

Università degli Studi di Napoli Federico II
Scuola Politecnica e delle Scienze di Base



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale

*Valorizzazione energetica dei DFEs mediante processi foto-fermentativi
finalizzati alla produzione di bio-idrogeno e PHB.*

Relatore

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Correlatore

Prof. Ing. Luigi Frunzo

Candidata

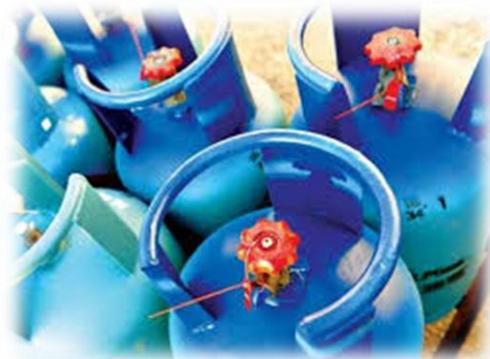
Elia Pepe

M67/325

Introduzione

Crisi Energetica

Esaurimento futuro dei combustibili fossili non rinnovabili



Tutela Ambientale

Effetto serra



Rinnovabilità Sostenibilità Eco-Compatibilità

IDROGENO

Caratteristiche chimico-fisiche

- Estremamente reattivo
- Leggero
- Incolore
- Inodore
- Insolubile in acqua
- Rilascio di sola acqua come prodotto di combustione secondo la reazione $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$

Tradizionali tecnologie di produzione

- Steam-Methane-Reforming
- Ossidazione parziale degli idrocarburi
 - Gasificazione del carbone
 - Elettrolisi

Produzione di idrogeno mediante processi biologici

Dark-fermentation

Degradazione di rifiuti organici da parte di batteri fermentativi e anaerobi con produzione di VFAs bio-gas e nuova biomassa.

Vantaggi:

- Produzione di idrogeno in assenza di luce
- Utilizzo di materiali di scarto come substrato
- Presenza di sotto-prodotti dall'elevato valore commerciale

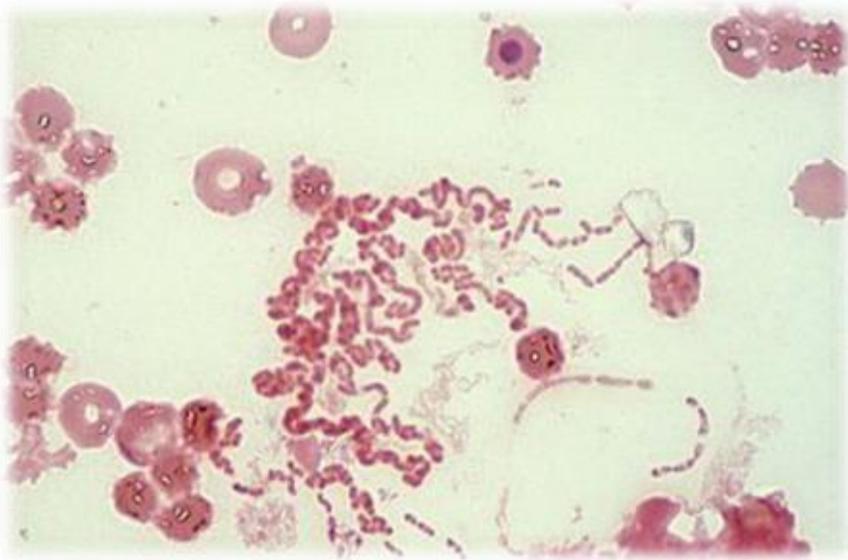
Svantaggi:

- Utilizzazione non completa del substrato
- Post-trattamento dell'effluente
- Rendimento della produzione di idrogeno limitato al 33% di quello teorico
- CO₂ e tracce di CH₄ e H₂S nel biogas

Produzione di idrogeno mediante processi biologici

Photo-fermentation

Conversione di VFAs e di altri composti organici da parte di batteri rossi non sulfurei mediante un percorso biochimico catalizzato dalla luce.



batteri rossi non sulfurei (PNSB)

- In presenza di luce, metabolizzano i composti organici in idrogeno mediante fotosintesi anossigenica.
- Possiedono l'enzima *nitrogenasi* che svolge un ruolo chiave nella produzione di H₂
- Mostrano una particolare affinità verso gli acidi volatili a catena corta (VFAs).

Produzione di PHB: il pathway metabolico alternativo alla produzione di H₂

- I batteri PNS sono anche in grado di stoccare, all'interno del proprio citoplasma, **poly-β-idrossibutirrato (PHB)** che funge da **riserva di carbonio**.
- I PHB appartengono alla classe dei poliesteri noti come (PHA), che costituiscono una potenziale **alternativa biodegradabile alle plastiche derivanti dal petrolio**.



