alla sua maggior semplicità di utilizzo per il dimensionamento degli impianti di digestione anaerobica, come effettuato nel paragrafo 4.4.

In generale, sono stati considerati i seguenti intervalli di variabilità della costante k per le differenti componenti del fiore: tra 0,114 d^{-1} e 0,288 d^{-1} per gli steli, tra 0,170 d^{-1} e 0,462 d^{-1} per i fiori e tra 0,089 d^{-1} e 0,610 d^{-1} per le foglie. I valori superiori di ciascun intervallo risultano tra loro crescenti secondo questo ordine: steli, fiori e foglie.

In conclusione, è stato calcolato un valore di k pari a 0,249 d^{-1} per il rifiuto complessivo, ottenuto come media pesata sul secco di ciascun campione analizzato.

4.1.3 Analisi statistica dei dati

Come descritto nel paragrafo 3.4, l'analisi statistica dei dati si divide in due sezioni: la prima volta alla ricerca di eventuali sottopopolazioni statisticamente omogenee e la seconda avente lo scopo di individuare e quantificare le correlazioni tra i parametri di caratterizzazione del campione e i parametri di biodegradabilità e cinetici.

4.1.3.1 Inferenza statistica

Al fine di esplorare i dati sperimentali e verificare l'eventuale presenza di sottopopolazioni, è stato creato un dataset contenente le produzioni giornaliere di metano delle prove di BMP.

I passaggi della procedura statistica sono stati delineati nel paragrafo 3.4.1.

Il risultato per la verifica della normalità, viene riportato di seguito in *Figura 4.5*.

Shapiro-Wilk normality test

```
data: BMP_daily
W = 0.97392, p-value = 4.186e-10
```

Figura 4.5 – Risultato del test di Shapiro-Wilk

Essendo il valore di p-value inferiore al 5%, l'ipotesi nulla viene rifiutata e i dati non sono da considerarsi gaussiani.

Per quanto riguarda la verifica dell'omoschedasticità, è stato effettuato il test di Levene (*Figura 4.6*).

```
Levene's Test for Homogeneity of Variance (center = median)
  Df F value Pr(>F)
group 26  1.0155 0.4435
 701
```

Figura 4.6 – Risultato del test di Levene

Dal risultato del test si deduce che tale ipotesi è effettivamente verificata e quindi è corretto considerare i dati come omoschedastici.

Avendo quindi valutato le precedenti ipotesi, i test utilizzati, adatti per popolazioni non normali e omoschedastiche, sono stati il Kruskal-Wallis test (*Figura 4.7*) e il Wilcoxon test.

Kruskal-Wallis rank sum test

```
data: DatasetTot$BMP and as.factor(DatasetTot$Sample)
Kruskal-Wallis chi-squared = 428.97, df = 26, p-value < 2.2e-16
```

Figura 4.7 – Risultato del test di Kruskal-Wallis

Essendo il p-value inferiore al 5%, è da ammettersi la possibile presenza di più sottopopolazioni individuabili mediante il test di Wilcoxon, il cui risultato è riportato in Appendice D.

In conclusione, facendo riferimento a livelli di significatività del 10%, è stata dedotta la somiglianza solamente tra i campioni di gli steli dello statice (Michigan) (ST1) e le foglie del crisantemo bianco (LE5). Ciò quindi non ha permesso l'individuazione di sottopopolazioni omogenee per le varie parti del fiore quali foglie, fiori e steli. Non è stato possibile derivare modelli di distribuzione comuni per la produzione di metano.

Per tale motivo, l'analisi statistica dell'eventuale dipendenza del valore del BMP dalla composizione del substrato è stata svolta considerando il substrato floricolo nel suo insieme.

4.1.3.2 Correlazioni tra biodegradabilità e parametri di caratterizzazione

Con riferimento ai dati di biodegradabilità e di caratterizzazione mostrati in *Tabella 4.1* e in *Appendice A*, è stato ritenuto utile indagare la presenza di eventuali correlazioni tra le proprietà del singolo substrato e la biodegradabilità dello stesso mediante il test di Spearman.

Il test è stato effettuato su un dataset di 28 campioni e considerando il substrato floricolo senza distinzione fra le tre frazioni del residuo. I risultati vengono riportati in *Figura 4.8* e in *Appendice E*.

	Carbo	Proteins	Lipids	Sol_F	Hemi	Cell	Lig	Biodegr	BMP
Carbo	1.00	-0.60	-0.55	-0.29	0.39	0.55	-0.68	0.37	0.32
Proteins	-0.60	1.00	0.45	0.27	-0.34	-0.33	0.37	-0.30	-0.28
Lipids	-0.55	0.45	1.00	0.45	-0.49	-0.77	0.54	0.19	0.25
Sol_F	-0.29	0.27	0.45	1.00	-0.49	-0.71	-0.11	0.39	0.42
Hemi	0.39	-0.34	-0.49	-0.49	1.00	0.62	-0.34	-0.16	-0.16
Cell	0.55	-0.33	-0.77	-0.71	0.62	1.00	-0.53	-0.19	-0.25
Lig	-0.68	0.37	0.54	-0.11	-0.34	-0.53	1.00	-0.42	-0.38
Biodegr	0.37	-0.30	0.19	0.39	-0.16	-0.19	-0.42	1.00	0.97
BMP	0.32	-0.28	0.25	0.42	-0.16	-0.25	-0.38	0.97	1.00

Figura 4.8 – Indici di correlazione tra biodegradabilità e parametri di caratterizzazione tramite test di Spearman

Come si può notare dalla *Figura 4.8*, sono presenti alcune correlazioni.

In particolare, vi è una correlazione positiva moderata dei carboidrati e della frazione solubile con il BMP e una negativa moderata delle proteine e della lignina con lo stesso BMP.

Per quanto riguarda le correlazioni positive Sol_F (frazione solubile) – BMP e Carbo (carboidrati) – BMP, esse indicano come la presenza di un substrato biodegradabile favorisca la produzione di metano.

Al contrario, si è dimostrato che il contenuto di lignina abbia un'influenza negativa sulla biodegradabilità del substrato essendo la lignina stessa una frazione difficilmente biodegradabile in anaerobiosi, come anticipato nel paragrafo 1.2.2.1.

Infine, si ipotizza che la correlazione negativa tra proteine e BMP possa derivare dal fatto che le proteine fibrose siano insolubili e difficilmente idrolizzabili (Rodrigo A. Labatut, 2012).

In aggiunta, (Yangyang Li et al., 2017) afferma che un alto contenuto di glucosio può causare problemi nella decomposizione delle proteine in amminoacidi. Ciò potrebbe essere confermato dal rapporto di proporzionalità inversa tra le due componenti e tra le rispettive correlazioni con la biodegradabilità.

4.1.3.3 Correlazioni tra cinetiche e parametri di caratterizzazione

A partire dalle considerazioni fatte nel paragrafo 4.1.2, è stato possibile indagare l'eventuale presenza di correlazioni tra il parametro cinetico k di primo ordine e le caratterizzazioni dei campioni.

I risultati, ottenuti mediante test di Spearman, sono riportati in *Figura 4.9* e in Appendice F.

	Carbo	Proteins	Lipids	Sol_F	Hemi	Cell	Lig	k
Carbo	1.00	-0.60	-0.55	-0.29	0.39	0.55	-0.68	-0.29
Proteins	-0.60	1.00	0.45	0.27	-0.34	-0.33	0.37	0.09
Lipids	-0.55	0.45	1.00	0.45	-0.49	-0.77	0.54	0.45
Sol_F	-0.29	0.27	0.45	1.00	-0.49	-0.71	-0.11	0.31
Hemi	0.39	-0.34	-0.49	-0.49	1.00	0.62	-0.34	-0.27
Cell	0.55	-0.33	-0.77	-0.71	0.62	1.00	-0.53	-0.46
Lig	-0.68	0.37	0.54	-0.11	-0.34	-0.53	1.00	0.19
k	-0.29	0.09	0.45	0.31	-0.27	-0.46	0.19	1.00

Figura 4.9 – Indici di correlazione tra il parametro k parametri di caratterizzazione tramite test di Spearman

Poiché le correlazioni forniscono solo un'indicazione del rapporto tra k e i parametri di caratterizzazione, dai risultati ottenuti è possibile dedurre i seguenti aspetti.

Nello specifico si evidenziano correlazioni moderate positive con la frazione solubile poiché rappresenta la componente più rapidamente biodisponibile e negative moderate con la cellulosa essendo questa la frazione più difficilmente biodegradabile.

In generale è noto da letteratura che i lipidi siano la parte più lentamente biodegradabile in confronto ai carboidrati e le proteine; essi infatti presentano una velocità massima di idrolisi compresa tra 0,1 e $0,7 d^{-1}$. Nel caso in esame la correlazione positiva moderata non consente di ipotizzare che i lipidi siano rapidamente biodegradabili per quanto affermato sopra.

Si noti come vi siano correlazioni deboli negative tra il parametro k e il contenuto di carboidrati e di cellulosa. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che i carboidrati siano presenti in maggior quantità nelle frazioni fibrose intermedie quali emicellulosa e cellulosa.

Per quanto riguarda le proteine, esse non hanno presentato correlazioni significative con il parametro k confermando la difficoltà che i batteri hanno nell' idrolizzarle.

4.2 Influenza dei pesticidi

In base alle considerazioni fatte nel paragrafo 1.4 e nel paragrafo 2.5, è stato ritenuto opportuno verificare se la presenza di pesticidi compromettesse effettivamente la produzione di biogas dal substrato effettuando delle prove di BMP sui crisantemi gialli.

Tale substrato di confronto è stato scelto poiché nella provincia di Pistoia si producono molte varietà di crisantemi tra cui la crisantemina programmata, i crisantemi a fiore grande e quelli a Pompon; in prossimità della festa di Ognissanti, i campioni sono stati recuperati direttamente a Pescia coerentemente alle indagini del paragrafo 2.5.

Essendo il periodo massima produzione, sono stati individuati fiori biologici e non biologici che avessero pressoché le stesse caratteristiche di specie, età e grandezza così da rendere i risultati confrontabili. In *Figura 4.10* si riportano i campioni presi in esame.



Figura 4.10 – Campioni biologici e non biologici di crisantemi gialli

Una volta eseguite le prove di laboratorio, come descritte nel capitolo 3, sono stati analizzati i risultati ottenuti. Per mancanza di campione relativo alle foglie è stato possibile confrontare solo le cumulate di produzione di metano da fiori e steli.

Nella Figura 4.11 sono mostrati i risultati ottenuti dalle prove BMP, comparando la specie biologica con quella non biologica.

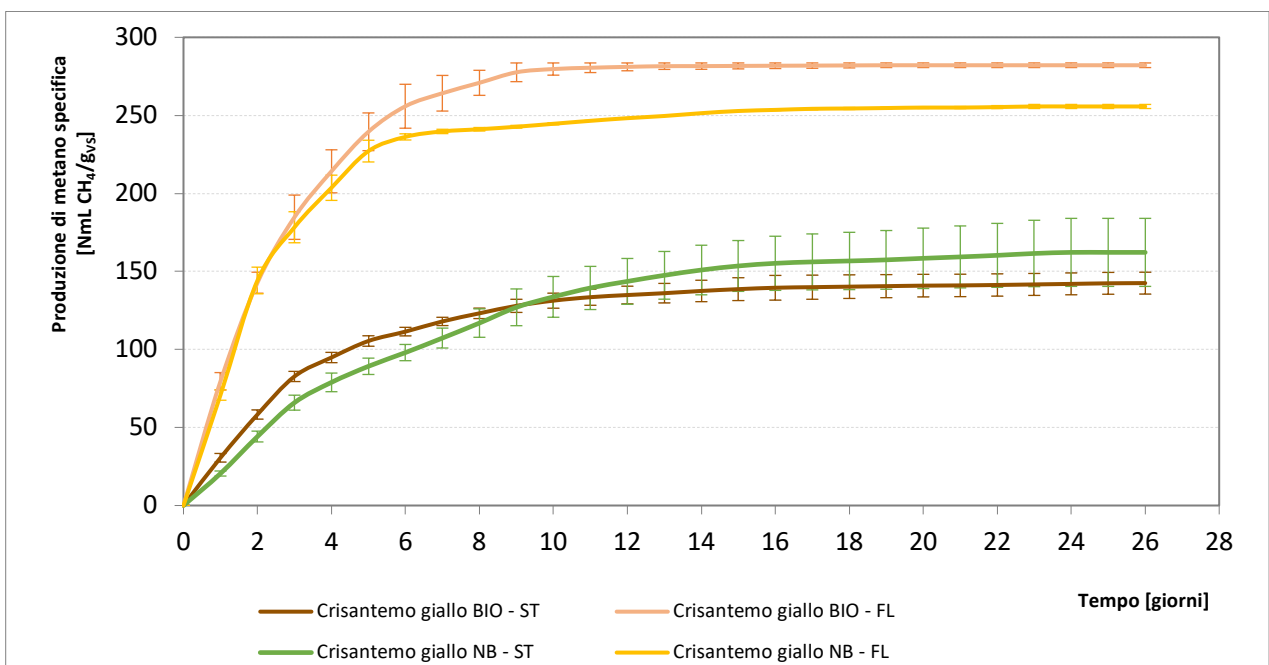


Figura 4.11– Curve di BMP a confronto relative a campioni biologici e non biologici

La differenza nella produzione di metano tra i campioni di fiori è di circa il 10%, con il massimo valore raggiunto dalla specie biologica pari a $282 \pm 1,48 \text{ NmLCH}_4/\text{gVS}$.

Per quanto riguarda gli steli, si noti come la sovrapposizione della deviazione standard renda le curve cumulate affini al valore di plateau pari a circa $150 \text{ NmLCH}_4/\text{gVS}$.

Non sono quindi presenti comportamenti riconoscibili e associabili alla presenza di pesticidi nell'andamento della produzione di metano.

Per quanto riguarda la biodegradabilità dei substrati, non si notano differenze significative tra i campioni biologici e non biologici (*Tabella 4.5*)

Tabella 4.5 – Confronto della biodegradabilità tra crisantemi biologici e non biologici

		Crisantemo Non Biologico	Crisantemo Biologico
Biodegradabilità	Steli	$38,26\% \pm 5,14\%$	$31,67\% \pm 1,55\%$
	Fiori	$56,24\% \pm 0,29\%$	$60,10\% \pm 0,32\%$
	Foglie	$47,51\% \pm 1,84\%$	nd

Le due tipologie di fiori sono state anche confrontate dal punto di vista dei modelli cinetici (*Tabella 4.6*)

Tabella 4.6 – Confronto tra la cinetica di I ordine e la Gompertz-modificata di substrati biologici e non biologici

		R² (Gompertz- modificata)	R² (I ordine)	Migliore approssimazione
Crisantemo Non Biologico	Steli	0,988	0,998	I ordine
	Fiori	0,989	0,996	I ordine
	Foglie	0,993	0,991	Gompertz-mod
Crisantemo Biologico	Steli	0,982	0,999	I ordine
	Fiori	0,992	0,999	I ordine
	Foglie	nd	nd	nd

La cinetica di primo ordine si è dimostrata essere la migliore per entrambi i casi di studio, indipendentemente dalla presenza di pesticidi. Nell'Appendice G vengono riportati i grafici delle cumulate sperimentali comparate alle cinetiche individuate.

Anche per quanto riguarda le rispettive costanti cinetiche k (Tabella 4.7), non si sono evidenziate particolari differenze.

Tabella 4.7- Parametro k (I ordine) di campioni biologici e non biologici

	k (I ordine)	
	Crisantemo Non Biologico	Crisantemo Biologico
Steli	0,157	0,268
Fiori	0,402	0,360
Foglie	0,298	nd

Come già citato nel paragrafo 1.4, i maggiori problemi riferiti alla produzione di biogas dovuti all'utilizzo di pesticidi riguardano generalmente un accumulo di acidi grassi e una simil-inibizione della fase metanigena; ciò si verifica da letteratura per concentrazioni nel reattore dell'ordine delle decine di mg/L per ciascun principio attivo.

Seppur tali considerazioni siano da attribuirsi alla presenza di principi attivi differenti da quelli citati nel paragrafo 2.5, non essendosi verificate condizioni sfavorevoli nelle prove di laboratorio, è possibile dedurre che:

- le concentrazioni di principi attivi non sono sufficientemente elevate da interferire con la digestione anaerobica (come calcolato nel paragrafo 2.5)
- e/o i principi attivi più diffusi nella provincia di Pistoia risultano disturbare meno le fasi del processo.

4.3 Influenza della temperatura

In questo paragrafo si valutano gli effetti variabili nella produzione di biogas in dipendenza dalla temperatura. È noto che la digestione termofilia garantisce cinetiche di idrolisi delle componenti complesse più rapide e quindi, maggiori produzioni di metano a pari tempi di residenza; d'altro canto, tale processo ha maggiori fabbisogni termici e può risultare più instabile.

È stato quindi effettuato un confronto tra le condizioni mesofile (35°C) e termofile (50°C) per differenti substrati floricoli.

Entrambe le prove sono state condotte su differenti campioni così da assicurare risultati più consistenti. In particolare, sono stati scelti i seguenti substrati di confronto:

- Giglio – foglie (LE) e steli (ST)
- Crisantemi – steli (ST)
- Stative – fiori (FL)

In *Tabella 4.8*, sono mostrati i valori massimi di BMP ottenuti e le rispettive percentuali di biodegradabilità. Si riportano inoltre in Appendice H gli andamenti delle curve di produzione di metano. Ad eccezione dello stative, negli altri casi si osserva sempre che il $BMP_{\text{mesofilo}} > BMP_{\text{termofilo}}$, con differenze superiori al 50% e fino al 250 % (steli crisantemo).

Tabella 4.8 – Valori di BMP al 25esimo giorno e di biodegradabilità in condizioni mesofile e termofile

Nome fiore	Condizioni	Frazione	BMP ₂₅ (NmLCH ₄ /gVS)	Biodegradabilità
Crisantemo	Mesofile	Steli	162,2 ± 21,8	38,27% ± 5,14%
Crisantemo	Termofile	Steli	60,6 ± 17,2	14,30% ± 4,05%
Giglio	Mesofile	Foglie	286,5 ± 13,2	58,24% ± 2,67%
Giglio	Termofile	Foglie	219,1 ± 7,5	44,53% ± 1,53%
Giglio	Mesofile	Steli	268,4 ± 14,5	63,18% ± 3,41%
Giglio	Termofile	Steli	167,1 ± 2,9	39,34% ± 0,68%
Stative (altaica)	Mesofile	Fiori	110,7 ± 7,9	25,59% ± 1,83%
Stative (altaica)	Termofile	Fiori	146,4 ± 12,8	33,84% ± 2,96%

Le prove sperimentali condotte confermano quindi, in generale, quanto riportato in letteratura (paragrafo 1.3), ovvero che per i substrati floricoli le condizioni mesofile sono generalmente le più favorevoli al processo di digestione anaerobica.

Ciò è confermato anche da (Rodrigo A. Labatut, 2012) che afferma come substrati aventi un contenuto di lignina (in base VS) maggiore dell'8%, come quello floricolo, siano maggiormente degradabili in condizioni mesofile rispetto a quelle termofile.

Si ipotizza che, nel caso dello statiche, le migliori prestazioni termofile siano da attribuirsi ad una maggiore efficienza di idrolisi nelle fasi iniziali di processo, come si nota dal rispettivo grafico in Appendice H. Nel caso degli altri substrati invece, già sufficientemente biodegradabili in mesofilia, tale aumento di temperatura può aver provocato un'eccessiva velocità di degradazione che ha portato a fenomeni di simil-inibizione.

Tali fenomeni potrebbero essere dovuti al fatto che in digestione termofila si siano verificati accumuli di ammoniaca a causa di una maggiore degradazione delle proteine fibrose.

L'ammoniaca ha infatti la capacità di bloccare l'attività batterica penetrando la parete cellulare dei microrganismi (Angelidaki & Ahring, 1993).

Tale ipotesi è confermata da (E Ficara et al., 2014) che sostiene come la frazione di ammoniaca libera (NH_3) sia proporzionale al pH ed alla temperatura, secondo la *Formula 4.2*

$$\frac{[\text{NH}_3\text{-N}]}{[\text{NH}_4\text{-N}]} = \frac{10^{\text{pH}}}{e^{6344/(273+T)}} \quad (4.2)$$

In presenza di anidride carbonica, l'ammoniaca nel reattore reagisce formando NH_4HCO_3 (*Formula 4.3*), specie chimica maggiormente responsabile della produzione di alcalinità.



Quanto affermato è confermato anche dallo studio (Cavinato et al., 2013) in cui si dimostra come, nel caso di co-digestione di fanghi attivi e FORSU, test mesofili e termofili presentino simili pH e VFA ma un costante incremento dell'alcalinità e dell'ammoniaca in funzione della temperatura di esercizio.

A dimostrazione di ciò, nel caso termofilo in esame, è stata misurata a fine prova una presenza di alcalinità in termini di mgCaCO_3/L superiore rispetto al caso mesofilo, come si riporta in *Tabella 4.9*.

Tabella 4.9- Confronto tra pH e alcalinità relativo alle prove condotte in condizioni mesofile e termofile

Condizioni Mesofile			Condizioni Termofile		
Alcalinità (mgCaCO ₃ /L)	pH iniziale	pH finale	Alcalinità (mgCaCO ₃ /L)	pH iniziale	pH finale
2.026	7,21	6,76	5.166	8,32	7,42
2.474	7,06	6,94	5.591	8,07	7,49
2360	7,23	7,08	4.458	8,08	7,39
2083	7,38	7,06	4.963	8,03	7,42

Un'ulteriore analisi effettuata concerne le cinetiche di degradazione; in Appendice I si riportano gli andamenti sperimentali delle cumulate di produzione di metano e dei modelli cinetici a confronto.

In Tabella 4.10 sono riassunti i parametri k per ogni campione analizzato in condizioni mesofile e termofile.

Tabella 4.10 – Parametro cinetico k del primo ordine per condizioni mesofile e termofile

	k (d ⁻¹)	
	Mesofile	Termofile
Crisantemi - Steli	0,157	0,149
Gigli - Foglie	0,398	0,465
Gigli - Steli	0,398	0,375
Stalice (altaica) - Fiori	0,239	0,294

Non si evidenziano particolari differenze tra i casi analizzati, se non nel caso delle foglie di giglio, con un aumento della velocità poco inferiore al 15% in condizioni termofile rispetto alle mesofile.