- **Termoplasticità**



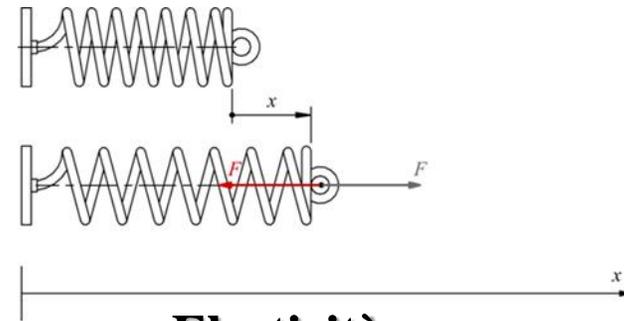
- **Biodegradabilità**



- **Fragilità**



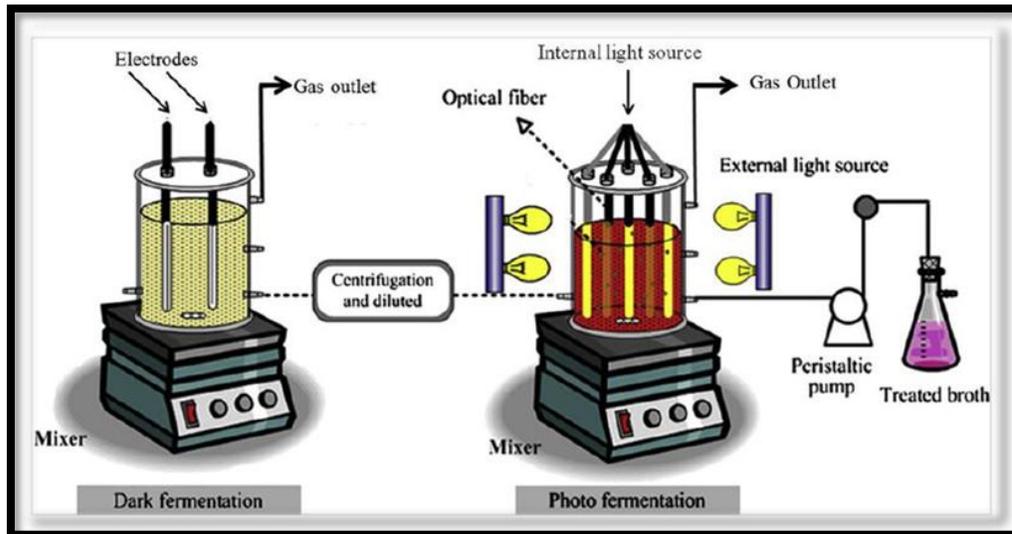
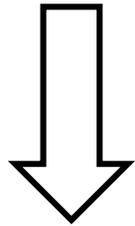
- **Biocompatibilità**



- **Elasticità**

Integrazione dei processi di dark e photo-fermentation

- Utilizzazione non completa del substrato
- Post-trattamento dell'effluente
- Rendimento della produzione di idrogeno limitato al 33% di quello teorico
- CO_2 e tracce di CH_4 e H_2S nel biogas



Processo a doppio stadio (Rai et al., 2016)

Vantaggi :

- quantità di idrogeno economicamente vantaggiosa;
- efficienze depurative elevate;
- **trattamento di acque di scarico** provenienti da numerosi processi produttivi.

Svantaggi :

- Maggiori costi di investimento e di gestione

Materiali e Metodi

Quantificazione dell' H_2 e dei PHB prodotti dal processo di foto-fermentazione di DFEs sintetici tramite una coltura mista di batteri rossi non sulfurei.

8 prove, condotte in doppio, in regime batch ed in condizioni indoor.

Volume totale	500 mL
Volume utile	400 mL
Superficie illuminata	301.44 m ²
Superficie specifica	0.75
Tipologia di chiusura	Ermetica



Postazione dei fotobio-reattori

Materiali e Metodi

Prove		Fonte Azotata	Mix VFAs
1	NH ₄ 1	NH ₄	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L
2	NO ₃ 4	NO ₃	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L
3	NH ₄ A	NH ₄	Acido propionico 900 mg/L
4	NO ₃ Xp	NO ₃	Acido propionico 900 mg/L
5	NH ₄ C	NH ₄	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L
6	NO ₃ Z	NO ₃	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L
7	NO ₃ AC 1	NO ₃	Acido acetico 1270 mg/L
8	NO ₃ BU 1	NO ₃	Acido butirrico 747 mg/L

Materiali e Metodi



**Misura del gas
prodotto**



Crescita della biomassa batterica



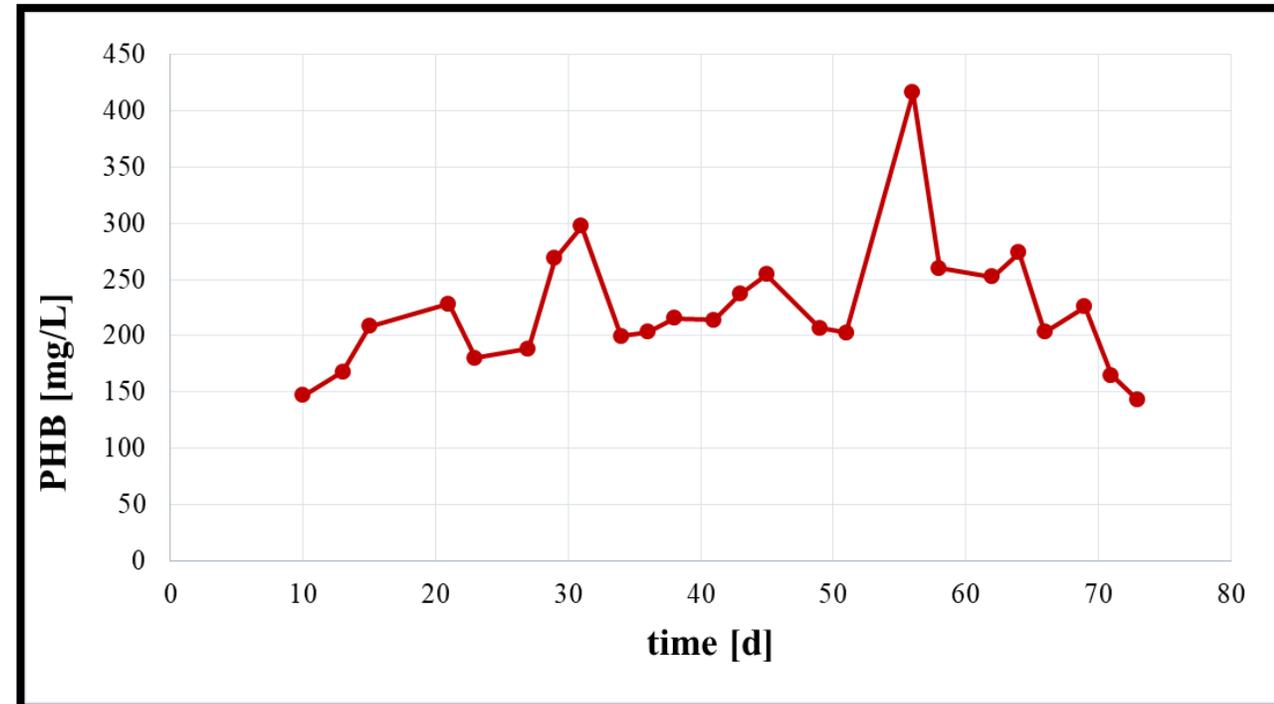
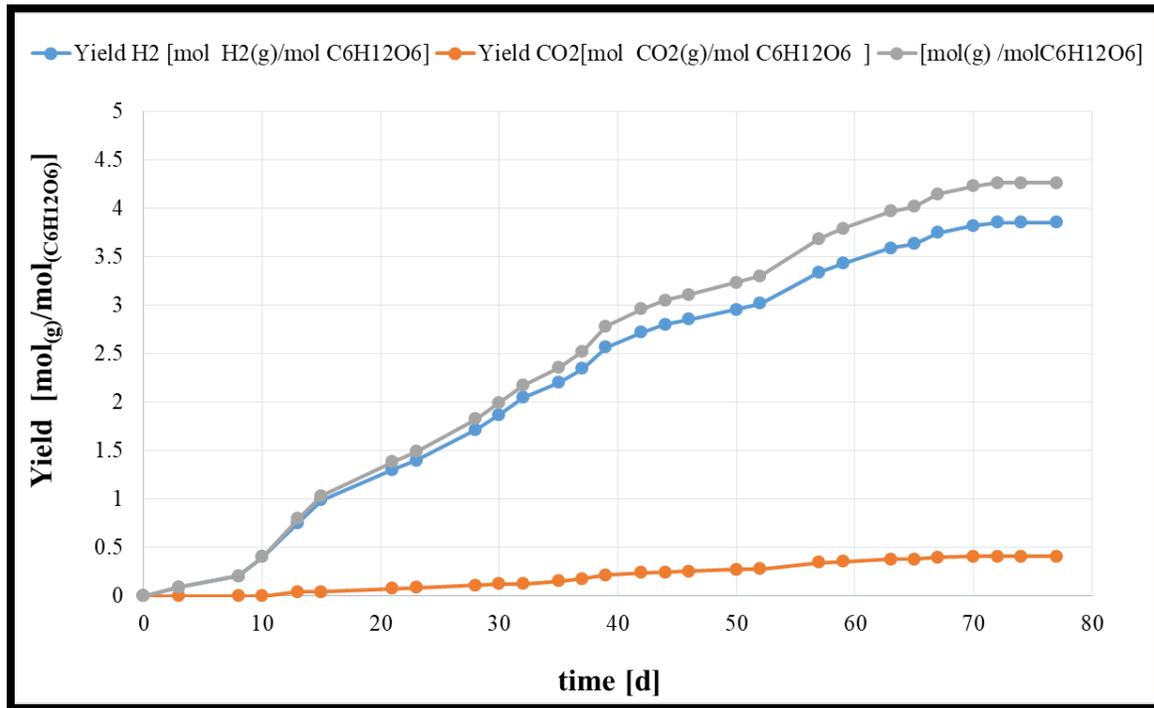
Concentrazione di VFAs