In conclusione, dai risultati ottenuti è possibile dedurre che la degradazione anaerobica di substrati floricoli è più efficace in condizioni mesofile rispetto a quelle termofile e che quest'ultime potrebbero essere soggette a fenomeni di instabilità e/o inibizione dovuti ad una forte alterazione degli equilibri del processo.

4.4 Dimensionamento di massima del reattore biologico

Al fine di valutare il volume del digestore anaerobico atto alla valorizzazione del substrato floricolo, si fa riferimento alla quantità di scarto prodotta nella provincia di Pistoia, stimata in termini di rifiuto tal quale nel paragrafo 2.4 pari a 118,6 tFM/mese. Assumendo dall'Appendice A un valore medio di VS/FM dello scarto complessivo di 16,42%, si ottiene un quantitativo mensile su base secca pari a 19,5 tVS/mese.

Nota dal progetto *SumFlower* la densità del rifiuto floricolo di 150 kgFM/m³, si deriva un tenore di secco pari a 2,46% (*Formula 4.4*).

$$t.secco \left[\frac{kg VS}{kg fango} \right] = Densità \left[\frac{kg FM}{m^3} \right] \cdot 0,1642 \left[\frac{kg VS}{kg FM} \right] \cdot \frac{1}{1000} \left[\frac{m^3}{kg fango} \right] \quad (4.4)$$

Al fine di ottimizzare tale parametro e in accordo con quanto affermato nel paragrafo 1.3, si suggerisce la presenza di un pretrattamento meccanico di triturazione che favorisca la disponibilità della materia organica, raddoppiando così la densità del rifiuto tal quale e portando il tenore di secco al valore accettabile di circa il 5%. Si prevede quindi un volume mensile di scarto da gestire di 395,2 m³/mese.

Con riferimento alla *Formula 4.5*, che esprime il rendimento degradativo a dato HRT, per un processo operante con cinetica di primo ordine, assumendo come dato di progetto un rendimento degradativo della sostanza organica biodegradabile anaerobicamente (η) pari all'85% e un valore di k medio di 0,249 d⁻¹ come calcolato nel paragrafo 4.1.2, si ricava un HRT di 23 giorni.

$$1 - \eta = \frac{1}{1+k \cdot HRT} \quad (4.5)$$

Si stima quindi il volume del digestore secondo la *Formula 4.6* pari a 303 m³ con rispettivo carico volumetrico di 2,14 kgVS/m³/d, individuato dalla *Formula 4.7*.

$$V_{dig} [m^3] = Scarto\ verde \left[\frac{m^3}{mese} \right] \cdot HRT [d] \cdot \frac{1}{30} \left[\frac{mese}{d} \right] \quad (4.6)$$

$$Cv \left[\frac{kgVS}{m^3 \cdot d} \right] = Scarto\ secco \left[\frac{t VS}{mese} \right] \cdot V_{dig} [m^3] \cdot \frac{1}{30} \left[\frac{mese}{d} \right] \cdot 1000 \left[\frac{kgVS}{tVS} \right] \quad (4.7)$$

Per quanto riguarda il metano prodotto, questo è calcolato come corrispondente all'85% del BMP medio in precedenza calcolato ($207,5 \pm 9,4 \text{ NmLCH}_4/\text{gVS}$) che, moltiplicato per il carico di VS alimentati, determina una produzione complessiva di metano pari a $114,5 \text{ Nm}^3/\text{d}$.

Assumendo il $\text{PCI}_{\text{metano}} = 9,94 \text{ kWh/Nm}^3$, tramite la *Formula 4.8* si ottiene una potenza lorda del metano prodotto pari a $47,4 \text{ kW}$ e un'energia giornaliera di $1.137,7 \text{ kWh}$.

$$\text{Potenza lorda [kW]} = \text{PCI}_{\text{metano}} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{Nm}^3} \right] \cdot \text{Metano} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{d}} \right] \cdot \frac{1}{24} \left[\frac{\text{d}}{\text{h}} \right] \quad (4.8)$$

Ipotizzando di utilizzare il biogas così prodotto in una caldaia avente rendimento dell'80%, si ricava la potenza calorifica di tale caldaia di $37,9 \text{ kW}$.

Si osserva, a conclusione di questo dimensionamento preliminare, che l'invio a digestione anaerobica dei rifiuti floricoli oggetto di questa tesi consentirebbe di disporre di una potenza termica energetica di alcune decine di kW e coprirebbe circa il 9,25% della domanda annuale di energia utilizzata nel riscaldamento delle serre, ipotizzando uno stoccaggio del metano prodotto.

La realizzazione di un impianto dedicato a solo questa matrice, sulla base delle ipotesi fatte in relazione all'estensione delle coltivazioni e alla produzione di rifiuti, non è risultata quindi opportuna, da molti punti di vista, tenuto conto delle necessità ed oneri di trasporto degli scarti e della difficoltà di recapitare alle diverse aziende il calore per il riscaldamento delle serre.

Per contro, la gestione di tali scarti in un impianto di digestione anaerobica locale già esistente permetterebbe di valorizzare un substrato che si è comunque dimostrato essere adatto a tale scopo.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state approfondite differenti tematiche inerenti alla valorizzazione degli scarti floricoli prodotti nella Provincia di Pistoia mediante digestione anaerobica.

Nello specifico il progetto *FlowerPower*, nel quale il presente elaborato si inserisce, ha avuto lo scopo primario di valutare la quantità di scarto da gestire sul territorio in esame. Essendo il residuo floricolo un rifiuto speciale senza obblighi di smaltimento, esso non è generalmente contabilizzato dagli enti pubblici locali e ciò ha portato a valutare alternative di stima del quantitativo di interesse. L'intenzione originaria del progetto era quella di quantificare in loco lo scarto prodotto con visite periodiche ad una decina di aziende sul territorio; a causa delle restrizioni dovute alla pandemia COVID-19 ciò non è stato possibile. In ogni caso, le limitate visite a Pescia hanno permesso di prelevare campioni locali e fornire una metodologia di quantificazione dello scarto replicabile per un futuro approfondimento.

Data la situazione, la soluzione sperimentale scelta è stata quella di adottare uno scarto specifico areale medio, quantificato nel progetto *SumFlower* pari a $0,065 \text{ kg}_{\text{scarto}}/\text{m}^2/\text{mese}$, limitando lo studio alla stima dell'estensione del comparto floricolo pistoiese. In questo senso, le maggiori difficoltà riscontrate hanno riguardato l'assenza e/o l'obsolescenza di dati nazionali e regionali riferiti alla sola coltivazione di fiori recisi. Sono state quindi stimate, grazie al contributo di enti quali il MEFIT e la Camera di Commercio di Pistoia e Prato, le estensioni delle aziende attive nel settore aventi numeri ATECO 2007 01.19.1 e 01.19.2 (riferiti a "aziende produttrici di fiori recisi in serre e pieno campo") pari a 179,2 ha, di cui 50,3 ha in serra.

Da ciò è stato possibile derivare una produzione media mensile di scarti floricoli sul territorio pari a 118,6 t/mese.

In contemporanea a tali valutazioni è stata svolta un'analisi sperimentale presso il Laboratorio A. Rozzi del Polo di Cremona con lo scopo di determinare il potenziale metanigeno delle diverse varietà di fiori. Tali specie sono state individuate sulla base di interviste ad aziende e commercianti locali e con il supporto di enti quali Flora Toscana. Nello specifico sono state analizzate le seguenti specie: *Limonium Altaica*, *Chrysanthemum (Pompon, Indicum, Leucanthemum)*, *Limonium Sinuatum*, *Zantedeschia Aethiopica*, *Helleborus Magnificent*, *Gerbera Hybrida* e *Lilium Ornamentale*.

Al fine di analizzare tali residui, essi sono stati suddivisi nelle tre frazioni principali quali fiore, stelo e foglia per valutarne le potenzialità di ciascuna; in totale sono stati quindi analizzati 27 campioni.

La prima tipologia di analisi ha previsto la caratterizzazione chimico-fisica di ogni substrato volta a quantificare i seguenti parametri: VS, TS, COD, proteine, lipidi, carboidrati e fibre.

In seguito, per ogni campione, sono state effettuate prove di BMP in triplo così da poterne valutare la biodegradabilità, espressa come rapporto tra il potenziale massimo metanigeno in termini di COD e $320 \text{ NLCH}_4/\text{kgCOD}$. I risultati hanno mostrato un valore medio riferito alle tre frazioni pari a 49,3 % per i fiori, 49,5 % per gli steli e 44 % per le foglie. Essendo la variabilità dei risultati accettabile, è stato possibile considerare il substrato nel suo complesso con una biodegradabilità media di 47,6 % e una produzione media di metano di $207,5 \text{ NLCH}_4/\text{gVS}$.

Sono stati poi determinati i modelli cinetici che meglio approssimassero le curve sperimentali di produzione di metano di ciascun campione ponendo a confronto quello di primo ordine e quello di Gompertz-modificato. Da quest'analisi è risultato che il modello cinetico del primo ordine fosse quello migliore, essendo caratterizzato da coefficienti di determinazione R^2 sempre superiori a 0,932. Per questo motivo è stato approfondito il campo di variazione del parametro k per le tre frazioni merceologiche: per gli steli $0,114 \text{ d}^{-1} < k < 0,288 \text{ d}^{-1}$, per i fiori $0,170 \text{ d}^{-1} < k < 0,460 \text{ d}^{-1}$ e per le foglie $0,089 \text{ d}^{-1} < k < 0,610 \text{ d}^{-1}$; è stato assunto come valore di riferimento $0,249 \text{ d}^{-1}$ per il rifiuto complessivo.

Sulla base dei dati ottenuti, è stata effettuata un'analisi statistica con lo scopo sia di individuare la presenza di eventuali sottopopolazioni tra i campioni sia di valutare le possibili correlazioni tra le caratteristiche del substrato e parametri quali la biodegradabilità e k .

Mediante l'utilizzo del test di Wilcoxon su un dataset di valori di produzione giornaliera di metano, non è stato possibile individuare le sottopopolazioni attese e di conseguenza le rispettive distribuzioni statistiche.

D'altro canto, il test non parametrico di Spearman ha permesso di specificare alcuni nessi di rilievo. Nello specifico la biodegradabilità si è dimostrata essere moderatamente correlata con la frazione solubile e con i carboidrati, come era prevedibile. Al contrario, si sono rilevate correlazioni negative, oltre a quelle attese relative al contenuto di lignina, anche con le proteine. Ciò potrebbe essere dovuto

ad un'elevata presenza nel substrato di proteine fibrose, particolarmente insolubili e difficilmente idrolizzabili.

Per quanto riguarda le correlazioni con il parametro cinetico k , esse hanno evidenziato un'influenza positiva dei lipidi in quanto componente rapidamente biodegradabile. I carboidrati invece, seppur favoriscano la produzione di metano come dimostrato, risultano essere correlati negativamente con tale parametro: si ipotizza che tale comportamento sia da attribuirsi ad un'elevata percentuale degli stessi nelle frazioni di emicellulosa e cellulosa, lentamente biodegradabili.

Un ulteriore scopo del progetto di tesi è stato quello di valutare l'influenza della presenza di pesticidi nei processi di digestione anaerobica. In primo luogo, sono stati quindi individuati i principi attivi di maggior utilizzo nella provincia di Pistoia quali: gli erbicidi Glifosate (e AMPA) e Pendimetalin, i fungicidi Boscalid e Penconazolo e gli insetticidi-acaricidi Spinosad, Acetamiprid e Cloropirifos. Grazie ai dati riferiti ai dosaggi effettuati dall'azienda agricola "Terra Mia" di Massimiliano Martini nel periodo estivo 2019, è stato possibile stimare una concentrazione massima di fitofarmaci presenti nello scarto. Ipotizzando che tutti i composti dosati si accumulino sulle piante senza dispersioni nell'ambiente e senza decadimenti, la concentrazione dei principi attivi attesa nelle prove di BMP si è dimostrata essere nettamente inferiore a quelle individuate in letteratura come potenzialmente inibente nei processi di digestione anaerobica. A testimonianza di ciò, è stato svolto un duplice test di confronto tra steli e fiori di crisantemi biologici e non biologici prelevati in loco aventi caratteristiche simili di età e dimensione. I risultati hanno dimostrato come non vi siano differenze sostanziali tra le due tipologie di campione sia per quanto riguarda la biodegradabilità sia per quanto riguarda le cinetiche di processo.

Le ultime prove di BMP sono state condotte con lo scopo di determinare le migliori condizioni di temperatura per il processo di digestione dei fiori. Nello specifico sono stati effettuati confronti a 35°C e 50°C relativi a: steli dei crisantemi (ST4), foglie e steli del giglio (LE10 e ST10) e fiore dello statice altaica (FL1). I risultati delle prove hanno dimostrato che la mesofilia è generalmente la condizione migliore per tali substrati, come confermato da letteratura, con rese di produzioni di metano inferiori del 63% per ST4, 23% per LE10 e 38% per ST10 nel caso termofilo. Si ipotizza che in condizioni termofile si siano verificati fenomeni di simil-inibizione dovuti ad una maggiore degradazione delle proteine fibrose e di conseguenza ad accumuli di NH_3 nel reattore, sostanza in grado di penetrare la parete cellulare dei batteri; inoltre, in presenza di CO_2 , l'ammoniaca

reagisce formando NH_4HCO_3 , composto responsabile della produzione di alcalinità. A conferma di questa possibile interferenza, l'alcalinità è stata sperimentalmente quantificata a fine prova in termini di mgCaCO_3/L in entrambe le condizioni di temperatura di esercizio per ogni campione, risultando essere sempre circa pari al doppio a 50°C rispetto a 35°C .

Per il FL1, in cui le condizioni mesofile hanno garantito scarse produzioni di metano (intorno a $100 \text{ mLCH}_4/\text{gVS}$), si è riscontrato invece un miglioramento della biodegradabilità a 50°C . Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che in questo caso vi sia una maggior efficienza di idrolisi nelle fasi iniziali di processo.

Infine, si è valutata la fattibilità impiantistica di un digestore che valorizzi esclusivamente gli scarti floricoli della provincia di Pistoia. A tal proposito è stato ricavato un volume utile del reattore di 303 m^3 , associato ad una potenza utile di $37,9 \text{ kW}$ nell'ipotesi di combustione del metano prodotto in caldaia. Seppur si sia dimostrato che il substrato floricolo risulta essere biodegradabile in anaerobiosi, la co-digestione di tali scarti in impianti locali già esistenti potrebbe rappresentare la soluzione più indicata rispetto alla realizzazione di un impianto dedicato esclusivamente alla valorizzazione di tale residuo.

In conclusione, sulla base dei risultati ottenuti, si suggeriscono approfondimenti futuri su alcuni aspetti del progetto legati all'attività sperimentale di laboratorio e ad una stima del rifiuto complessivo più accurata.

Per quanto riguarda la prima parte, sarebbe opportuno verificare quanto ipotizzato e in particolare effettuare:

- analisi per constatare l'abbondanza di proteine fibrose nel substrato floricolo per determinare se queste siano effettivamente responsabili della proporzionalità inversa con la biodegradabilità;
- valutazioni sperimentali sulle concentrazioni reali dei singoli principi attivi nei campioni non biologici, stabilendone le concentrazioni limite di inibizione;
- prove di BMP in termofilia utilizzando inoculi differenti e misurazioni riguardo il quantitativo di ammoniaca a fine prova nei reattori per certificare l'impatto simil-inibitore della stessa;

- prove in continuo di co-digestione con materiale organico già sfruttato in anaerobiosi negli impianti locali.

Infine, sarebbe opportuno effettuare una campagna di raccolta annuale per quantificare con maggior accuratezza la produzione di scarto floricolo sul territorio pistoiese, valutandone le variazioni stagionali. A tal fine, è possibile fare riferimento alla metodologia di raccolta mostrata nel presente elaborato e approfondita nel progetto *SumFlower*, applicandola in maniera costante su più aziende durante l'anno.

BIBLIOGRAFIA

- Abu-Dahrieh, J. K., Orozco, A., Ahmad, M., & Rooney, D. (2011). *The Potential for Biogas Production from Grass*. Amman.
- Agricoltura Veneto. (2007). *La filiera florovivaistica del Veneto*.
- Agüera, F., Aguilar, M. A., & Aguilar, F. J. (2006). Detecting greenhouse changes from QuickBird imagery on the Mediterranean coast. *International Journal of Remote Sensing*, 27(21), 4751–4767. <https://doi.org/10.1080/01431160600702681>
- Agüera, F., & Liu, J. G. (2009). Automatic greenhouse delineation from QuickBird and Ikonos satellite images. *Computers and Electronics in Agriculture*, 66(2), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2009.02.001>
- Aguilar, M. A., Vallario, A., Aguilar, F. J., Lorca, A. G., & Parente, C. (2015). Object-based greenhouse horticultural crop identification from multi-temporal satellite imagery: A case study in Almeria, Spain. *Remote Sensing*, 7(6), 7378–7401. <https://doi.org/10.3390/rs70607378>
- Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (1993). Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 38(4), 560–564. <https://doi.org/10.1007/BF00242955>
- Apat-Irsa-Cnr. (2003). *Metodi Analitici per le Acque. Manuali e Linee Guida 29/2003*.
- APHA. (2005). *Standard Methods For the Examination of water and wastewater*.
- Blaschke, T. (2010). Object based image analysis for remote sensing. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 65(1), 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2009.06.004>
- Cavinato, C., Bolzonella, D., Pavan, P., Fatone, F., & Cecchi, F. (2013). Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors. *Renewable Energy*, 55, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.12.044>

- Chen, S., Gong, W., Mei, G., & Han, W. (2011). Anaerobic biodegradation of ethylthionocarbamate by the mixed bacteria under various electron acceptor conditions. *Bioresource Technology*, *102*(22), 10772–10775. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.030>
- CREA. (2018). *Annuario dell'agricoltura italiana 2018: Vol. LXXII*.
- Deb, D., Singh, A., & Kumar, S. (2018). *Remote Sensing Techniques in Horticulture*. 39–48.
- Doaguie, A. R., Ghazanfari, A., & Tabil, L. G. (2012). Mesophilic anaerobic digestion of damask rose bagasse with different proportions of cattle manure. In *CANADIAN BIOSYSTEMS ENGINEERING* (Vol. 54, Issue 1).
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). *Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances*.
- Elefsiniotis, P., & Li, W. (2008). Biodegradation behavior of agricultural pesticides in anaerobic batch reactors. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, *43*(2), 172–178. <https://doi.org/10.1080/03601230701795197>
- Ficara, E., Malpei, F., Martinucci, E., & Porqueddu, I. (2014). La misura della degradabilità anaerobica. *Ed. Polo Territoriale Di Cremona*.
- Ficara, Elena, Marazzi, F., Porqueddu, I., & Malpei, F. (2015). Introduzione alla digestione anaerobica : il processo e gli impianti. *Fabbrica Della Bioenergia*, 58.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2014). *The International Code of Conduct on Pesticide Management*.
- Frankowski, J., Zaborowicz, M., Dach, J., Czekala, W., & Przybył, J. (2020). Biological waste management in the case of a pandemic emergency and other natural disasters. determination of bioenergy production from floriculturalwaste and modeling of methane production using deep neural modeling methods. *Energies*, *13*(11). <https://doi.org/10.3390/en13113014>
- Gai, Y., Fan, W., Xu, X., & Zhang, Y. (2011). Flower species identification and coverage estimation

based on hyperspectral remote sensing data. *International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*, 1243–1246. <https://doi.org/10.1109/IGARSS.2011.6049424>

Gansberger, M., Montgomery, L. F. R., & Liebhard, P. (2015). Botanical characteristics, crop management and potential of *Silphium perfoliatum* L. as a renewable resource for biogas production: A review. In *Industrial Crops and Products* (Vol. 63, pp. 362–372). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.047>

García-Mancha, N., Monsalvo, V. M., Puyol, D., Rodriguez, J. J., & Mohedano, A. F. (2017). Enhanced anaerobic degradability of highly polluted pesticides-bearing wastewater under thermophilic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 320–329. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.032>

INEA. (2001). *Annuario dell'agricoltura italiana*.

Insabato, G., Malpei, F., & Scaglione, D. (2014). Aspetti tecnici e normativi dell'utilizzo di sottoprodotti in impianti biogas. In *Pubblicazioni divulgative della Fabbrica della Bioenergia*.

Isabella Porqueddu. (2014). *Open Open Day Day Fabbrica Fabbrica della della Bioenergia Bioenergia-BMP e dintorni BMP e dintorni*.

Ji, X. Y., Lin, W. D., Zhang, W. D., Yin, F., Zhao, X. L., Wang, C. M., Liu, J., & Yang, H. (2016). Evaluation of methane production features and kinetics of *Bougainvillea spectabilis* Willd waste under mesophilic conditions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 38(11), 1537–1543. <https://doi.org/10.1080/15567036.2015.1079569>

Kafle, G. K., & Chen, L. (2016). Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management*, 48, 492–502. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.021>

Kafle, G. K., Kim, S. H., & Sung, K. I. (2013). Ensiling of fish industry waste for biogas production: A lab scale evaluation of biochemical methane potential (BMP) and kinetics. *Bioresource Technology*, 127, 326–336. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.032>

Kovacic, L. (2008). *I risultati del Piano Mirato regionale*.

- Kulkarni, M. B., & Ghanegaonkar, P. M. (2019). Biogas generation from floral waste using different techniques. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5(1), 17–30. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2019.01.02>
- Lanorte, A., De Santis, F., Nolè, G., Blanco, I., Loisi, R. V., Schettini, E., & Vox, G. (2017). Agricultural plastic waste spatial estimation by Landsat 8 satellite images. *Computers and Electronics in Agriculture*, 141, 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2017.07.003>
- Li, P., Li, W., Sun, M., Xu, X., Zhang, B., & Sun, Y. (2019). Evaluation of biochemical methane potential and kinetics on the anaerobic digestion of vegetable crop residues. *Energies*, 12(1). <https://doi.org/10.3390/en12010026>
- Li, Yangyang, Jin, Y., Borrion, A., Li, H., & Li, J. (2017). Effects of organic composition on the anaerobic biodegradability of food waste. *Bioresource Technology*, 243, 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.028>
- Li, Yeqing, Zhang, R., Liu, G., Chen, C., He, Y., & Liu, X. (2013). Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates. *Bioresource Technology*, 149, 565–569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.063>
- Lian, S., Nikolausz, M., Nijenhuis, I., Francisco Leite, A., & Richnow, H. H. (2018). Biotransformation and inhibition effects of hexachlorocyclohexanes during biogas production from contaminated biomass characterized by isotope fractionation concepts. *Bioresource Technology*, 250, 683–690. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.076>
- Makori, D. M., Abdel-Rahman, E. M., Landmann, T., Mutanga, O., Odindi, J., Nguku, E., Tonnang, H. E., & Raina, S. (2020). Suitability of resampled multispectral datasets for mapping flowering plants in the Kenyan savannah. *PLoS ONE*, 15(9 September). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232313>
- Marinelli, M. V., Scavuzzo, C. M., Giobellina, B. L., & Scavuzzo, C. M. (2019). Geoscience and Remote Sensing on Horticulture as Support for Management and Planning. *Journal of Agronomy Research*, 2(2), 43–54. <https://doi.org/10.14302/issn.2639-3166.jar-19-3065>
- MIPAAF. (2007). *Indagini sul florovivaismo*. 64–66.

- MIPAAF. (2011). *Situazione attuale del settore florovivaistico europeo, allegato tecnico*. 1–12.
- Nemmaoui, A., Aguilar, M. A., Aguilar, F. J., Novelli, A., & Lorca, A. G. (2018). Greenhouse crop identification from multi-temporal multi-sensor satellite imagery using object-based approach: A case study from Almería (Spain). *Remote Sensing*, *10*(11). <https://doi.org/10.3390/rs10111751>
- Ranjitha, J., kumar, V. P., & Ralph, N. P. (2012). PRODUCTION OF BIO-GAS FROM FLOWERS AND VEGETABLE WASTES USING ANAEROBIC DIGESTION. In *IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*. <http://www.ijret.org>
- Regione Toscana - Settore Sistema Statistico Regionale. (2007). *Indagine nazionale su superfici e produzioni florovivaistiche della Toscana*.
- Rodrigo A. Labatut. (2012). ANAEROBIC BIODEGRADABILITY OF COMPLEX SUBSTRATES: PERFORMANCE AND STABILITY AT MESOPHILIC AND THERMOPHILIC CONDITIONS. *Cornell University, January*, 57–77.
- Rodriguez, C., Alaswad, A., Benyounis, K. Y., & Olabi, A. G. (2017). Pretreatment techniques used in biogas production from grass. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 68, pp. 1193–1204). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.022>
- Saha, B., Sathyan, A., Mazumder, P., Choudhury, S. P., Kalamdhad, A. S., Khwairakpam, M., & Mishra, U. (2018). Biochemical methane potential (BMP) test for *Ageratum conyzoides* to optimize ideal food to microorganism (F/M) ratio. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(4), 5135–5140. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.036>
- Sarri, D., Rimediotti, M., Lisci, R., & Vieri, M. (2013). Recupero degli scarti verdi dei vivai. *Vivaismo Sostenibile*.
- Singh, P., & Bajpai, U. (2012). Anaerobic digestion of flower waste for methane production: An alternative energy source. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, *31*(4), 637–641. <https://doi.org/10.1002/ep.10589>
- Symons, G. E., & Buswell, A. M. (1933). The Methane Fermentation of Carbohydrates. *Journal of*

the American Chemical Society, 55(5), 2028–2036. <https://doi.org/10.1021/ja01332a039>

- Tosun, I., Gönüllü, M. T., & Günay, A. (2004). Anaerobic Digestion and Methane Generation Potential of Rose Residue in Batch Reactors. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(4), 915–925. <https://doi.org/10.1081/ESE-120028402>
- Triolo, J. M., Sommer, S. G., Møller, H. B., Weisbjerg, M. R., & Jiang, X. Y. (2011). A new algorithm to characterize biodegradability of biomass during anaerobic digestion: Influence of lignin concentration on methane production potential. *Bioresource Technology*, 102(20), 9395–9402. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.026>
- Tsapekos, P., Kougias, P. G., & Angelidaki, I. (2018). Mechanical pretreatment for increased biogas production from lignocellulosic biomass; predicting the methane yield from structural plant components. *Waste Management*, 78, 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.017>
- Van SOEST. (1963). *Use of detergent in the analysis of fibrous feeds. A rapid method for the determination of fibre and lignin.*
- Wang, L., Sousa, W. P., Gong, P., & Biging, G. S. (2004). Comparison of IKONOS and QuickBird images for mapping mangrove species on the Caribbean coast of Panama. *Remote Sensing of Environment*, 91(3–4), 432–440. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2004.04.005>
- Whiteside, T. G., Boggs, G. S., & Maier, S. W. (2011). Comparing object-based and pixel-based classifications for mapping savannas. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 13(6), 884–893. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2011.06.008>
- Wu, C. F., Deng, J. S., Wang, K., Ma, L. G., & Tahmassebi, A. R. S. (2016). Object-based classification approach for greenhouse mapping using Landsat-8 imagery. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 9(1), 79–88. <https://doi.org/10.3965/j.ijabe.20160901.1414>
- Zhao, C., Yan, H., Liu, Y., Huang, Y., Zhang, R., Chen, C., & Liu, G. (2016). Bio-energy conversion performance, biodegradability, and kinetic analysis of different fruit residues during discontinuous anaerobic digestion. *Waste Management*, 52, 295–301.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.028>

Zhao, J. (2019). Agricultural Greenhouses Extraction Based on GF-2 Remote Sensing Images. *North China Institute of Aerospace Engineering: Langfang, China.*

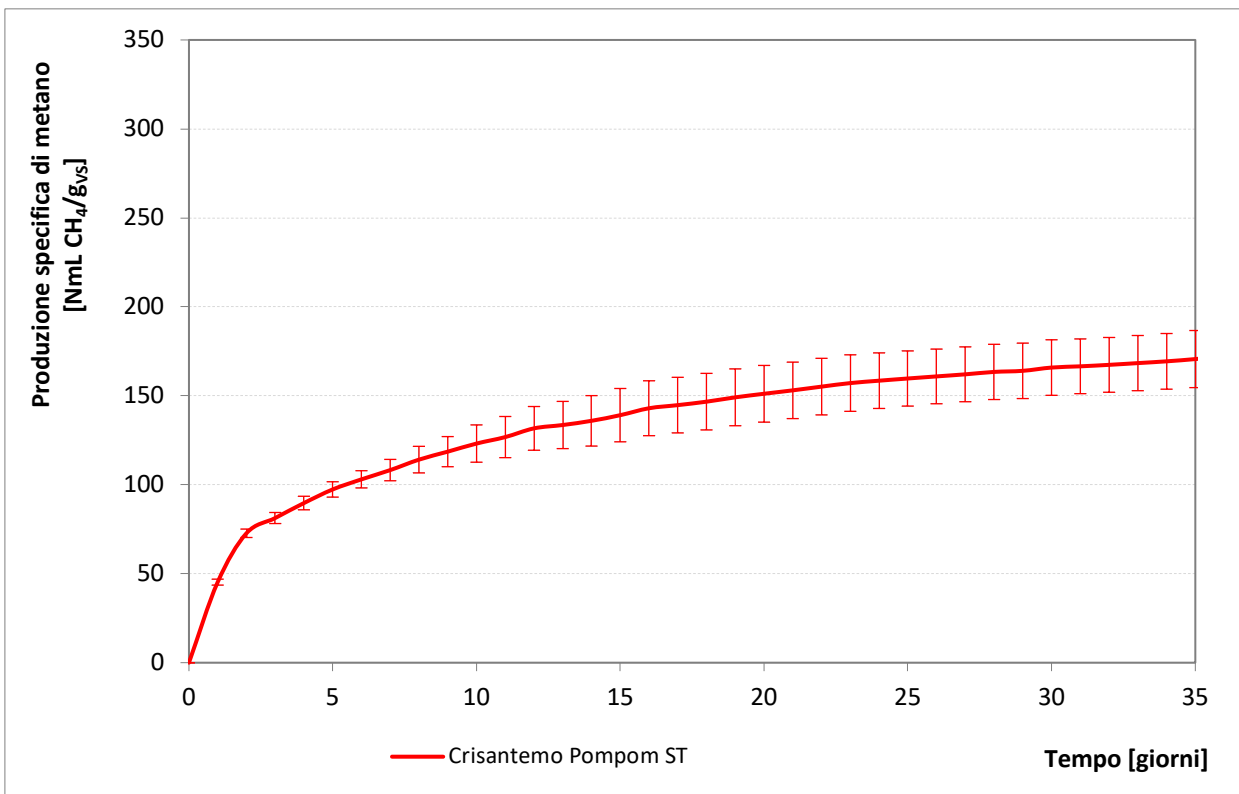
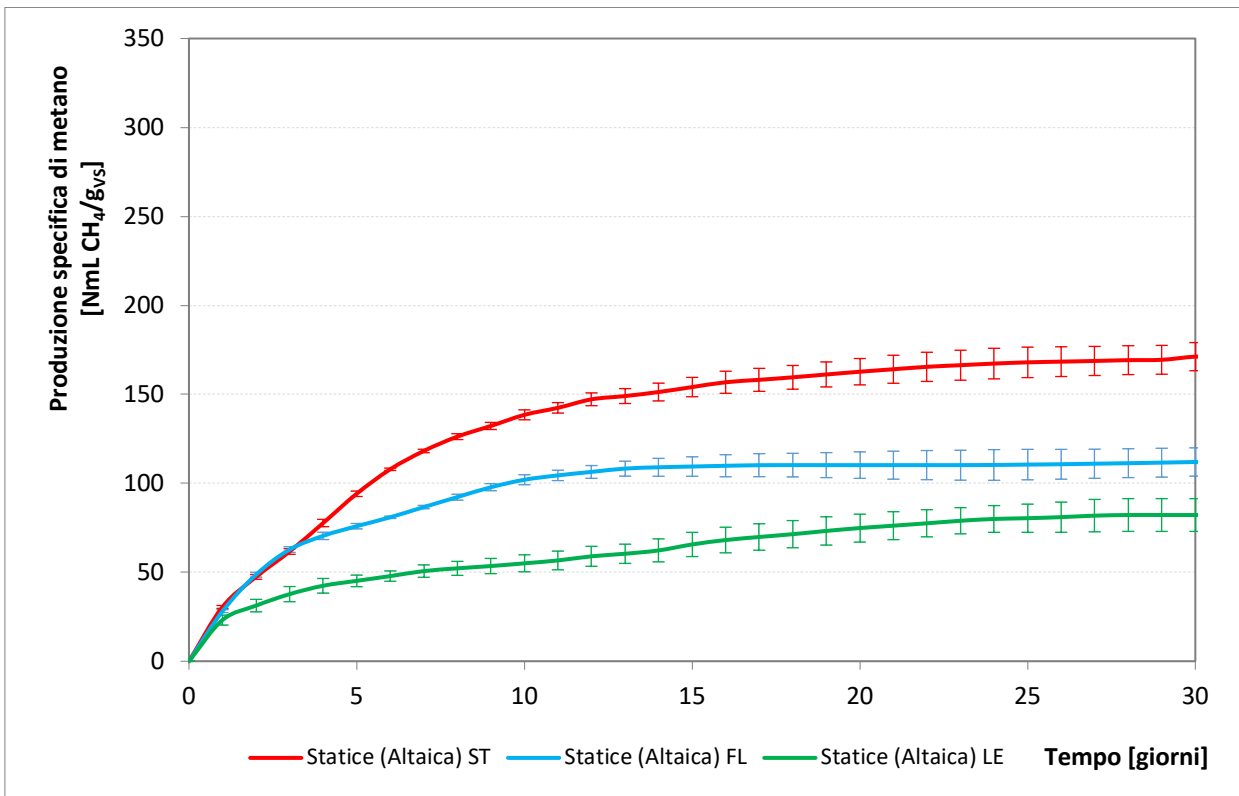
APPENDICI

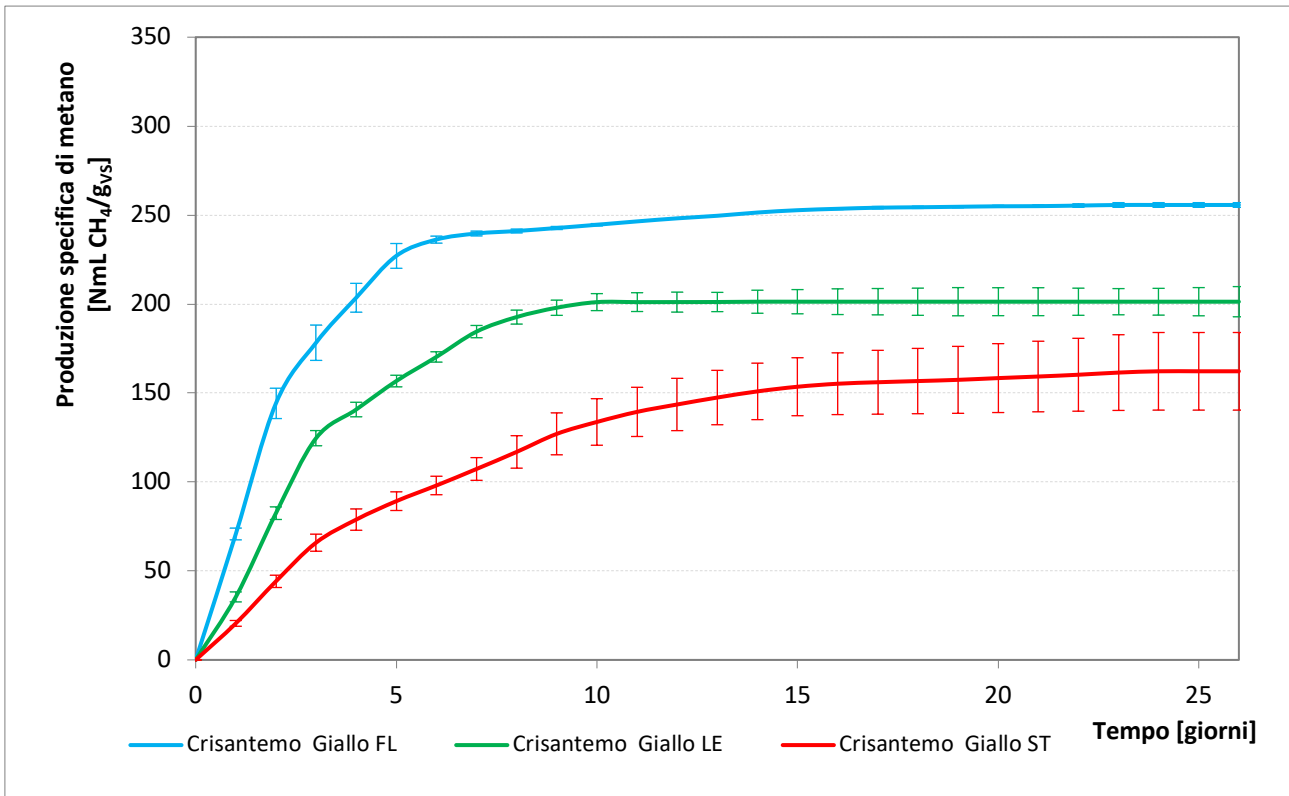
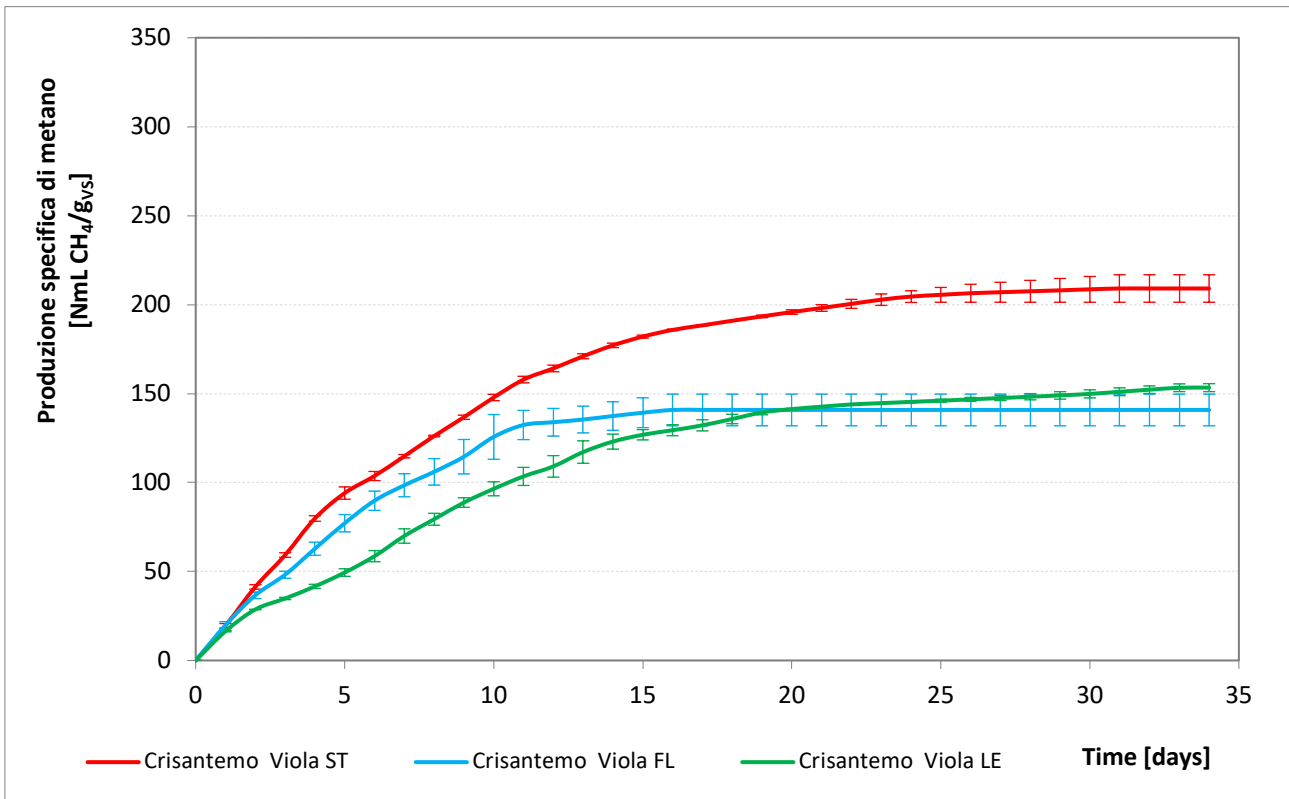
Si specifica che le abbreviazioni ST, LE e FL indicano rispettivamente Steli, Foglie e Fiori