Concentrazione dei PHB

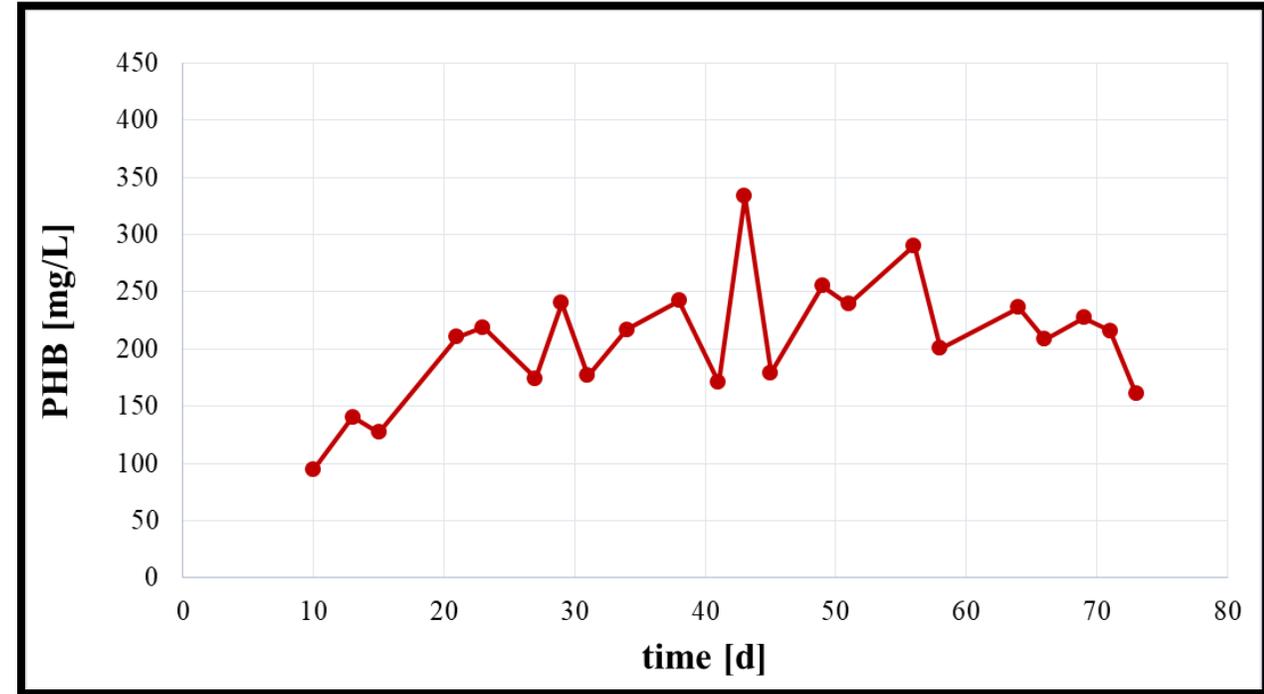
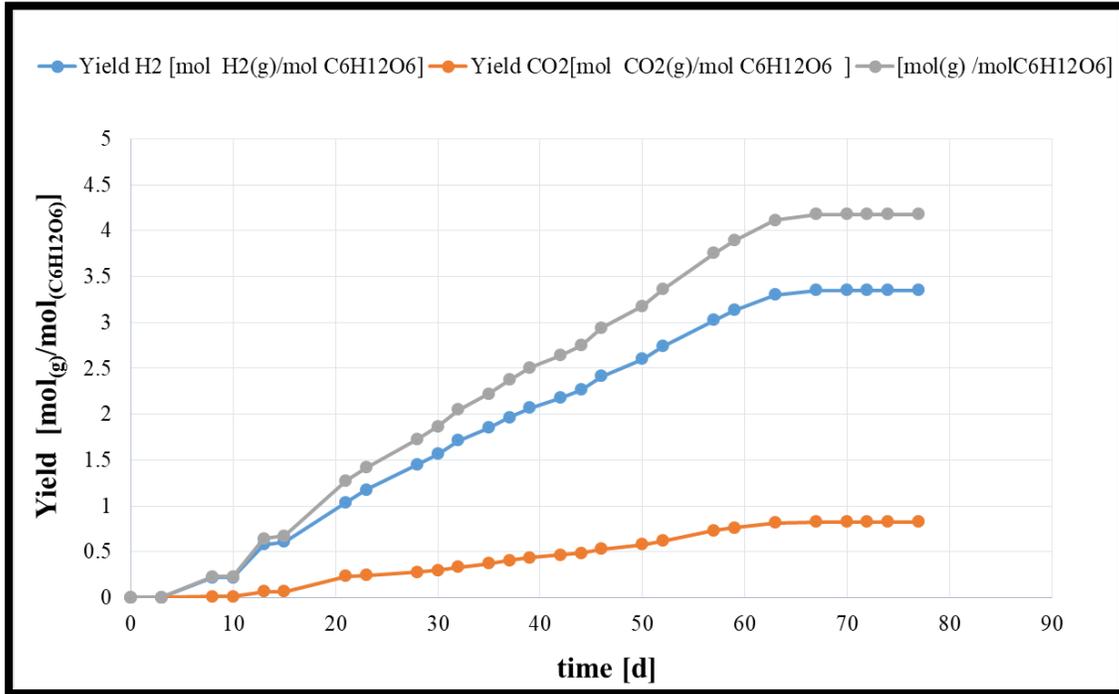
Reattore NH₄ 1

FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H ₂ [mol/mol C ₆ H ₁₂ O _{6(eq)}]	PHB [mg/L]
NH ₄ Cl 0.15 g/L	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	3.85	416.4



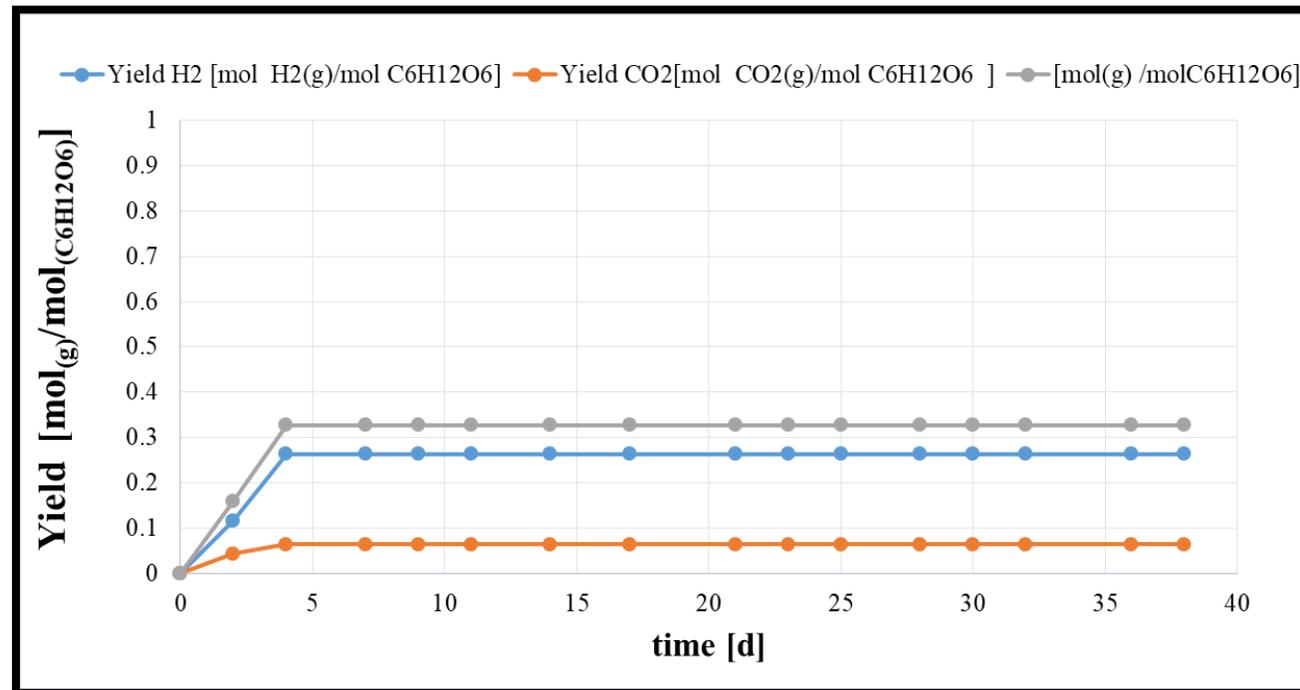
Reattore NO₃ 4

FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H ₂ [mol/mol C ₆ H ₁₂ O _{6(eq)}]	PHB [mg/L]
KNO₃ 0.3 g/L	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	3.35	333.5



Reattore NH_4A

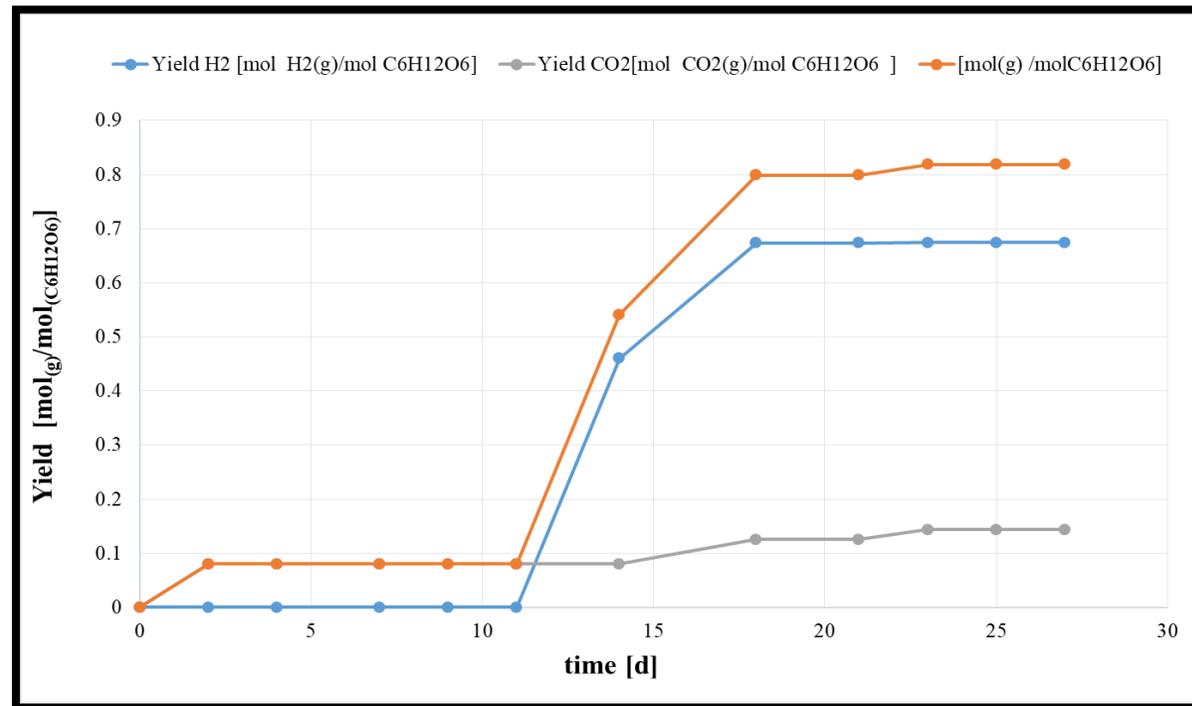
FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H_2 [mol/mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{eq})$]	PHB [mg/L]
NH_4CL 0.15 g/L	Acido propionico 900 mg/L	0.26	0