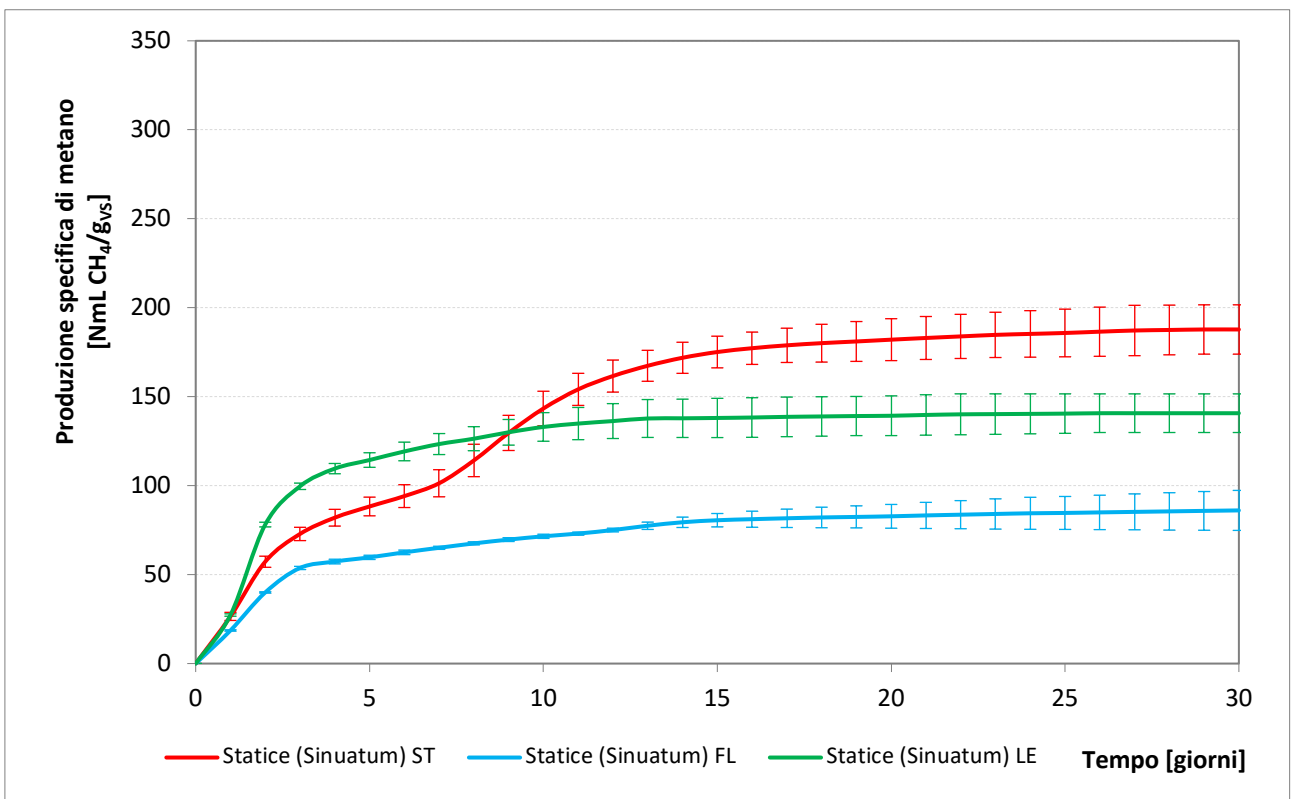
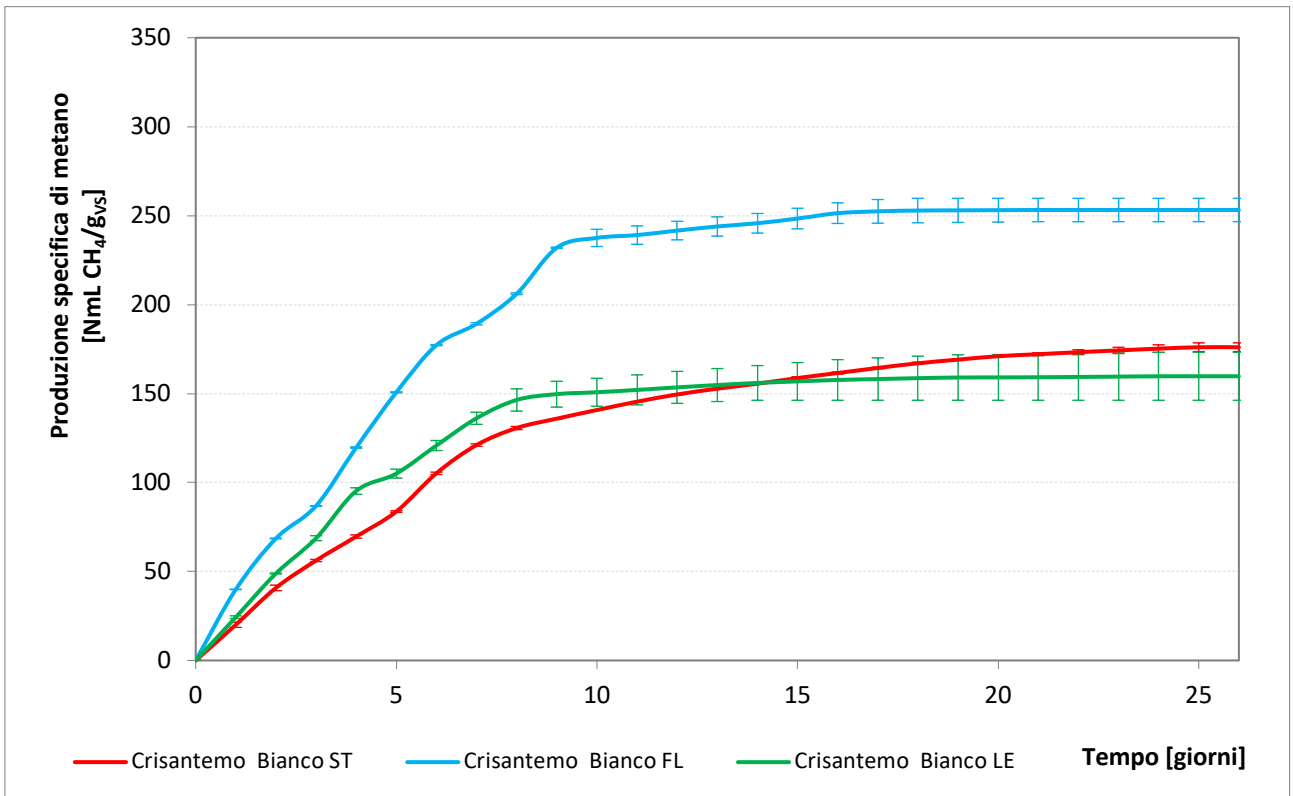
Appendice A – Risultati della caratterizzazione chimico-fisica di ogni substrato

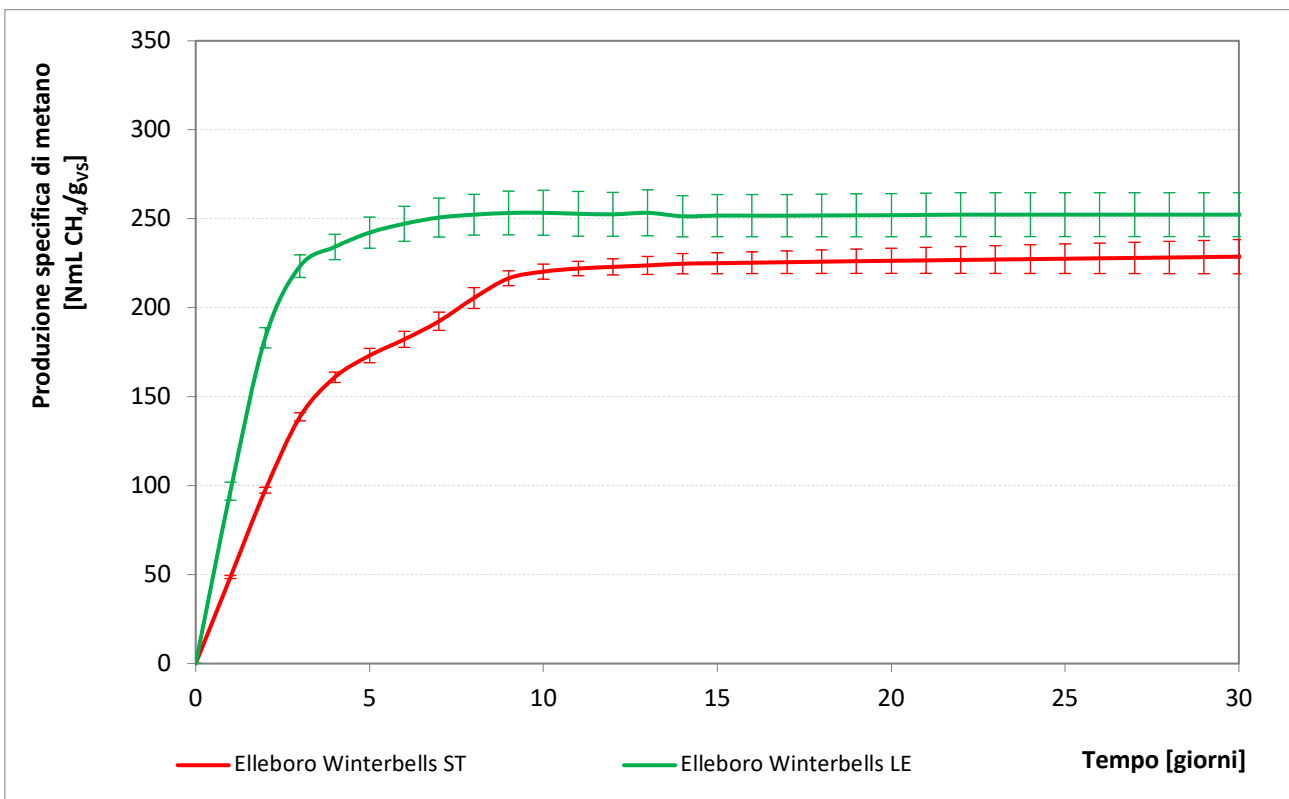
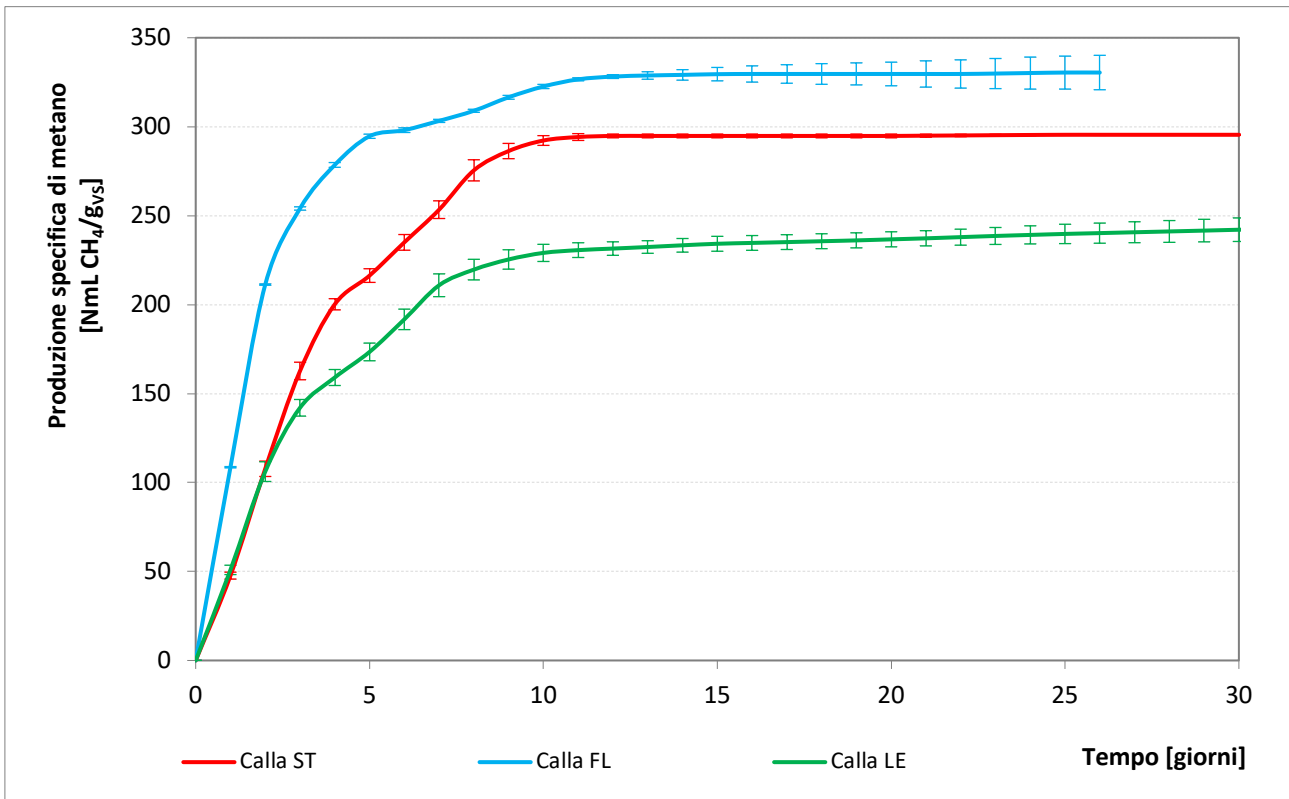
Numero	Specie	Frazione	DM (%FW)	TS (%FM)	TS (%DM)	VS (%TS)	VS (%DM)	VS (%FM)	COD/VS	Carboidrati (gGU/gVS)	Proteine (gSA/gVS)	Lipidi (g/gVS)	Frazione solubile	Emicellulosa (%TS)	Cellulosa (%TS)	Lignina (%TS)	Polveri (%TS)
1	Statice (Altaica)	Steli	22,73%	21,47%	94,45%	93,19%	88,03%	20,01%	1,34	0,497	0,360	0,008	34,84%	10,44%	34,66%	13,25%	6,81%
		Fiori	47,96%	46,65%	97,26%	93,27%	90,72%	43,51%	1,35	0,237	0,344	0,023	47,04%	4,66%	18,24%	23,34%	6,73%
		Foglie	30,08%	28,56%	94,93%	90,57%	85,99%	25,87%	1,53	0,271	0,420	0,007	49,56%	6,56%	16,03%	18,42%	9,43%
2	Crisantemo Pomponi	Steli	21,76%	21,52%	98,88%	92,62%	91,58%	19,93%	1,25	0,590	0,193	0,004	35,76%	11,18%	35,68%	9,99%	7,38%
		Steli	24,01%	23,52%	97,96%	93,06%	91,16%	21,88%	1,30	0,530	0,162	0,004	70,67%	2,59%	10,99%	8,81%	6,94%
3	Crisantemo Violetta	Fiori	9,01%	8,60%	95,40%	86,58%	82,60%	7,44%	1,41	0,388	0,376	Nd	55,56%	3,58%	11,43%	16,01%	13,42%
		Foglie	9,25%	9,06%	97,85%	78,38%	76,70%	7,10%	1,38	0,277	0,488	0,049	59,52%	2,93%	7,51%	8,41%	21,62%
		Steli	21,85%	21,53%	98,56%	91,02%	89,71%	19,60%	1,32	0,454	0,071	0,003	20,86%	8,83%	52,41%	8,92%	8,98%
4	Crisantemo giallo	Fiori	9,57%	9,02%	94,24%	86,60%	81,61%	7,81%	1,42	0,276	0,269	0,072	56,16%	1,82%	4,28%	24,36%	13,40%
		Foglie	9,03%	8,83%	97,80%	73,81%	72,19%	6,52%	1,32	0,346	0,285	0,025	48,56%	1,99%	6,35%	16,91%	26,19%
		Steli	19,43%	19,15%	98,57%	89,72%	88,44%	17,18%	1,35	0,599	0,108	0,007	26,77%	9,88%	49,90%	9,17%	10,28%
5	Crisantemo bianco	Fiori	10,13%	9,10%	90,04%	87,14%	78,45%	7,93%	1,28	0,378	0,374	0,075	56,23%	2,99%	11,26%	16,65%	12,86%
		Foglie	8,80%	8,60%	97,63%	78,23%	76,39%	6,72%	1,39	0,348	0,328	0,047	49,19%	1,63%	4,48%	22,93%	21,77%
		Steli	29,86%	28,27%	94,70%	92,74%	87,83%	26,22%	1,56	0,548	0,406	0,005	48,77%	3,55%	32,51%	7,91%	7,26%
6	Statice (Sinnatum)	Fiori	83,94%	80,97%	96,46%	94,03%	90,70%	76,14%	1,33	0,265	0,610	0,014	42,34%	1,23%	29,50%	20,96%	5,97%
		Foglie	18,31%	17,56%	95,91%	86,72%	82,04%	15,23%	1,32	0,280	0,661	0,018	51,62%	3,80%	13,75%	17,55%	13,28%
		Steli	4,31%	4,11%	95,47%	72,33%	69,05%	2,98%	1,33	0,426	0,213	0,016	46,38%	2,64%	16,74%	6,57%	27,67%
7	Calla	Fiori	8,09%	7,46%	92,24%	93,40%	86,16%	6,97%	1,40	0,420	0,391	0,035	68,50%	1,92%	7,20%	15,77%	13,84%
		Foglie	10,60%	10,15%	95,80%	85,60%	82,04%	8,69%	1,34	0,313	0,404	0,024	61,29%	5,52%	9,91%	8,87%	14,40%
		Steli	18,27%	16,99%	92,99%	87,88%	81,72%	14,93%	1,28	0,457	0,212	0,004	60,94%	3,36%	20,69%	2,88%	12,12%
8	Eleboro Winterbells	Fiori	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
		Foglie	23,98%	22,98%	95,85%	89,19%	85,49%	20,50%	1,29	0,408	0,286	0,031	60,20%	5,72%	9,18%	14,09%	10,81%
		Steli	11,08%	10,57%	95,38%	93,18%	88,88%	9,85%	1,36	0,633	0,059	0,011	43,33%	8,21%	35,94%	5,71%	6,82%
9	Gerbera	Fiori	15,97%	15,05%	94,28%	95,19%	89,73%	14,33%	1,35	0,407	0,291	0,019	68,80%	3,19%	15,17%	8,02%	4,81%
		Foglie	16,87%	16,05%	95,15%	79,83%	75,95%	12,82%	1,45	0,294	0,213	Nd	57,06%	5,49%	10,17%	7,11%	20,17%
		Steli	8,09%	7,86%	97,13%	86,84%	84,35%	6,83%	1,32	0,601	0,091	0,005	28,52%	9,19%	44,95%	4,18%	13,16%
10	Giglio	Fiori	5,43%	5,19%	95,74%	82,19%	78,64%	4,27%	1,59	0,419	0,479	0,045	59,77%	3,74%	11,96%	6,72%	17,81%
		Foglie	7,74%	7,49%	96,80%	80,57%	77,99%	6,04%	1,53	0,314	0,257	0,053	52,12%	3,20%	5,21%	20,04%	19,43%

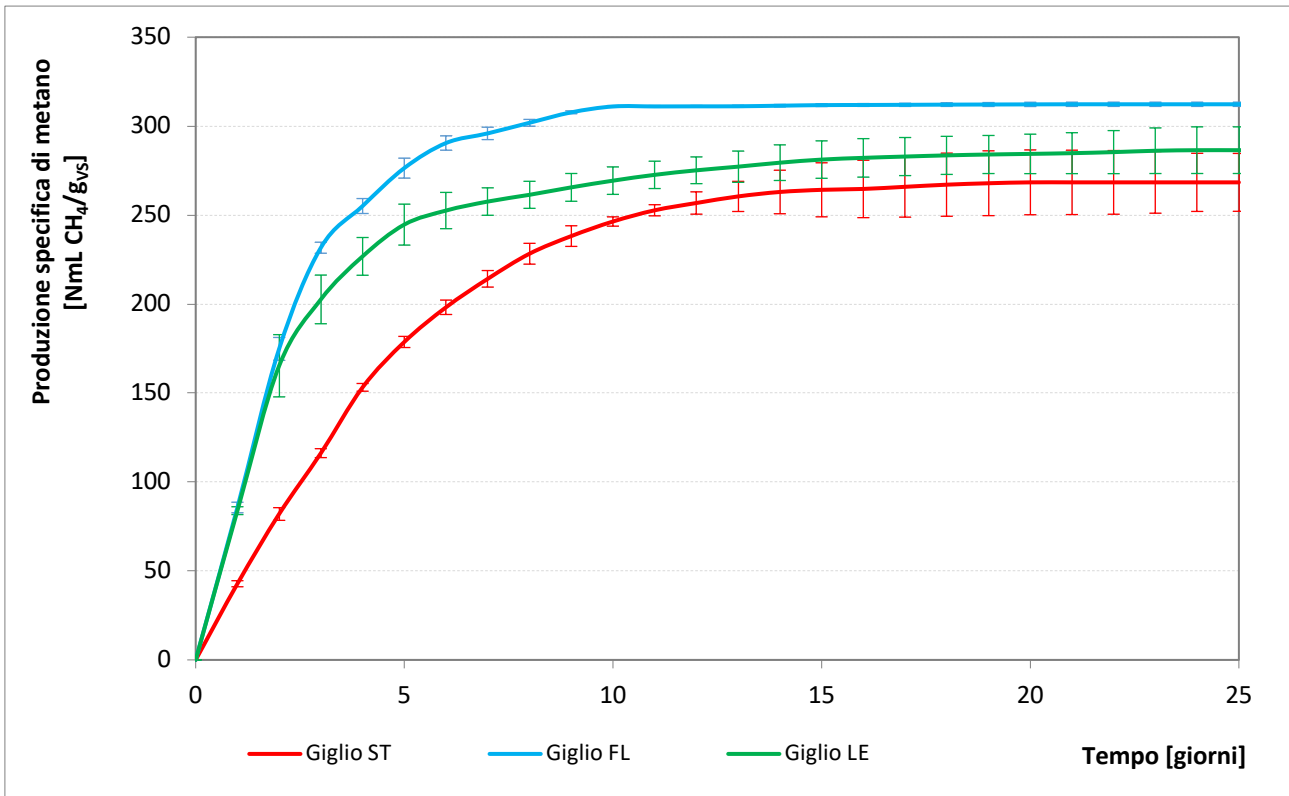
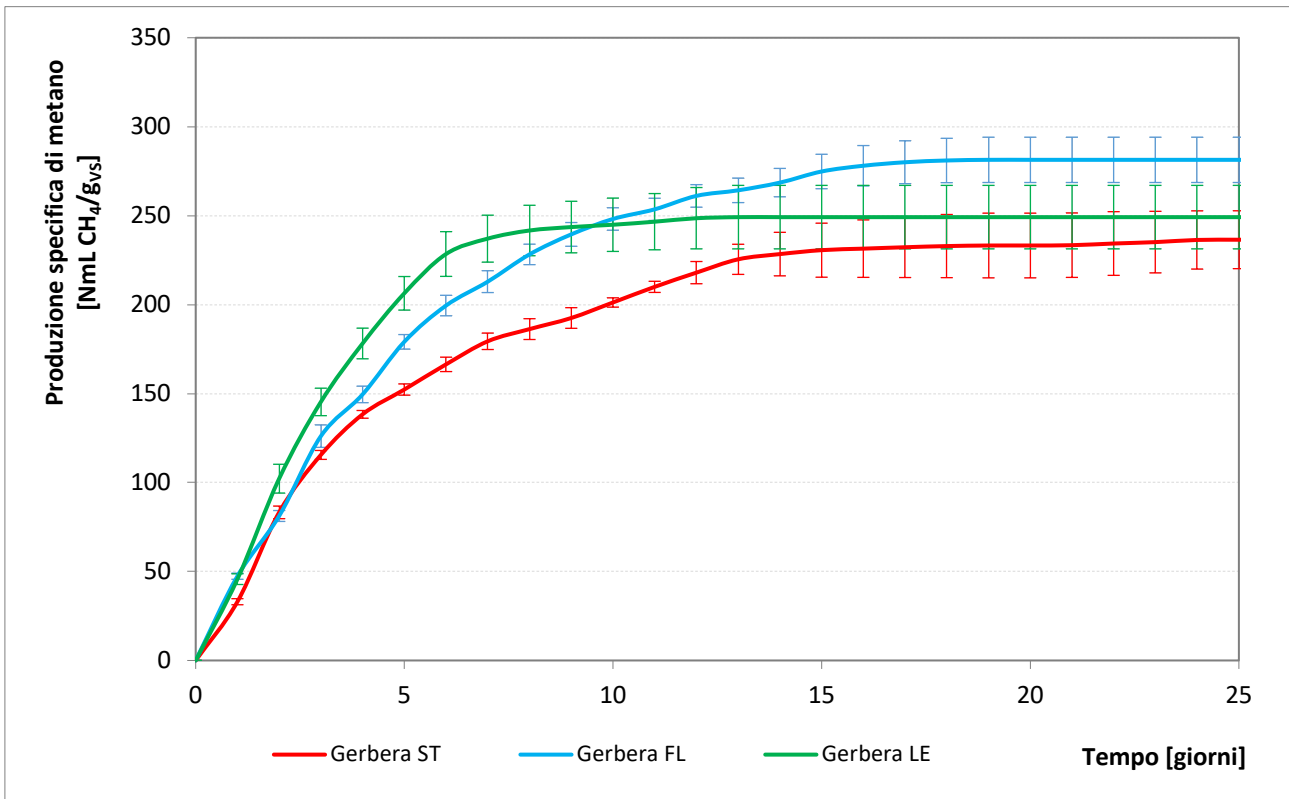
Appendice B – Curve sperimentali di BMP di ogni substrato



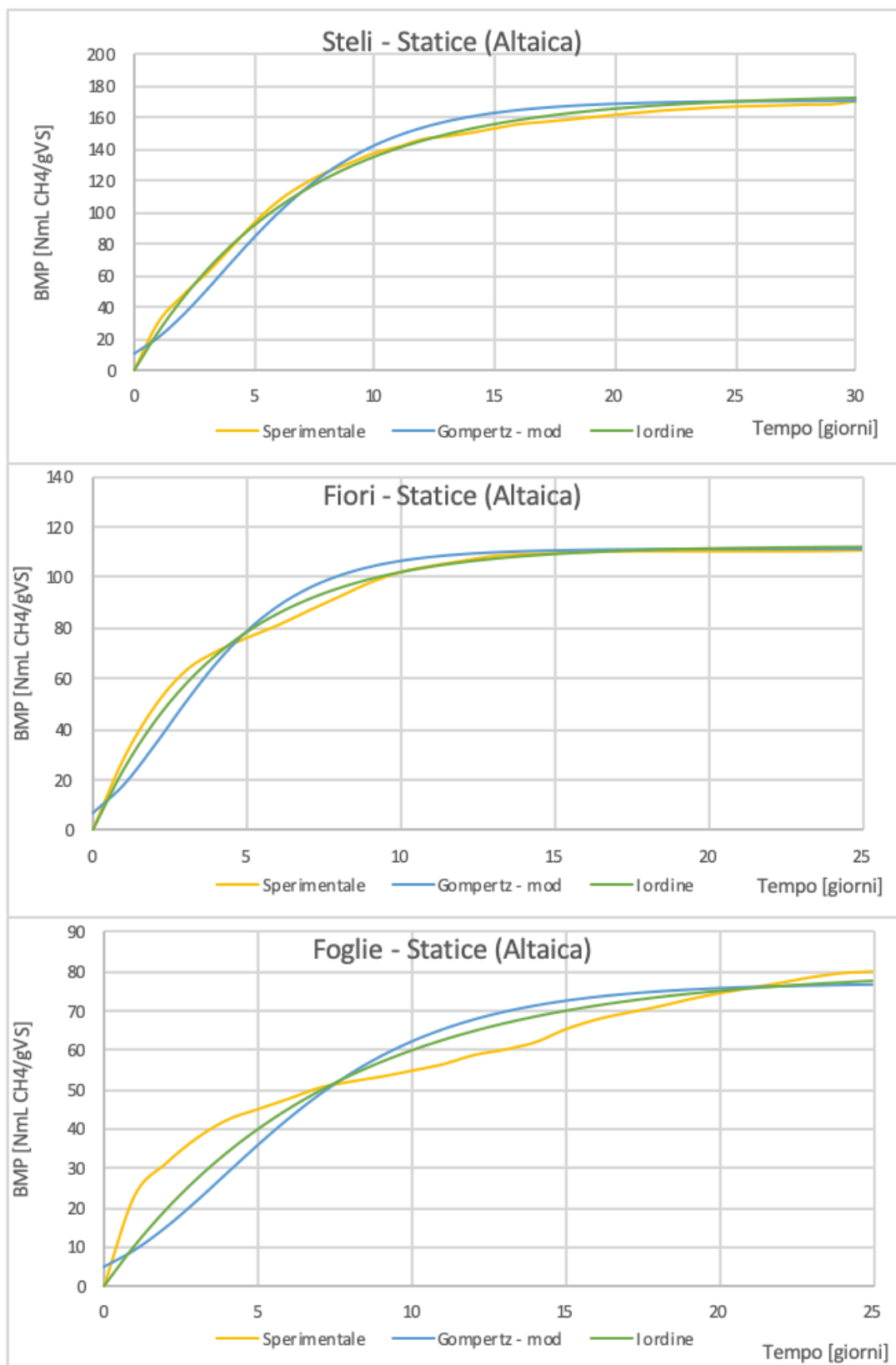


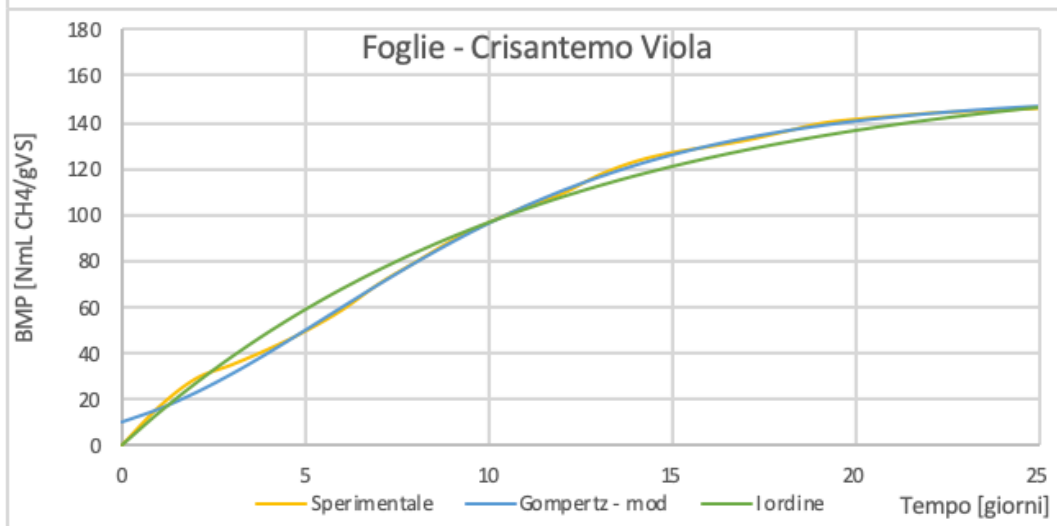
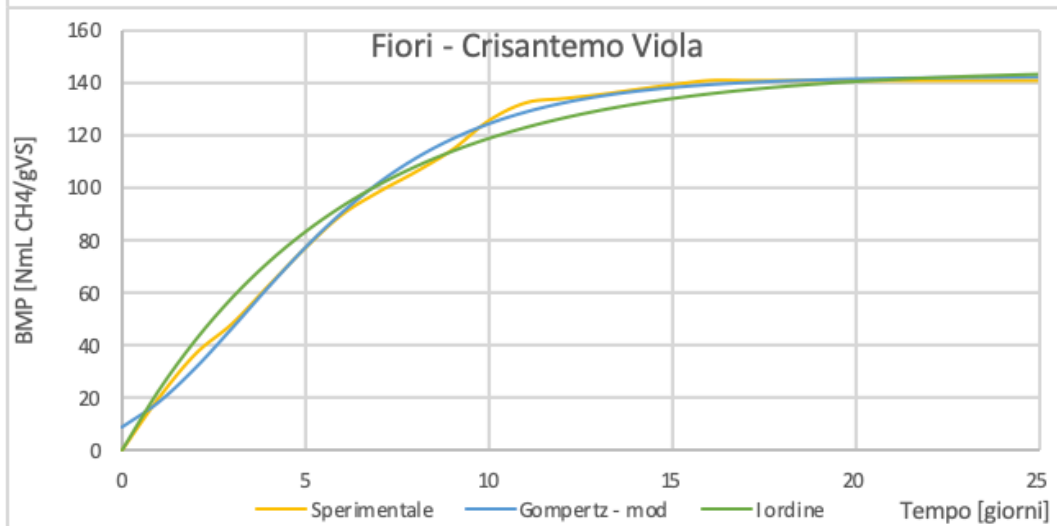
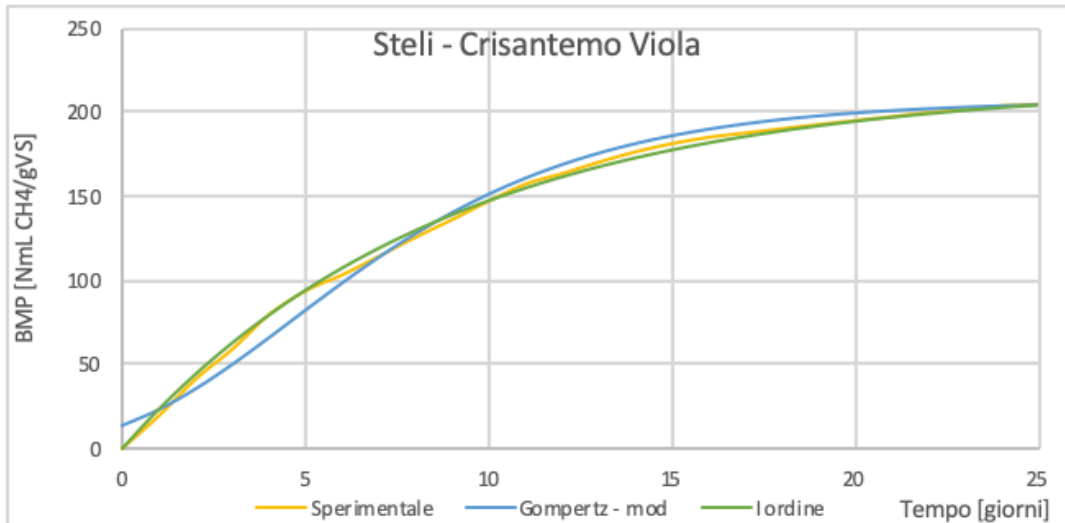


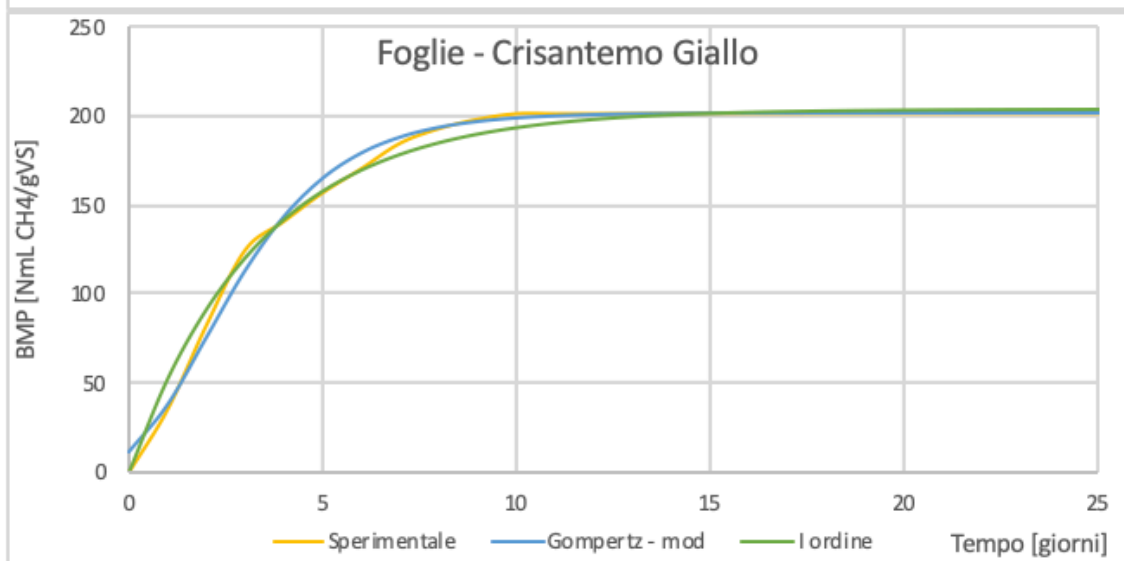
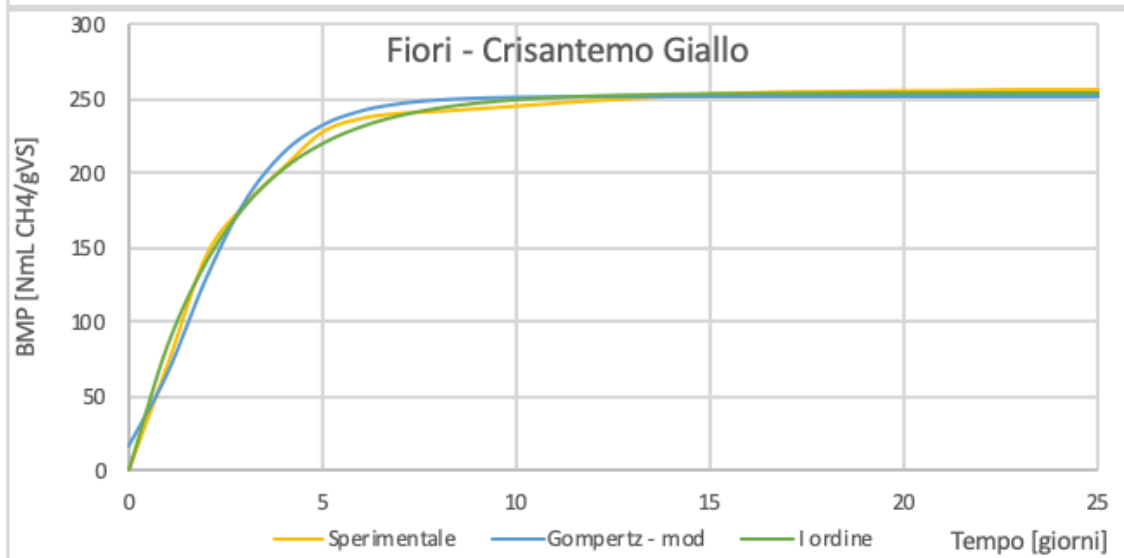
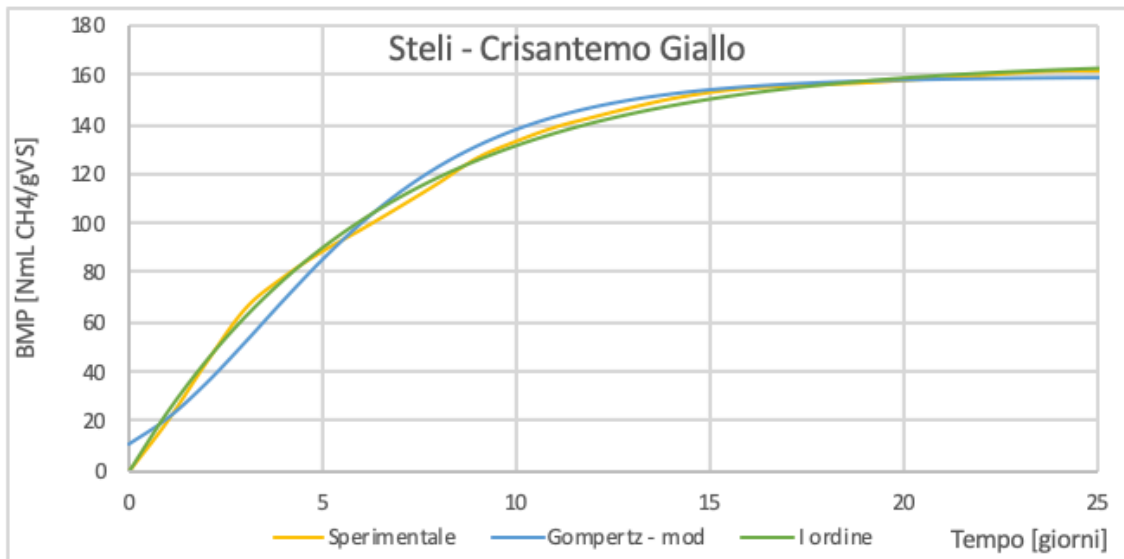


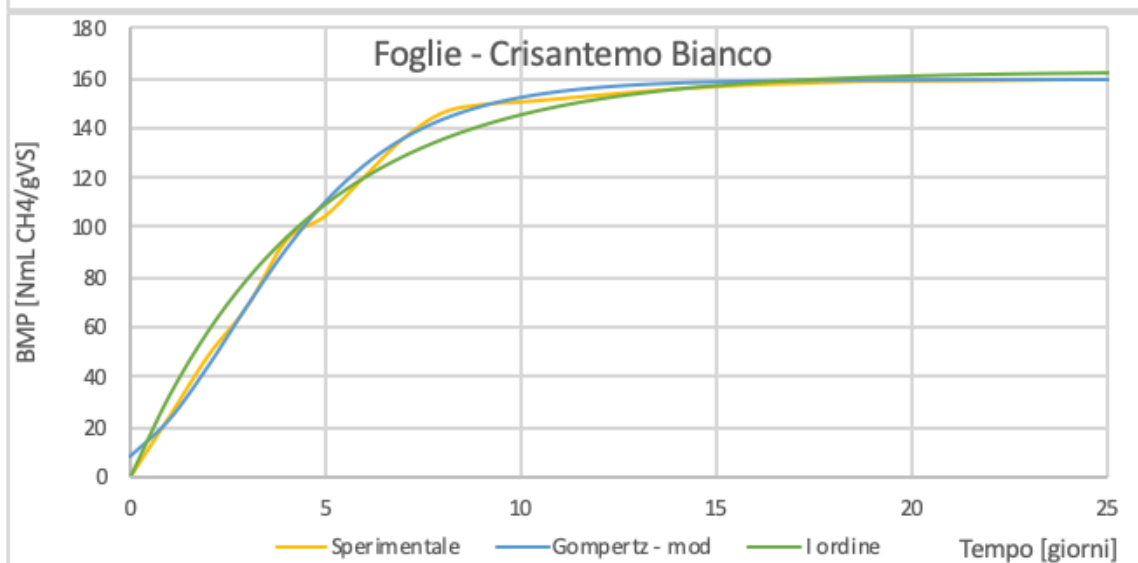
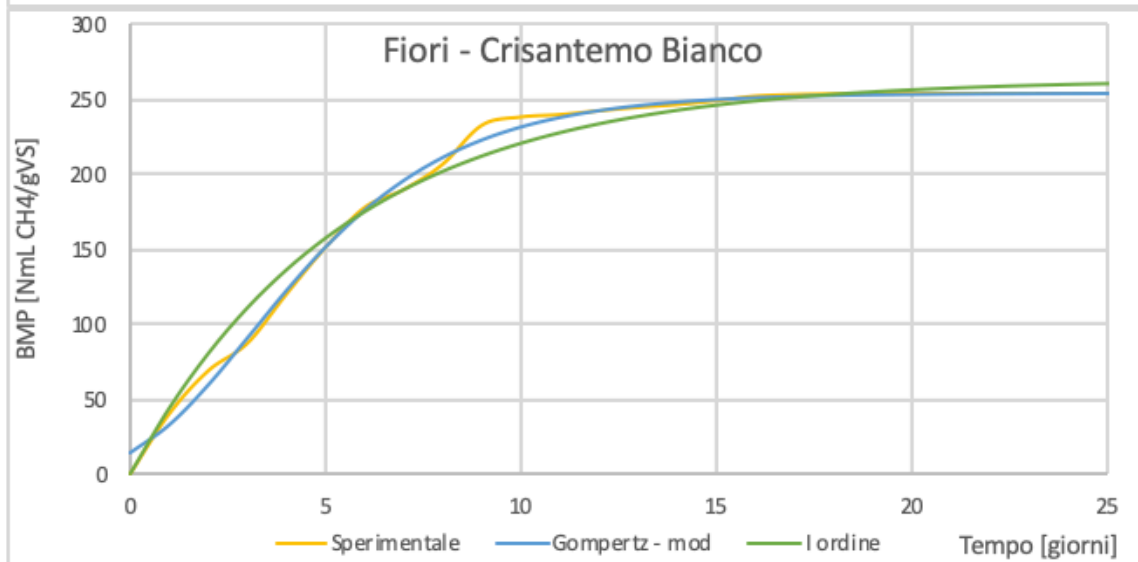
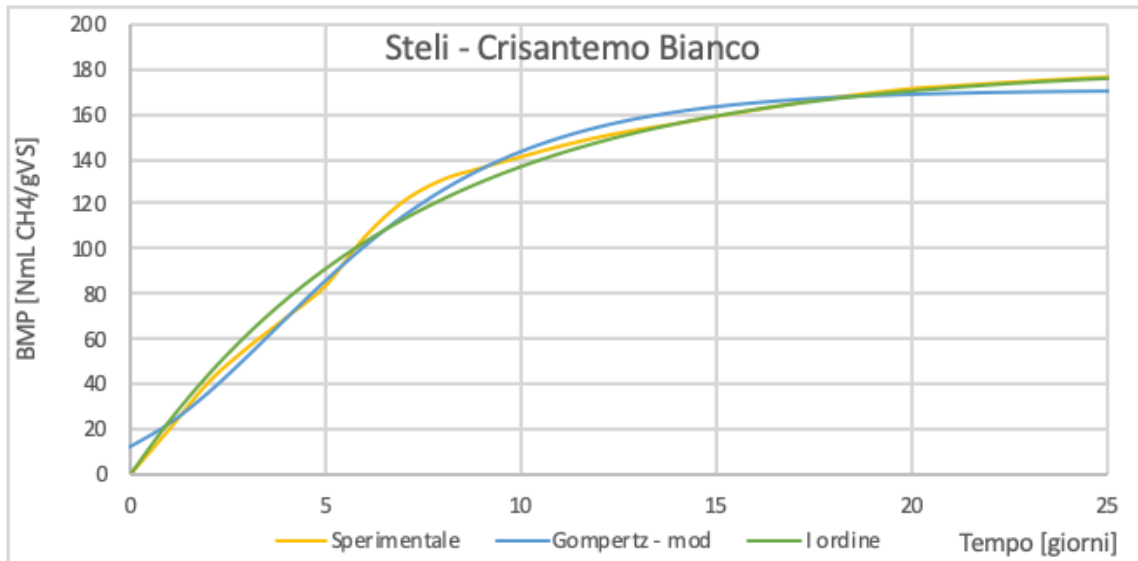