Inibizione della produzione di PHB e H_2

Reattore NO₃ Xp

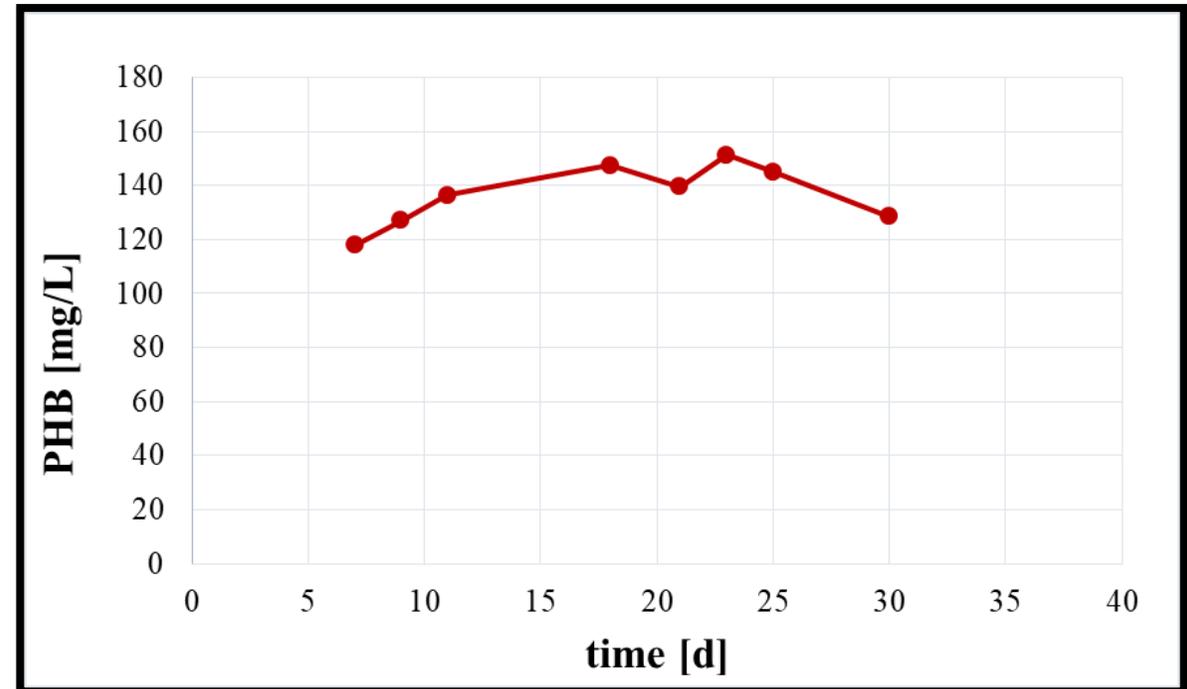
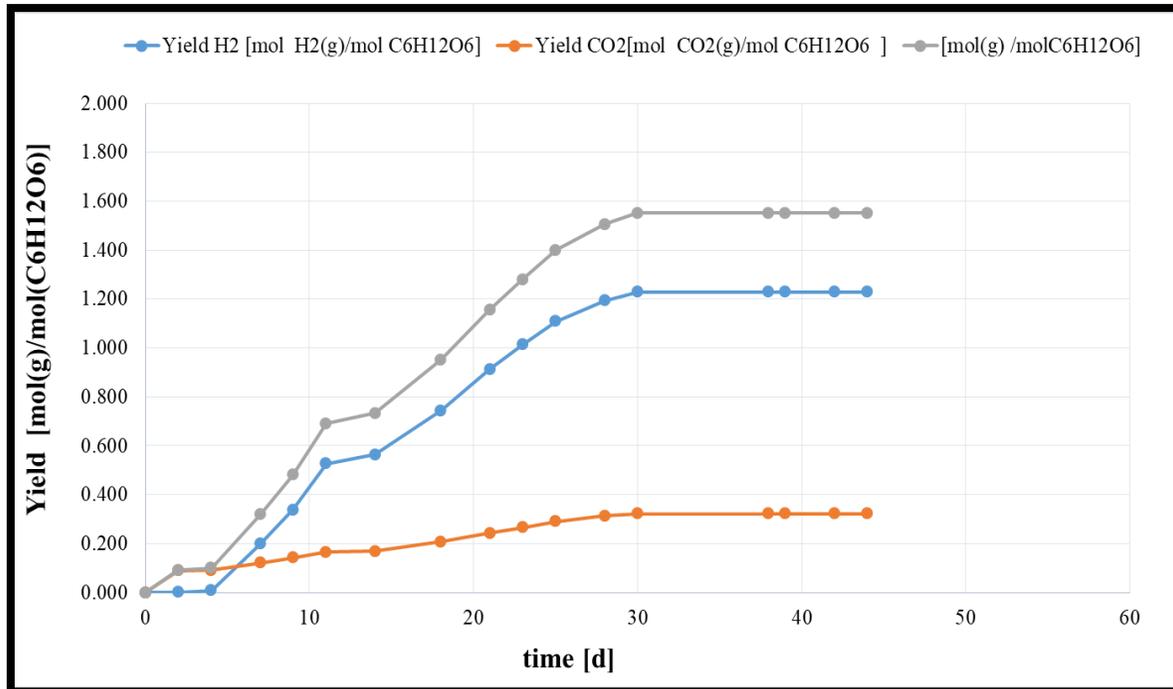
FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H ₂ [mol/mol C ₆ H ₁₂ O _{6(eq)}]	PHB [mg/L]
KNO ₃ 0.3 g/L	Acido propionico 900 mg/L	0.67	0



Migliore resa di H₂ rispetto ad NH₄ A.

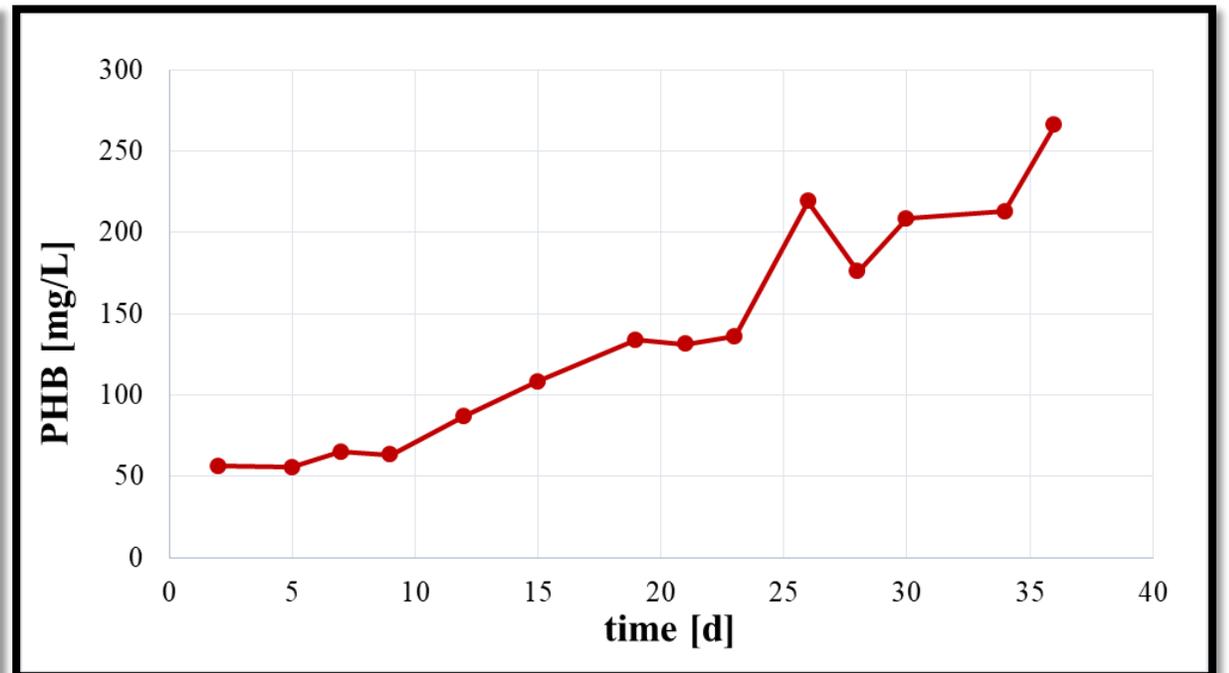
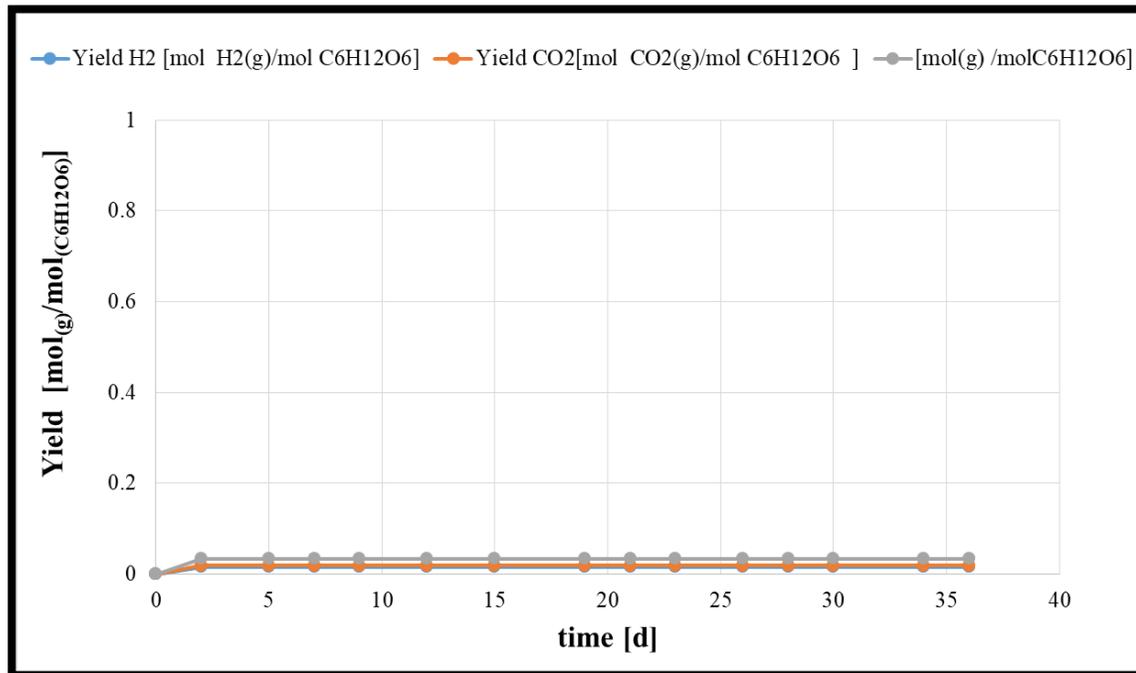
Reattore NO₃ Z

FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H ₂ [mol/mol C ₆ H ₁₂ O _{6(eq)}]	PHB [mg/L]
KNO ₃ 0.3 g/L	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	1.2	151



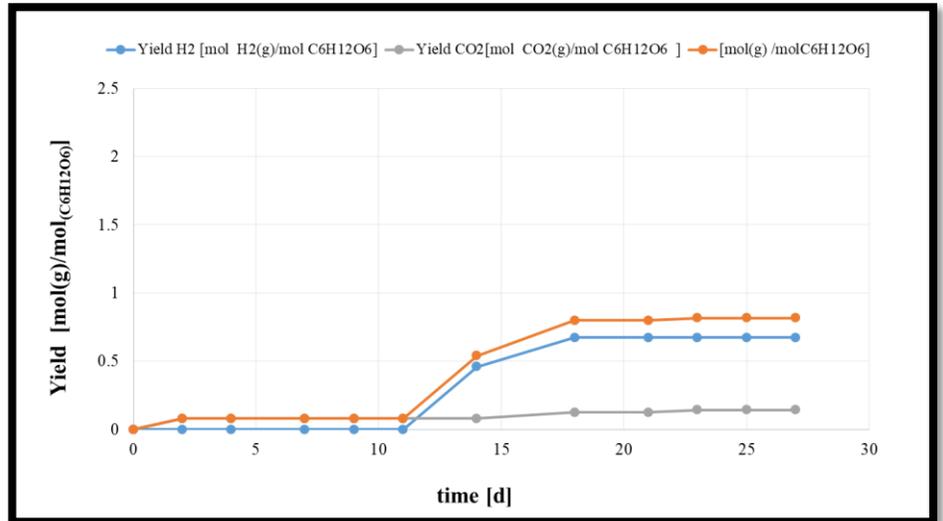
Reattore NH_4C

FONTE DI AZOTO	MIX VFAs	RESA DI H_2 [mol/mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{eq})$]	PHB [mg/L]
NH_4CL 0.15 g/L	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	0.015	266