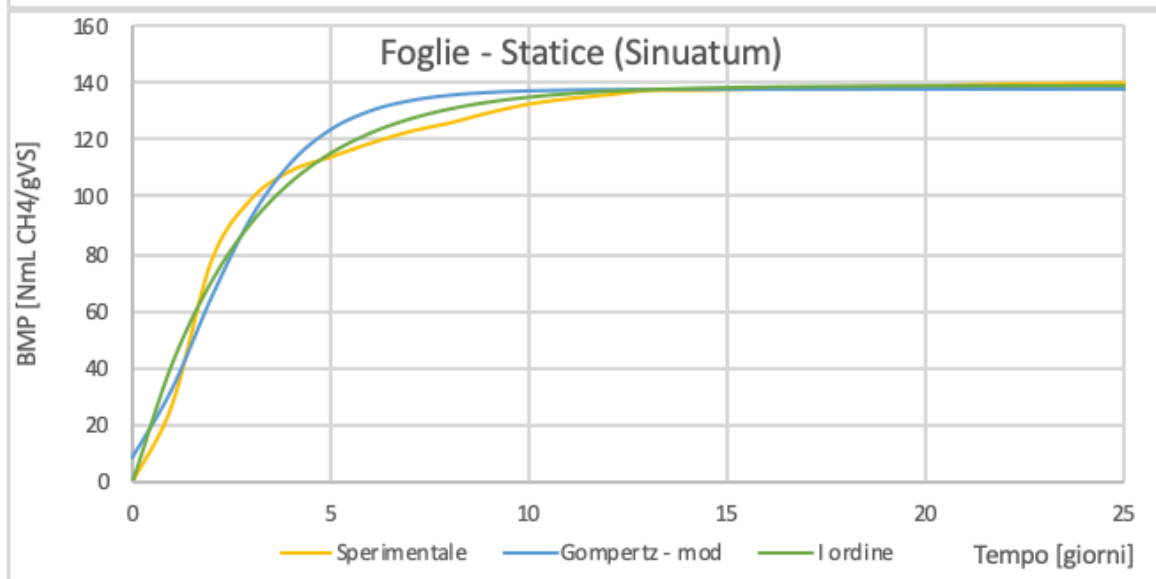
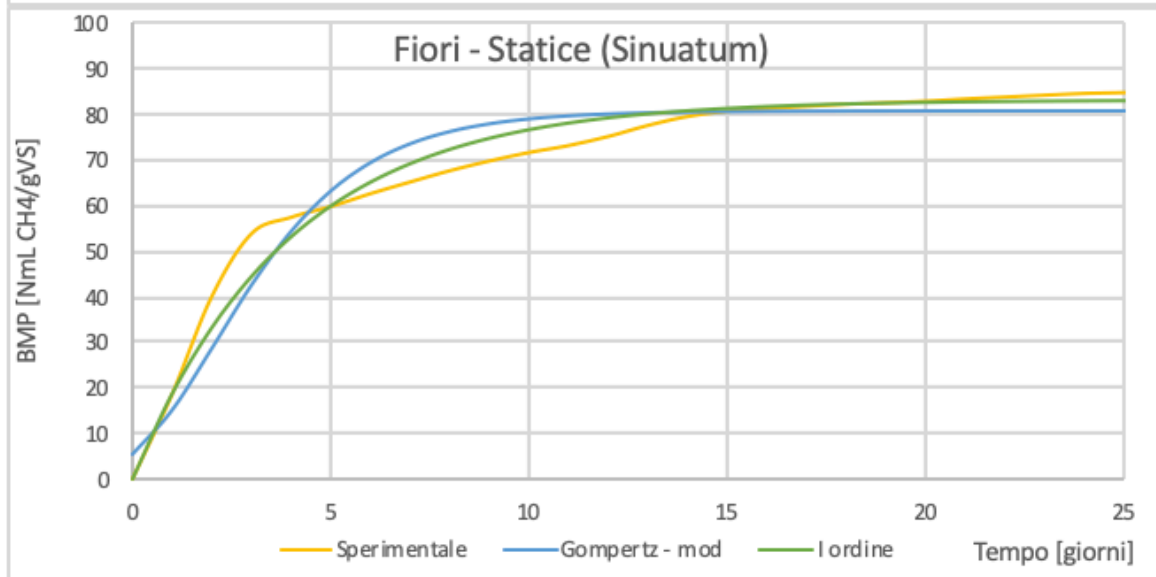
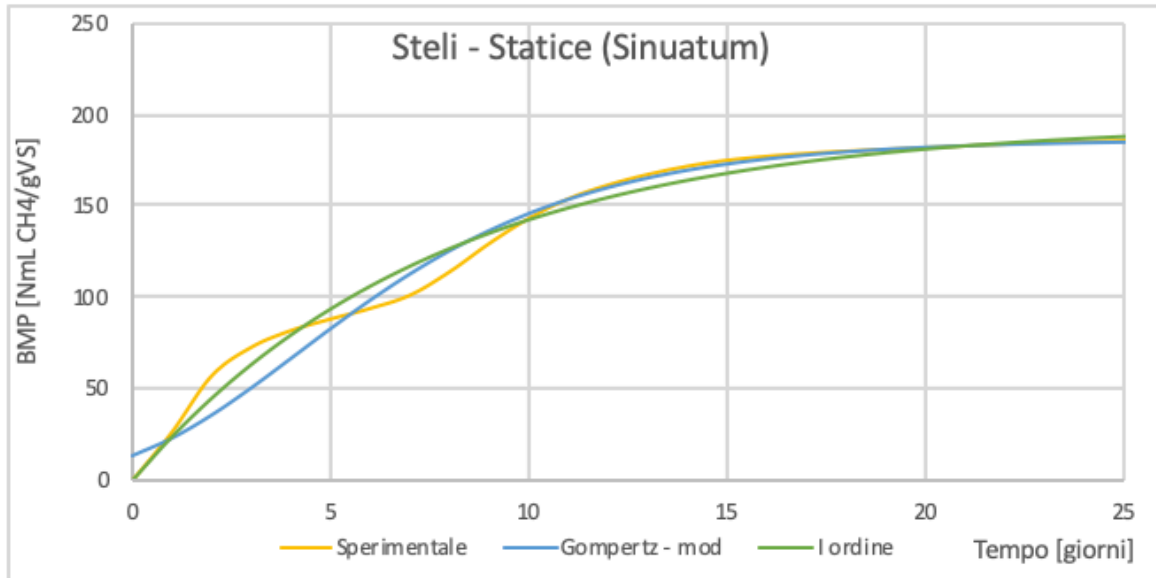
Appendice C – Approssimazioni con modelli cinetici di I ordine e Gompertz-modificato

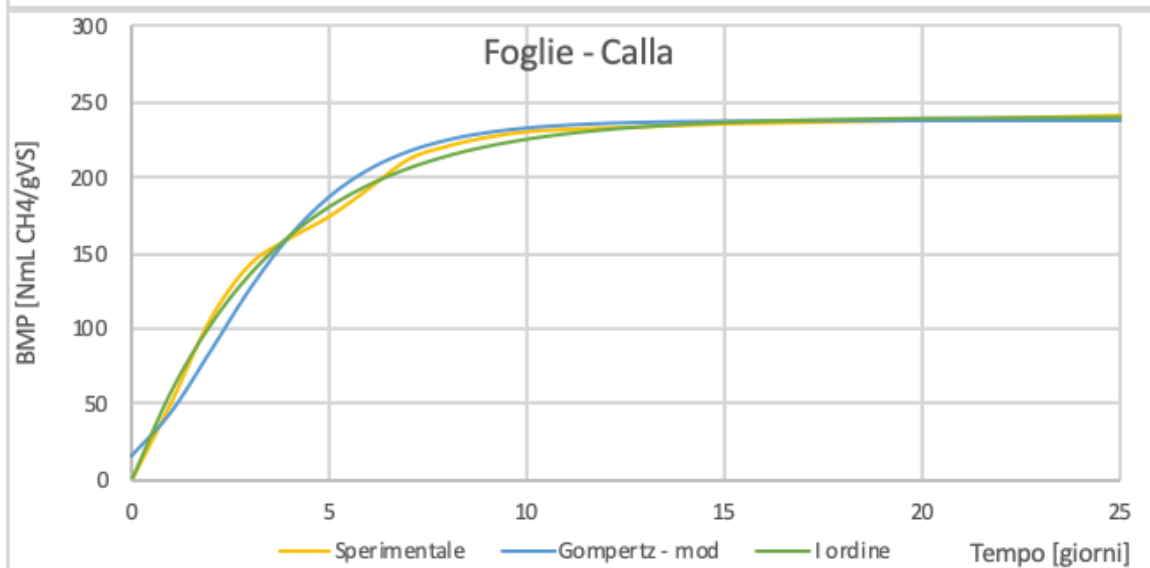
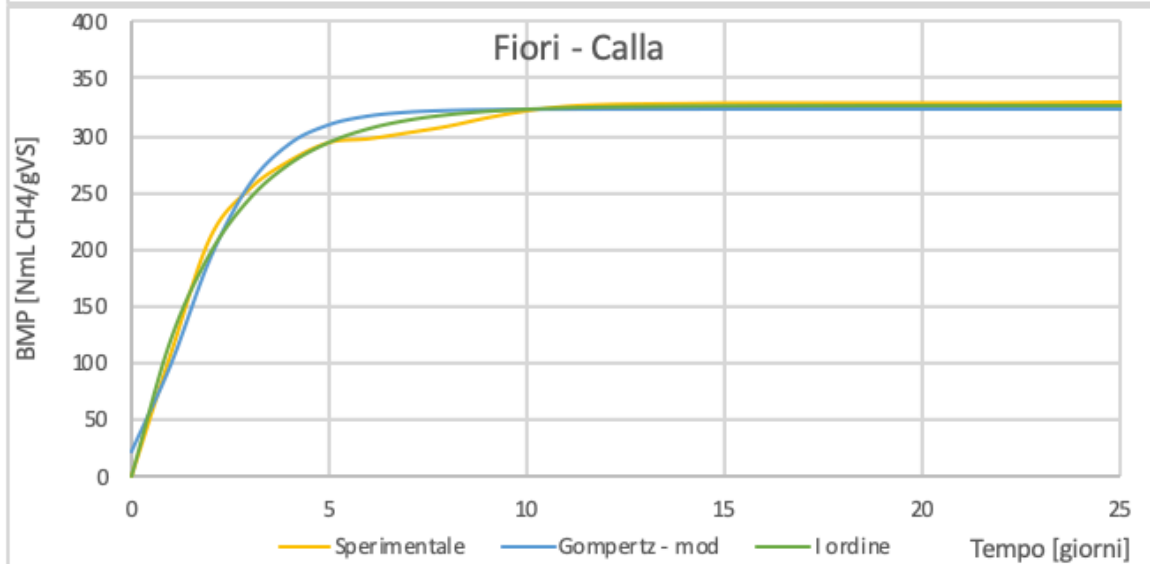
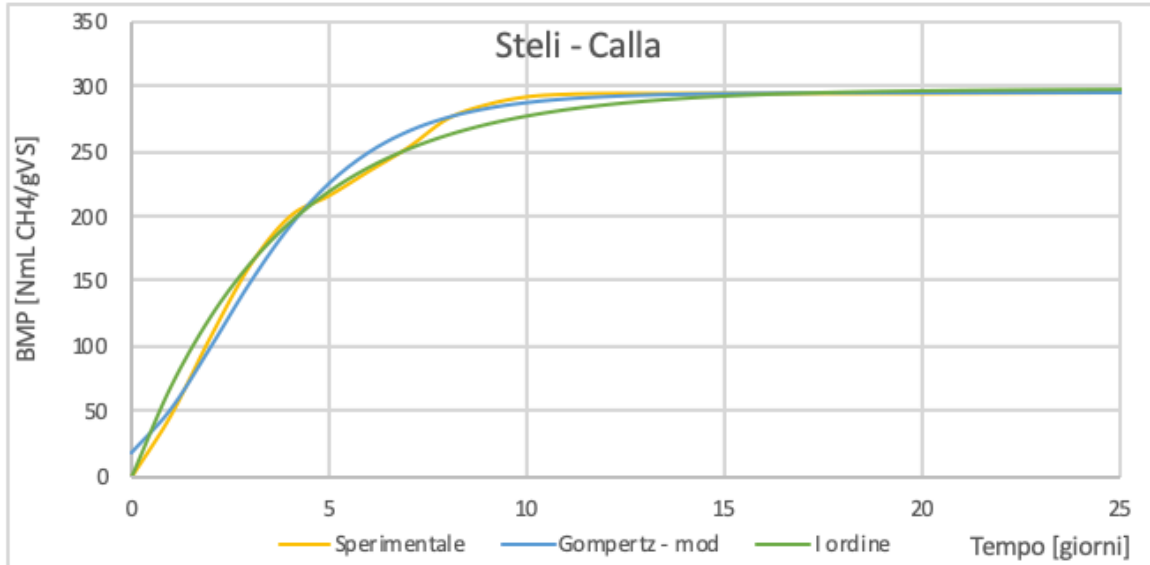


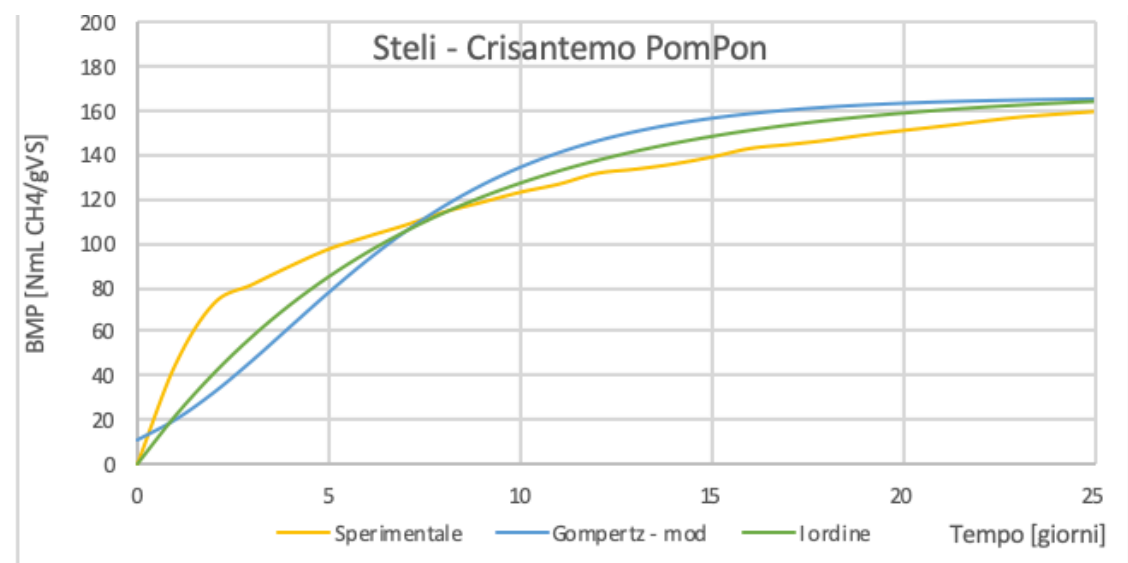
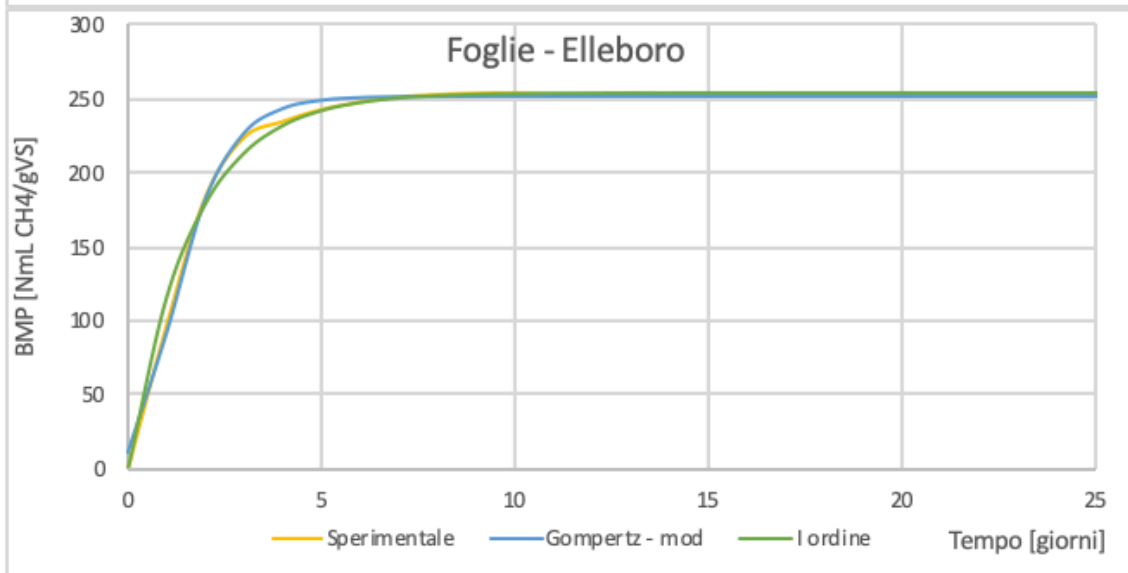
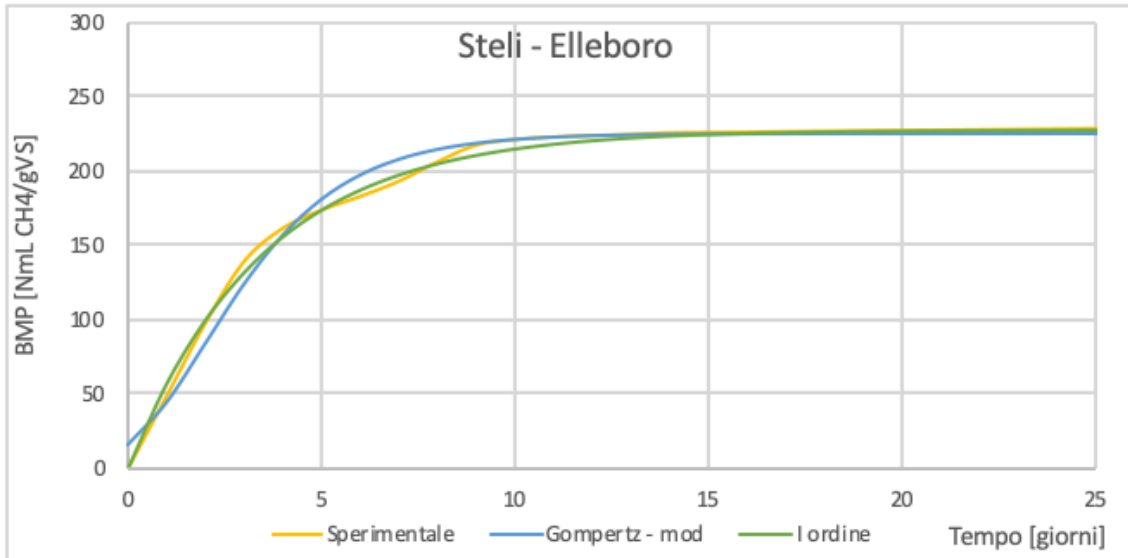


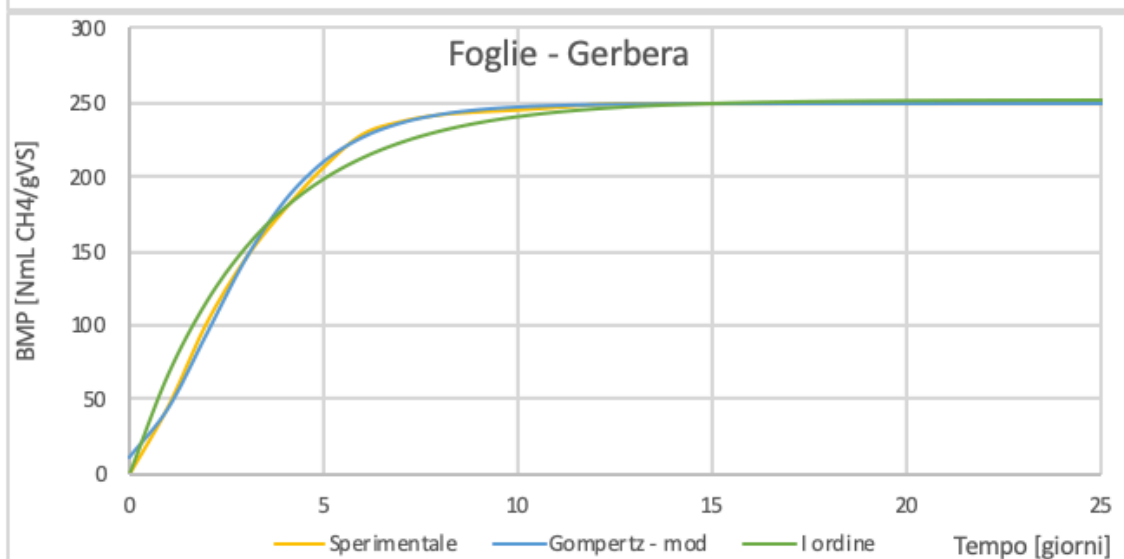
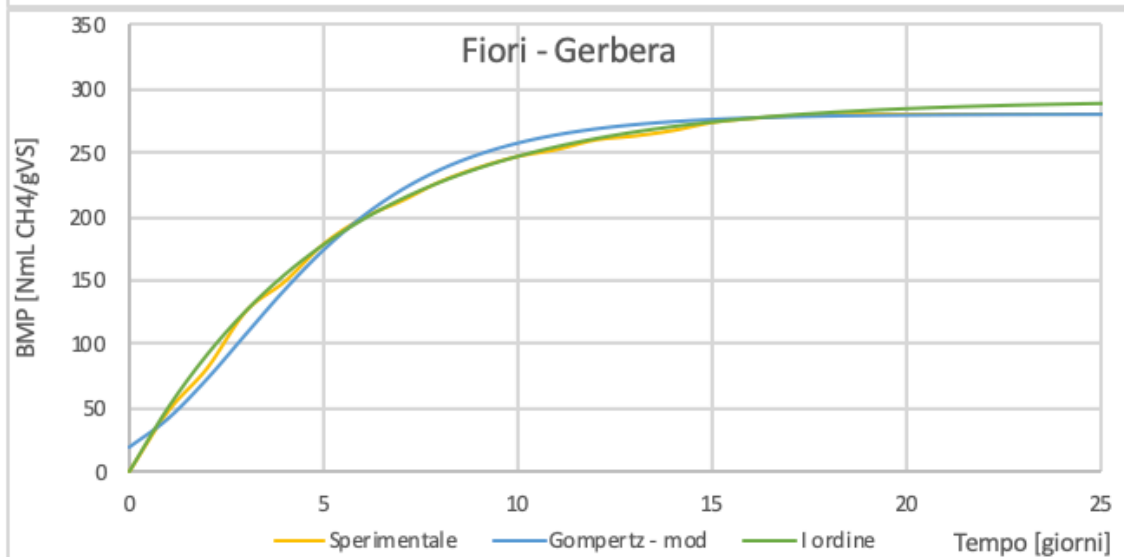
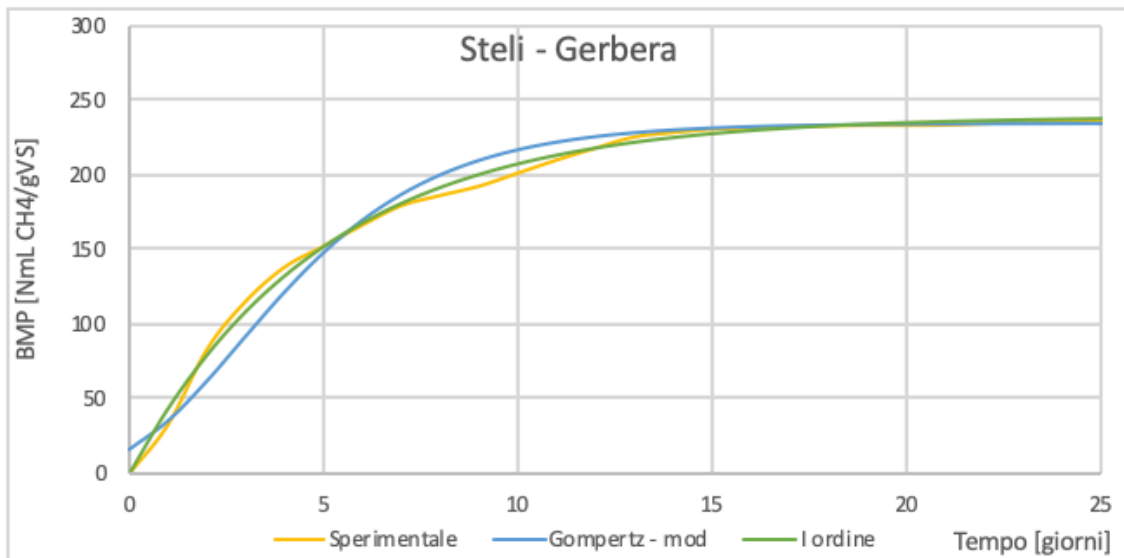


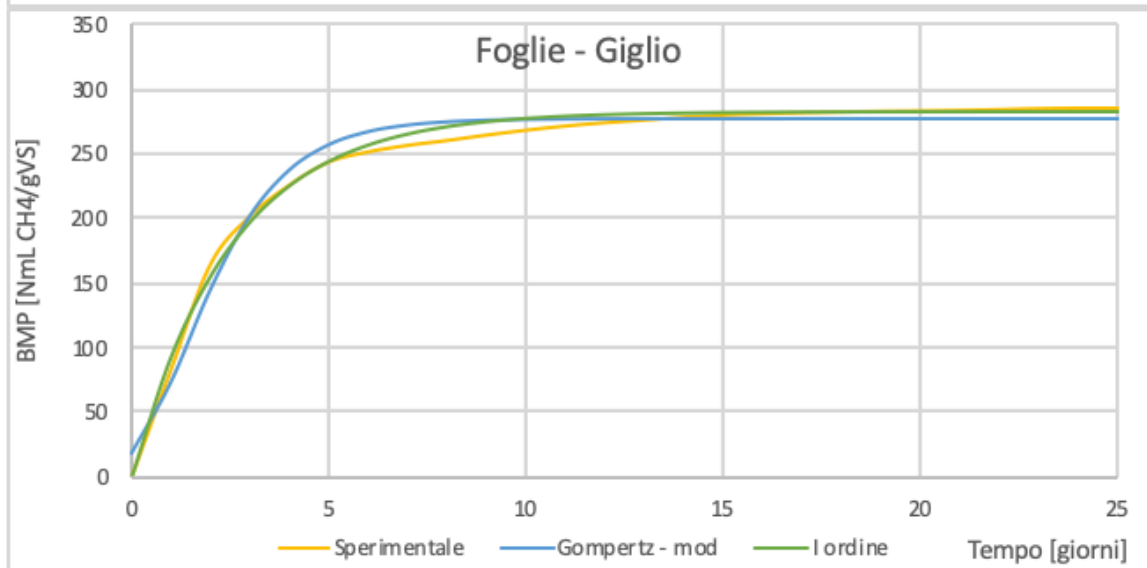
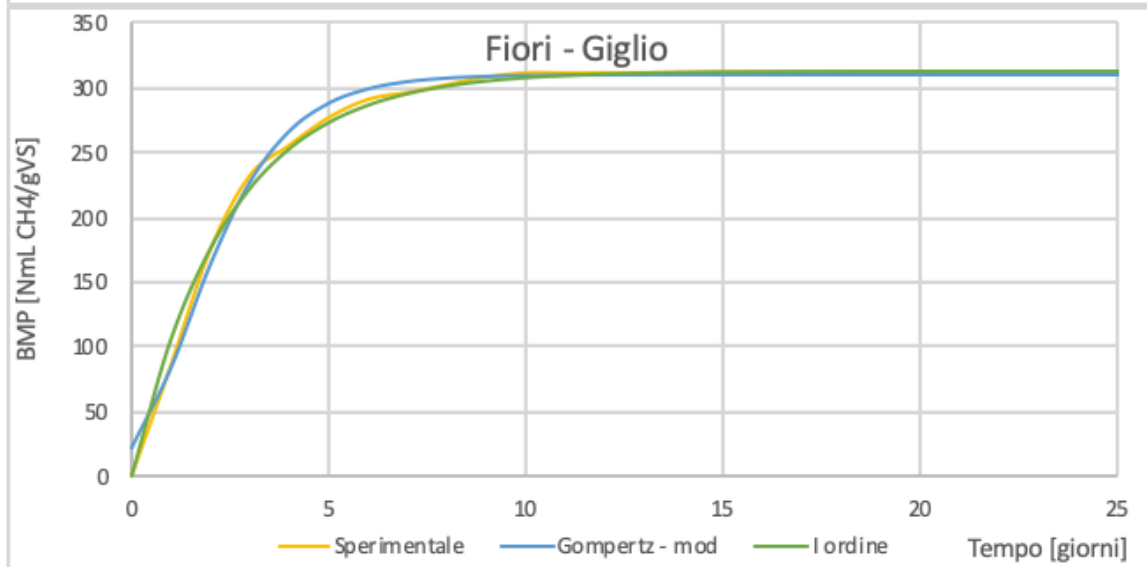
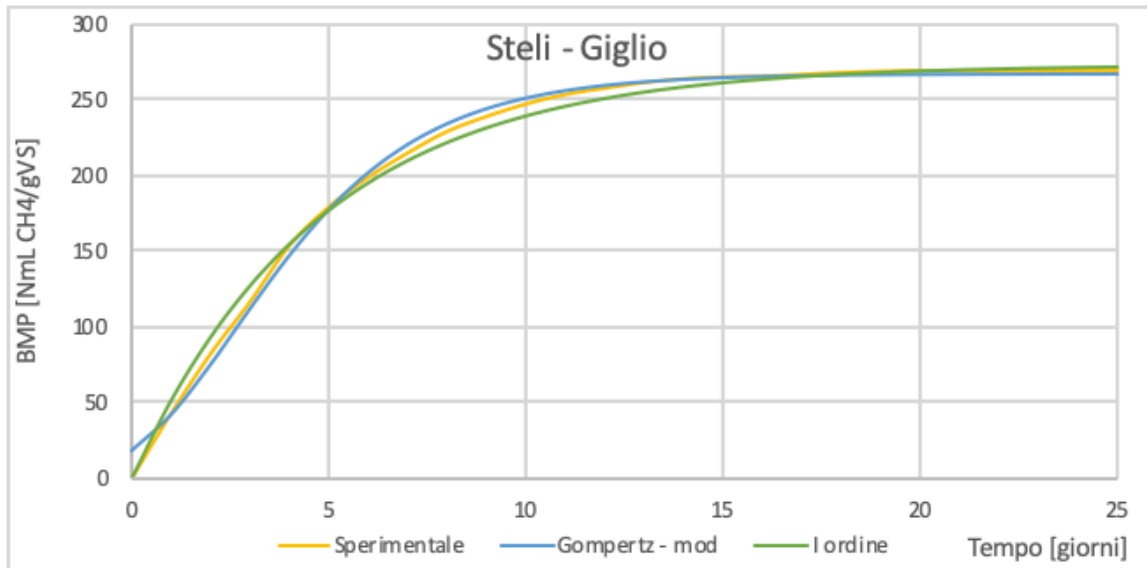








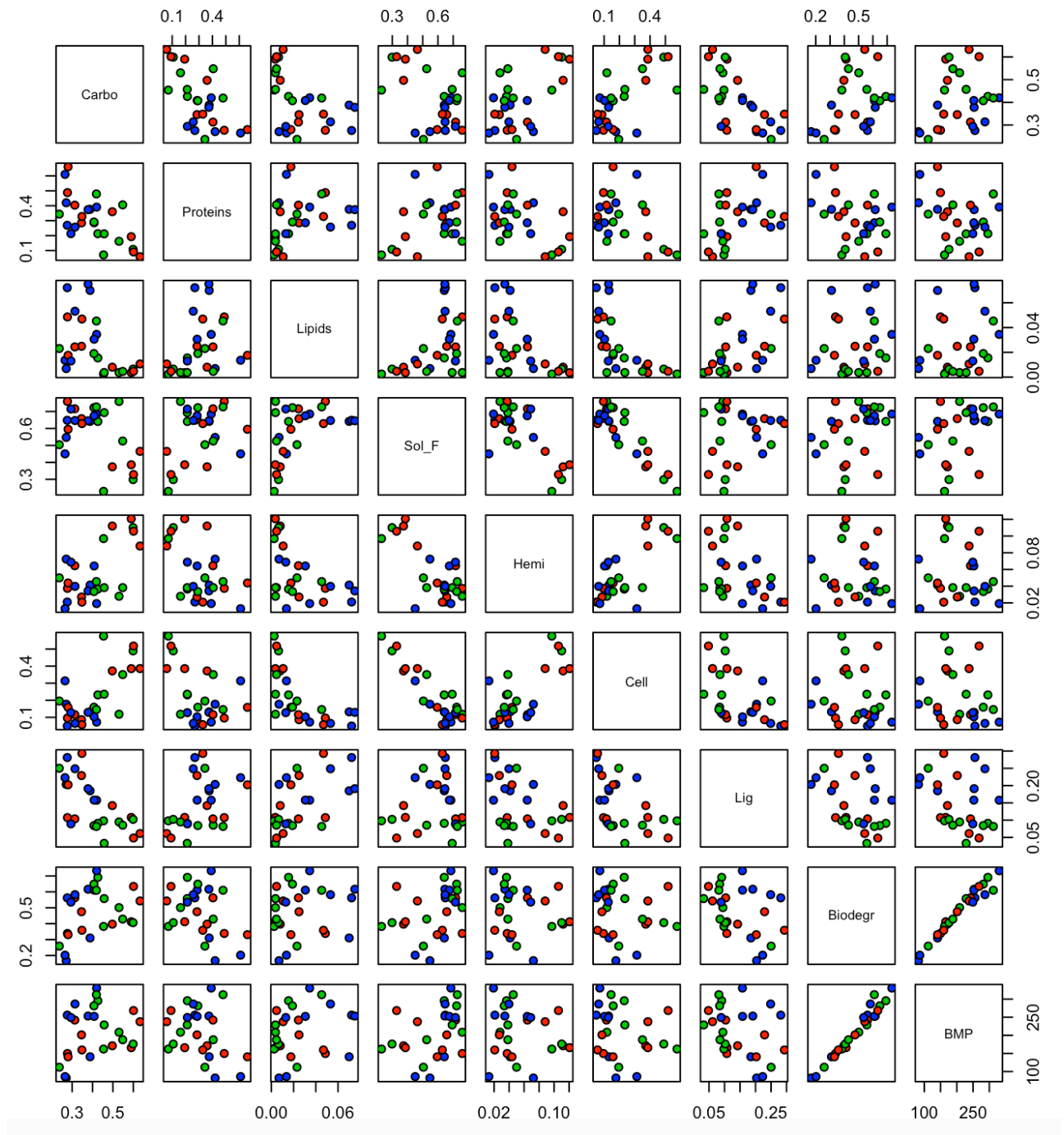




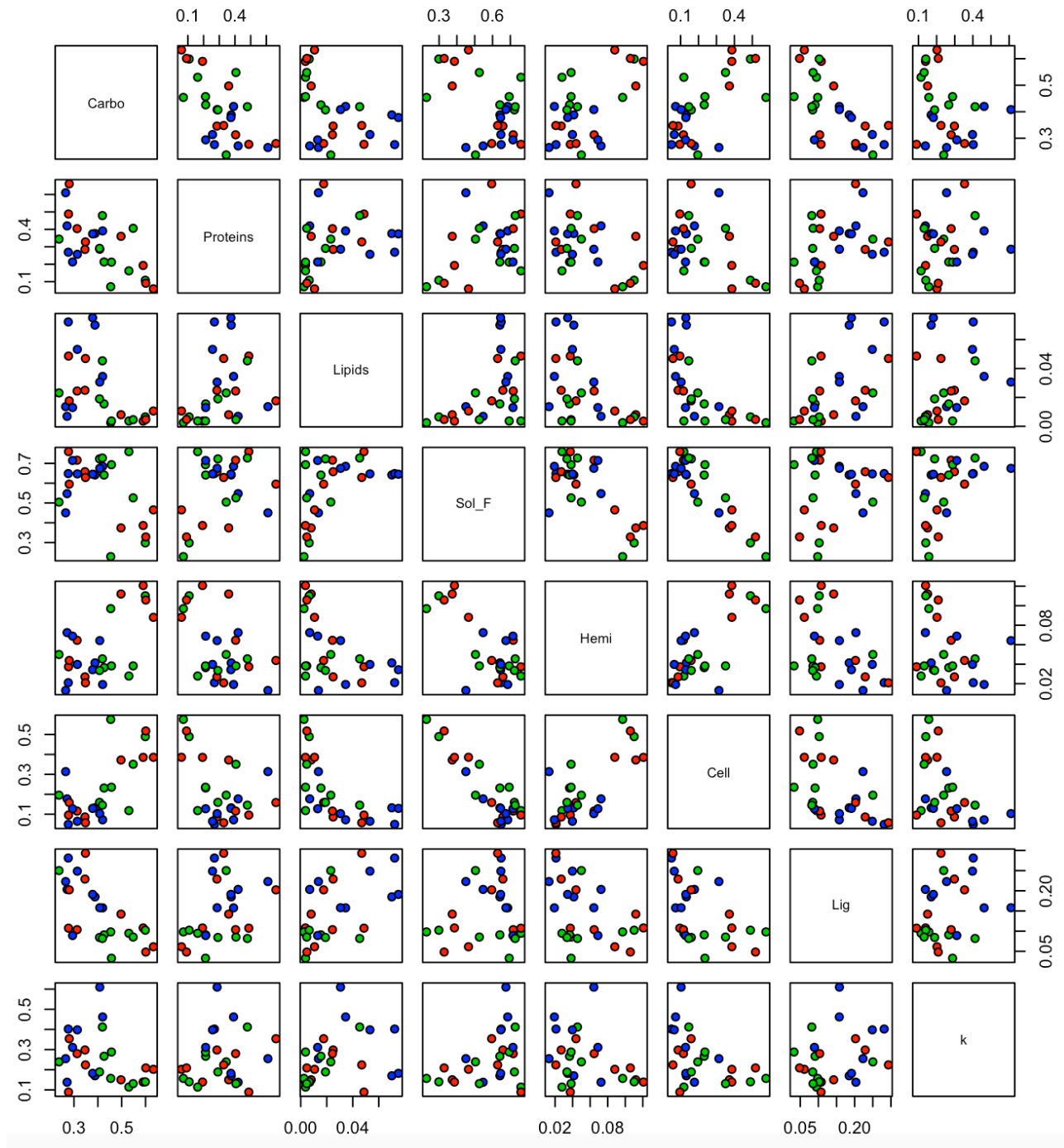
Appendice D – Risultati test di Wilcoxon

	10FL	10e	10ST	1FL	1le	1ST	2ST	3FL	3le	3ST	4FL	4le	4ST	5FL	5le	5ST	6FL	6le	6ST	7FL	7le	7ST	8Le	8ST	9FL	9le	
10Le	8.7e-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10ST	1.6e-05	0.00185	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1FL	3.4e-07	3.4e-07	1.9e-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1le	2.6e-07	2.6e-07	4.2e-07	9.6e-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1ST	3.4e-07	4.2e-07	2.3e-05	0.00037	5.0e-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2ST	3.4e-07	3.4e-07	1.4e-05	0.00058	4.9e-07	0.13335	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3FL	3.4e-07	3.4e-07	6.2e-06	0.00479	2.4e-05	0.00356	0.24230	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3le	3.4e-07	3.4e-07	3.9e-06	0.17714	0.00115	0.00365	0.04249	0.55685	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3ST	7.6e-07	1.0e-06	8.8e-05	0.00045	6.0e-06	0.05733	0.02032	0.00718	0.00172	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4FL	1.1e-05	0.00027	0.12901	3.4e-07	3.4e-07	9.0e-07	7.6e-07	3.4e-07	2.8e-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4le	1.1e-06	1.2e-06	0.00082	1.2e-06	3.4e-07	3.5e-05	1.4e-05	8.5e-06	3.5e-06	0.02552	5.6e-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4ST	3.4e-07	3.4e-07	2.1e-05	0.00114	5.0e-06	0.46221	0.27300	0.03088	0.00802	0.03274	8.8e-07	2.5e-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5FL	4.9e-06	8.2e-05	0.03848	6.2e-06	6.6e-07	7.2e-05	5.4e-05	1.9e-05	1.0e-05	0.00037	0.07287	0.00237	6.7e-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5le	3.4e-07	3.4e-07	3.3e-05	9.2e-05	2.8e-06	0.90360	0.04082	0.00076	0.00026	0.07194	1.1e-06	5.2e-05	0.55424	0.00012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5ST	3.4e-07	5.3e-07	2.3e-05	0.00054	1.1e-05	0.38275	0.06548	0.00974	0.00302	0.08728	9.0e-07	6.4e-05	0.21643	7.7e-05	0.46617	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6FL	2.6e-07	3.4e-07	9.0e-07	0.00013	0.00477	1.9e-05	1.9e-06	0.0010	0.00622	1.9e-05	3.4e-07	5.3e-07	1.7e-05	1.2e-06	6.4e-06	4.3e-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6le	3.4e-07	3.4e-07	1.2e-05	1.1e-05	4.9e-07	0.03707	0.57460	0.58924	0.23253	0.02123	3.6e-07	6.2e-06	0.07430	4.2e-05	0.00241	0.02032	9.0e-07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
6ST	7.0e-07	8.3e-07	5.6e-05	0.00120	1.7e-06	0.07697	0.03409	0.00963	0.00319	0.23524	1.9e-06	0.00014	0.05106	0.00018	0.08863	0.13752	9.8e-06	0.03274	-	-	-	-	-	-	-	-	
7FL	0.00389	1.6e-05	4.0e-06	3.4e-07	2.6e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	1.0e-06	3.4e-07	3.4e-07	2.6e-07	3.4e-07	3.4e-07	-	-	-	-	-	-	-	-
7le	3.9e-06	2.1e-05	0.01166	9.4e-07	3.4e-07	8.0e-06	3.5e-06	1.0e-06	1.1e-06	5.2e-05	0.00017	0.00044	5.6e-06	0.02765	8.8e-06	1.1e-05	3.4e-07	1.7e-06	2.7e-05	1.2e-06	-	-	-	-	-	-	
7ST	0.00028	0.00845	0.00099	9.0e-07	3.4e-07	2.1e-06	1.3e-06	1.0e-06	8.5e-07	5.1e-06	0.00168	2.2e-05	1.1e-06	0.00028	1.4e-06	2.5e-06	3.4e-07	1.6e-06	3.4e-06	5.2e-05	0.00025	-	-	-	-	-	
8le	1.0e-06	0.00029	0.16784	3.4e-07	2.6e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	3.4e-07	6.1e-07	0.68797	1.1e-06	3.4e-07	0.29893	3.4e-07	3.4e-07	2.6e-07	3.4e-07	3.6e-07	1.7e-06	1.1e-05	0.00121	-	-	-	-	
8ST	1.4e-06	8.2e-06	0.00348	1.2e-06	3.4e-07	7.4e-06	3.7e-06	2.6e-06	1.4e-06	0.00013	3.5e-05	0.00160	5.6e-06	0.00854	6.0e-06	1.4e-05	3.6e-06	4.5e-05	1.1e-06	0.00821	0.00011	3.7e-06	-	-	-	-	
9FL	3.0e-05	0.05482	0.11781	1.3e-06	3.4e-07	1.4e-05	8.9e-06	3.8e-06	2.2e-06	5.2e-05	0.07915	0.00046	1.2e-05	0.01587	2.3e-05	1.5e-05	7.0e-07	6.7e-06	3.3e-05	7.0e-06	0.00662	0.00196	0.09757	0.00213	-		
9le	5.8e-06	9.4e-05	0.06548	9.0e-07	3.4e-07	3.6e-06	2.4e-06	9.6e-07	9.0e-07	9.3e-06	0.08873	2.5e-05	2.9e-06	0.69634	5.1e-06	3.6e-06	3.4e-07	1.4e-06	6.7e-06	1.1e-06	0.00067	0.00054	0.00022	0.00012	0.03969		
9ST	2.6e-06	1.0e-05	0.00410	1.3e-06	3.4e-07	6.1e-05	2.2e-05	1.0e-05	5.3e-06	0.00129	5.9e-05	0.03238	4.2e-05	0.00896	7.7e-05	0.00010	5.7e-07	1.6e-05	0.00027	9.4e-07	0.09804	9.1e-05	4.6e-06	0.23803	0.00266	0.00021	