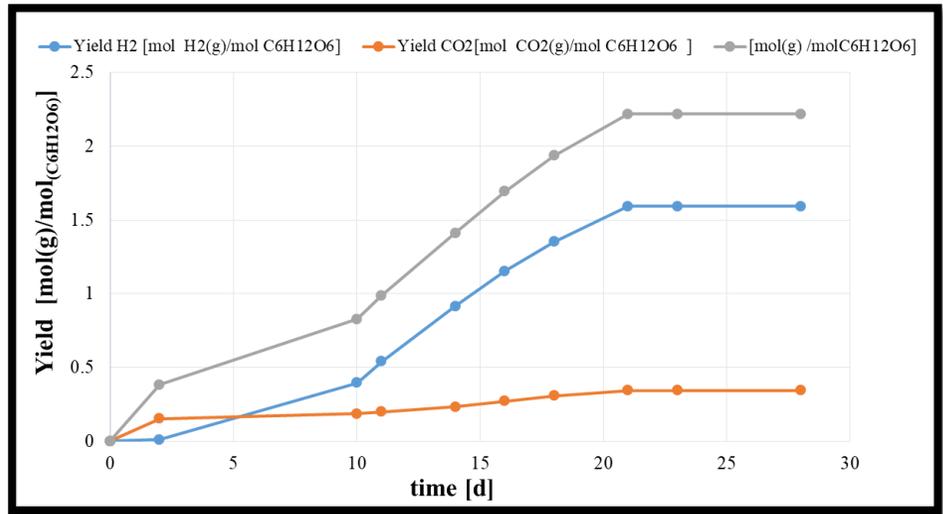


Produzione di idrogeno inibita da una concentrazione di NH_4 pari a 3mM

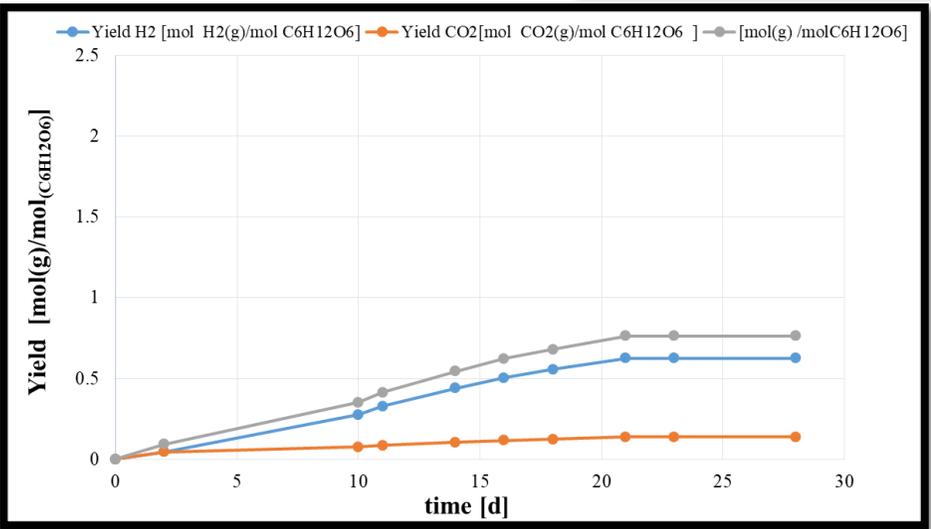
REATTORE	FONTE D'AZOTO	MIX VFAs	COD	RESA DI H ₂ [mol/mol C ₆ H ₁₂ O ₆ (eq)]
Xp	KNO ₃ 0.3 g/L	Acido propionico 900 mg/L	1.36 g/L	0.67
AC 1		Acido acetico 1270 mg/L		0.62
BU 1		Acido butirrico 747 mg/L		1.6



Xp



BU 1



AC 1

Riepilogo

Prove	Fonte Azotata	Mix VFAs	Resa Di H₂ [mol H₂/molC₆H₁₂O_{6(eq)}]	PHB [mg/L]
NH₄ 1	NH₄	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	3.85	416.4
NO₃ 4	NO₃	Acido acetico 474 mg/L Acido propionico 450 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	3.35	333.5
NH₄ A	NH₄	Acido propionico 900 mg/L	0.26	0
NO₃ Xp	NO₃	Acido propionico 900 mg/L	0.67	0
NH₄ C	NH₄	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	0.015	266
NO₃ Z	NO₃	Acido acetico 474 mg/L Acido butirrico 1080 mg/L	1.2	151
NO₃ AC 1	NO₃	Acido acetico 1270 mg/L	0.62	0
NO₃ BU 1	NO₃	Acido butirrico 747 mg/L	1.6	0

Conclusioni

- L'obiettivo principale del presente studio sperimentale è stato evidenziare gli effetti delle fonti azotate inorganiche e dell'utilizzo di differenti VFAs sui rendimenti del processo di foto-fermentazione, in termini di produzione di idrogeno e PHB.
- È stata evidenziata la versatilità di tale biotecnologia soprattutto dal punto di vista dell'ingegneria ambientale, alternando fonti di carbonio e fonti di azoto differenti ed estremamente comuni in reflui reali di differente origine.
- È stata rimarcata l'importanza ed il notevole vantaggio che deriva dalla combinazione dei tradizionali processi di trattamento delle acque reflue con il processo di photo-fermentation. Infatti, è possibile ottenere da un lato la depurazione dei reflui con elevate efficienze depurative e dall'altro la produzione di idrogeno, sottolineando il valore energetico di tali reflui.