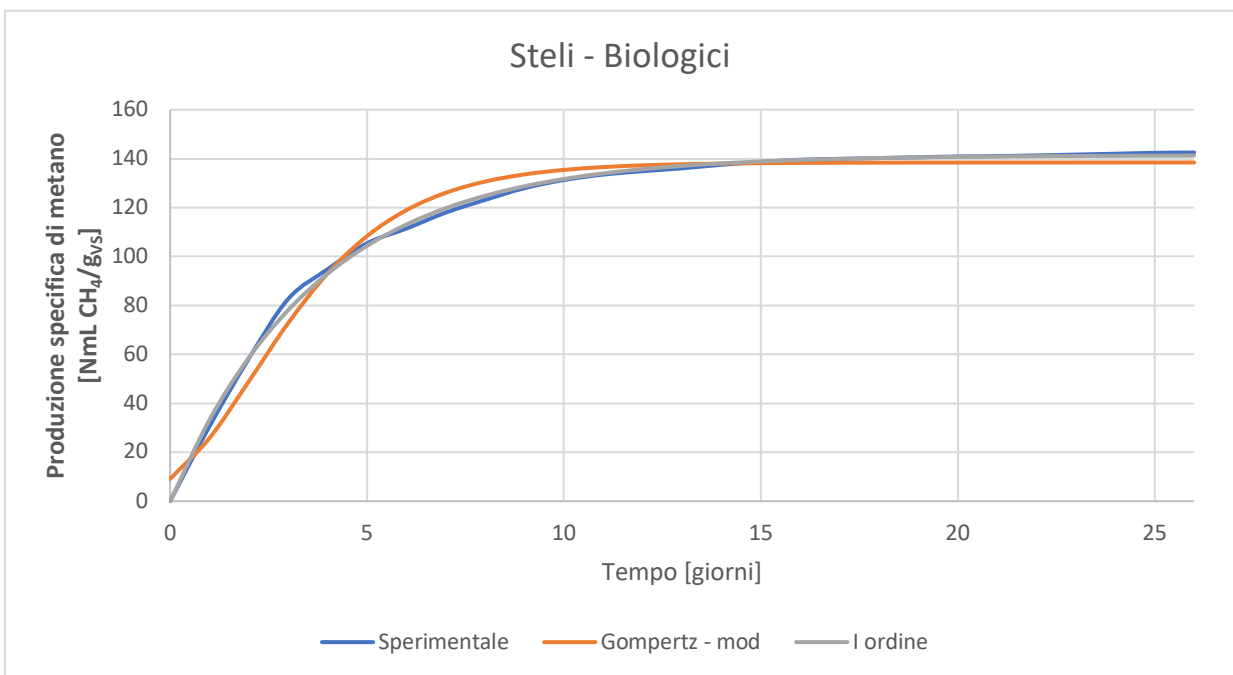
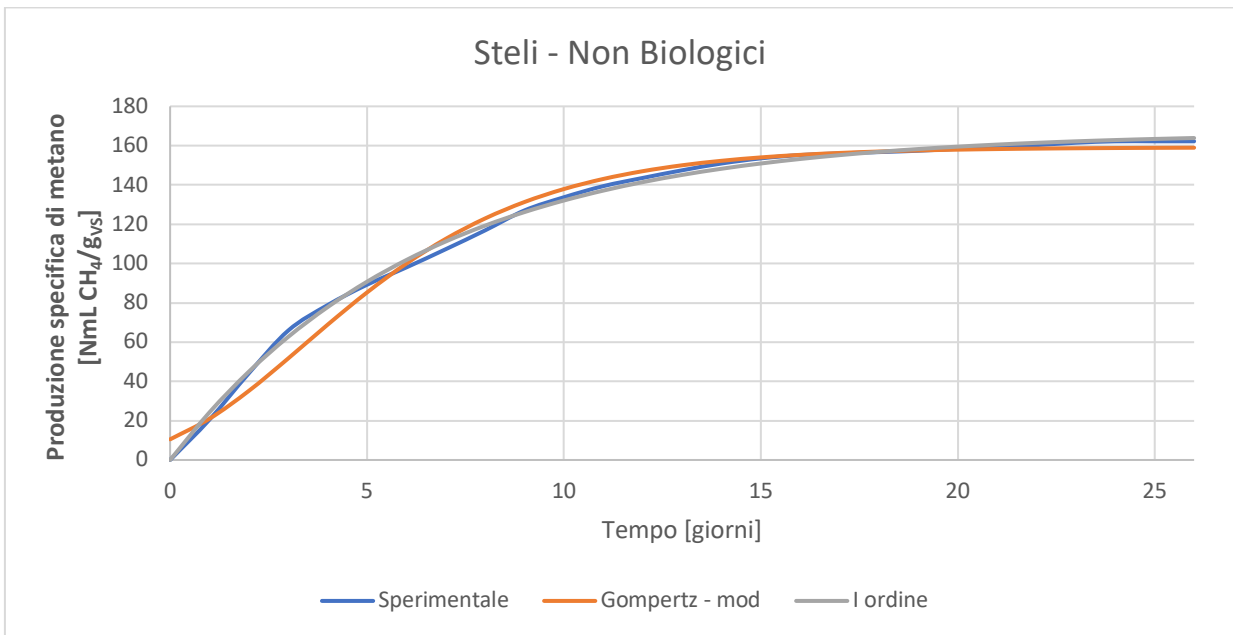
Appendice E – Risultati test di Spearman tra parametri di caratterizzazione del substrato e biodegradabilità

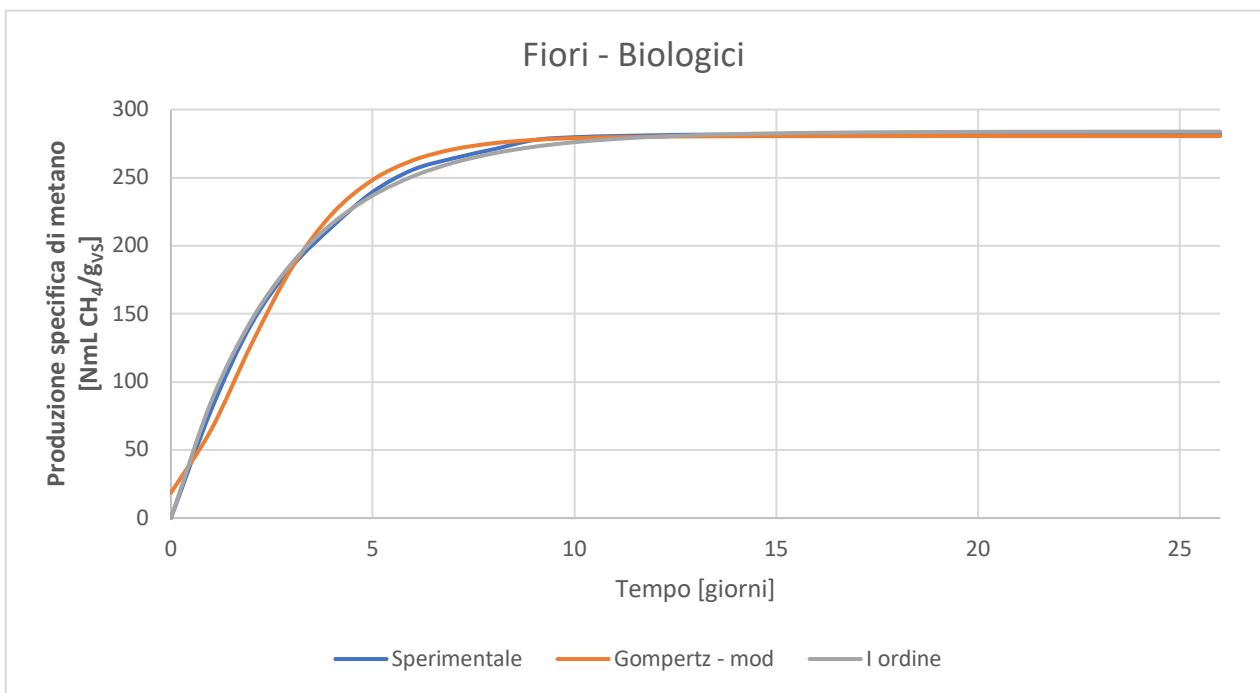
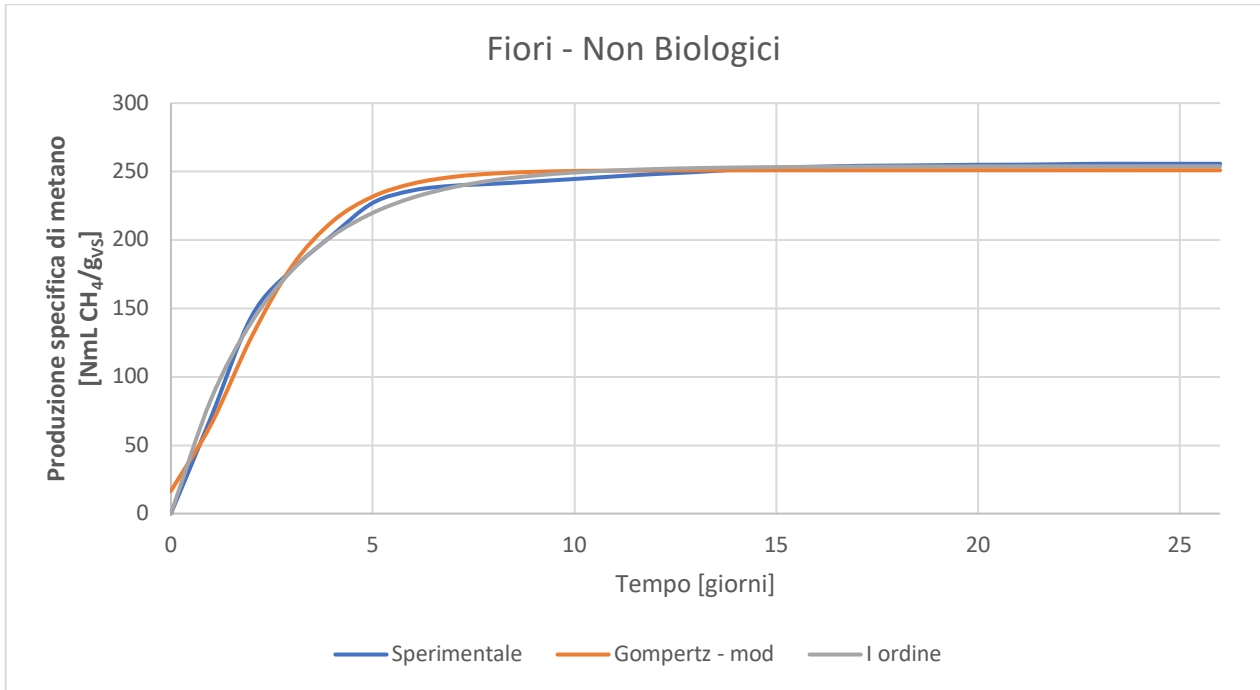


Appendice F – Risultati test di Spearman tra parametri di caratterizzazione del substrato e il parametro cinetico di I ordine k

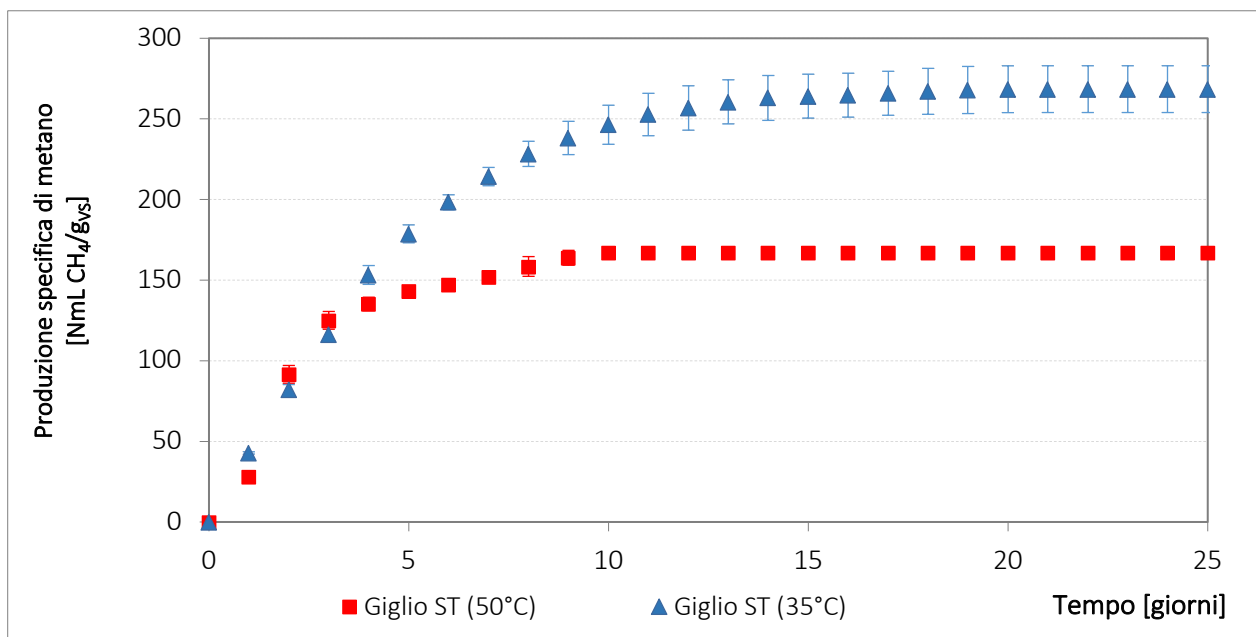
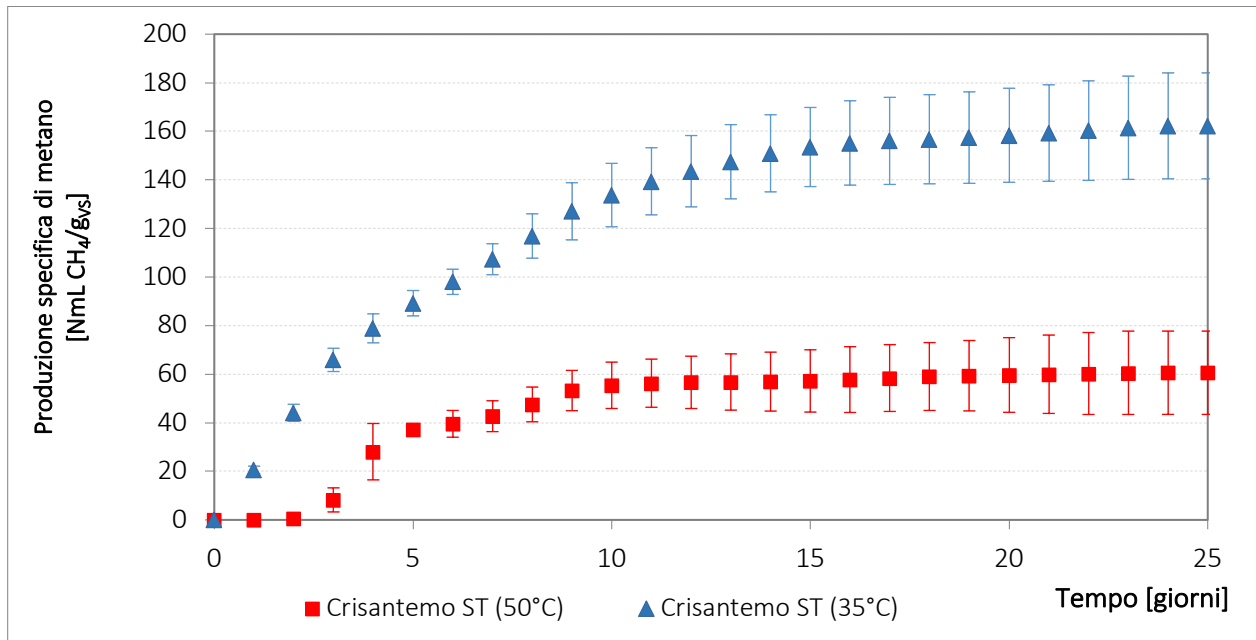


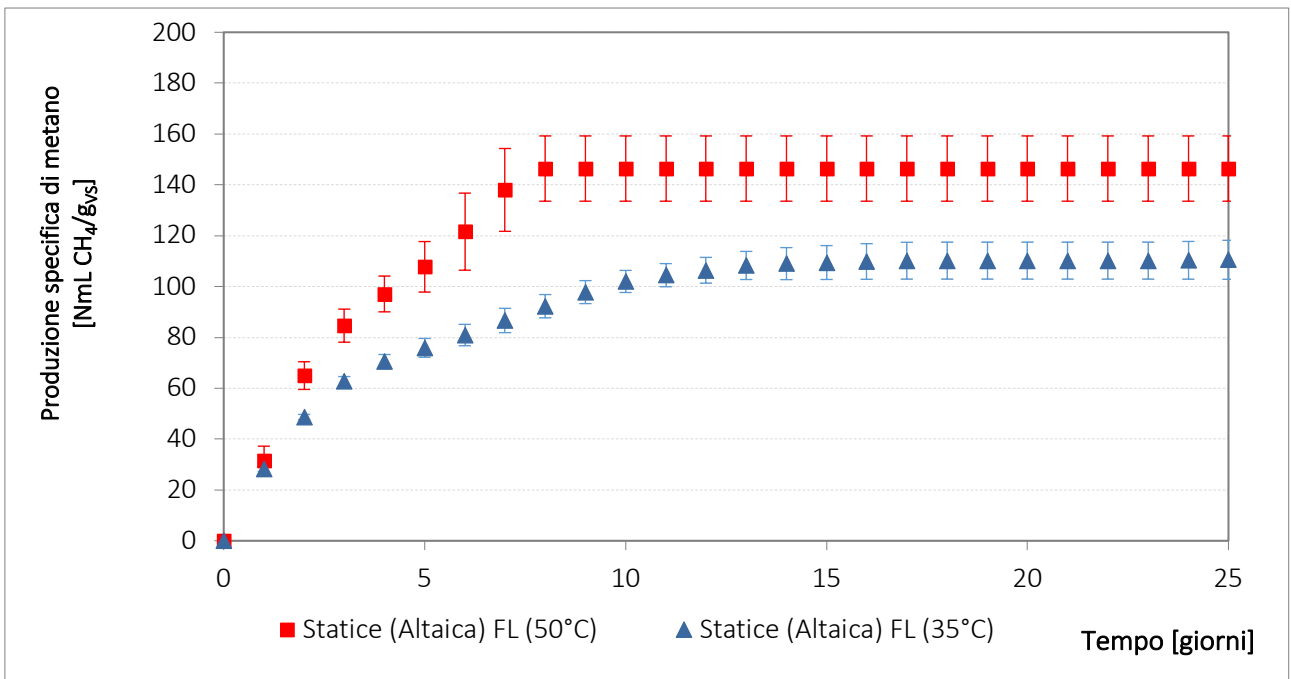
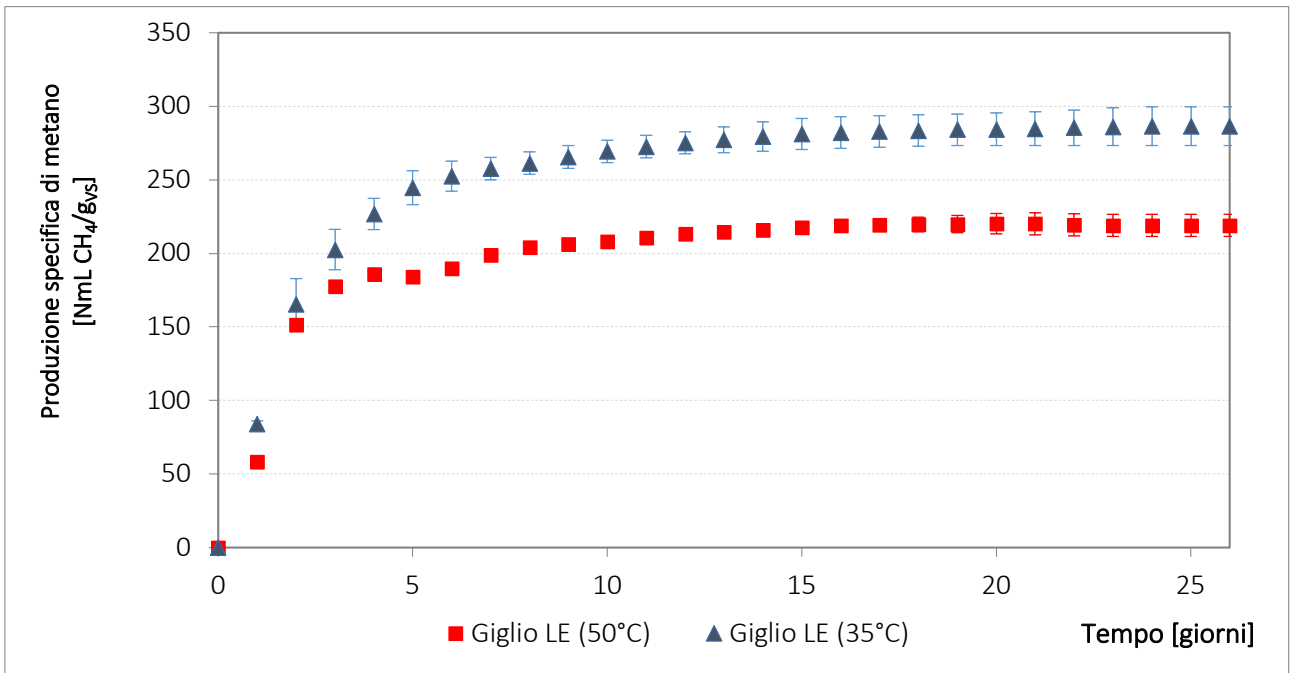
Appendice G – Modelli cinetici applicati ai campioni biologici e non biologici





Appendice H – Grafici sperimentali di produzione di metano a confronto tra condizioni mesofile e termofile





Appendice I – Modelli cinetici applicati ai campioni in condizioni mesofile e termofile

