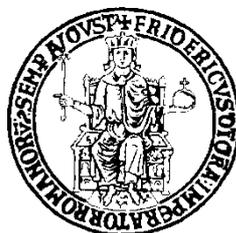


# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



## FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale

### TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

(CLASSE DELLE LAUREE SPECIALISTICHE 38S - INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO)

## PRODUZIONE DI BIOIDROGENO DA SCARTI AGROINDUSTRIALI MEDIANTE “DARK FERMENTATION”

#### **Relatore**

Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi

#### **Correlatore**

Dott. Ing. Luigi Frunzo

#### **ECandidata**

Eliana Ranieri

Matr. 324/226

Anno Accademico 2010 – 2011

## **Abstract**

Le energie rinnovabili hanno ricevuto un grande interesse da parte della comunità internazionale durante gli ultimi decenni, ma soltanto negli ultimi anni si è sviluppata l'idea di un'economia post-combustibili fossili basata sull'uso dell'idrogeno.

L'idrogeno ha tutte le caratteristiche per diventare il combustibile del futuro: di facile reperibilità, intrinsecamente pulito, di basso costo, utilizzabile in tutti i settori dell'economia e in tutte le zone del mondo. Tuttavia non si trova mai allo stato libero, ma legato chimicamente ad altre sostanze. Il suo utilizzo richiede pertanto una ulteriore spesa energetica per ridurlo ad idrogeno molecolare.

Ultimamente la produzione biologica di idrogeno ha ricevuto particolare attenzione dalla comunità scientifica. Le biomasse rappresentano una importante fonte di biocombustibili. Da esse è possibile ottenere combustibili come etanolo, metanolo, metano e, in particolare, idrogeno. Esse includono i organici, le acque reflue, i residui dell'agricoltura e dell'industria che possono essere impiegati come fonti per la produzione di risorse rinnovabili. I processi che riguardano la produzione biologica di idrogeno sono classificati come segue:

- Biofotolisi diretta e indiretta dell'acqua condotta da alghe e cianobatteri;
- Fotofermentazione di composti organici da batteri fotosintetici;
- Produzione di idrogeno per via fermentativa ("dark fermentation") da composti organici.

Con lo scopo di valutare il potenziale di bioidrogenazione di diversi tipi di scarti agroindustriali il seguente lavoro di tesi ha previsto la realizzazione in laboratorio di prove di Bioidrogenazione mediante "Dark fermentation". Le attività sperimentali condotte nella Tesi di Laurea hanno riguardato dapprima uno studio volto a validare il migliore tra i pretrattamenti della biomassa al fine di stimolarne la produzione di idrogeno mediante "Dark fermentation". Individuate le condizioni operative ottimali è stato determinato il potenziale di Bioidrogenazione per vari tipi di substrato; infine è stato valutato l'effetto della granulometria sulla produzione di idrogeno.

Nel caso in cui il carbonio sia l'unica fonte energetica disponibile (ovvero non viene utilizzata l'energia luminosa) la fermentazione viene definita "dark", proprio perché può avvenire anche in assenza di luce o foto energia. La "Dark fermentation" è un'ossidazione incompleta, ciò significa che la materia organica non è completamente ossidata a CO<sub>2</sub>, ma a composti intermedi (VFAs) e H<sub>2</sub>. Pertanto quando lo scopo finale è produrre idrogeno è necessario creare un ambiente specifico, in cui siano favoriti i batteri produttori di idrogeno e non siano presenti, o siano comunque sfavoriti, i consumatori di idrogeno.

Per poter usufruire dell'idrogeno prodotto è necessario che l'inoculo subisca un pretrattamento o "stress" per ottenere una biomassa arricchita di microrganismi idrogeno produttori sfavorendo i batteri idrogeno consumatori e metanigeni. Processi di pretrattamento efficaci nello sfavorire i batteri idrogeno consumatori includono pretrattamenti termici, aerazione e pretrattamenti chimici.

Nella prima fase di sperimentazione sono state eseguite varie prove di stress al fine di individuare il processo ottimale di inibizione dei batteri metanigeni presenti nell'inoculo finalizzato alla produzione di idrogeno mediante "Dark fermentation" utilizzando come substrato scarti ortofrutticoli di patate e zucca.

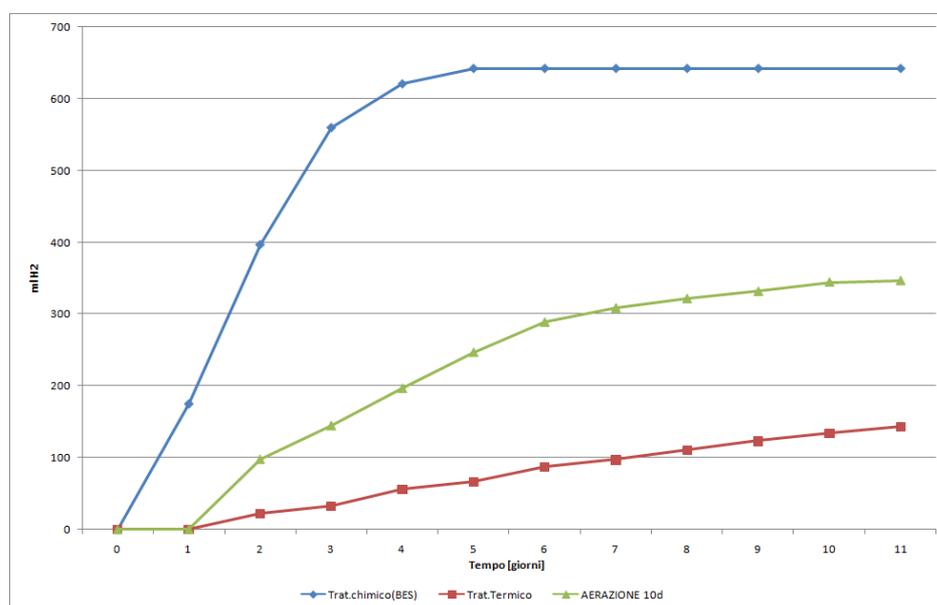


Figura 1- Andamento della produzione di idrogeno nel tempo al variare del tipo di pretrattamento della biomassa

Tra i tre trattamenti (termico, aerobico e chimico) quello chimico che prevede l'utilizzo di BES (2-Bromoetansolfonato) è il più efficiente come pretrattamento per selezionare la biomassa atta alla produzione di idrogeno. Infatti l'andamento delle curve evidenzia come la produzione di idrogeno abbia la massima resa, in accordo con quanto risulta dalla letteratura scientifica la produzione biologica di idrogeno si verifica nei primi 6-7 giorni dopodiché la curva indicativa della produzione cumulata tende al plateau. Probabilmente un pretrattamento aerobico prolungato fino a 10 giorni ed analogamente un trattamento termico in stufa a 105°C per 4 ore causano un deterioramento non solo della biomassa metanigena, ma anche di quella responsabile della produzione di idrogeno, tale aspetto andrebbe tuttavia ulteriormente approfondito con dei test specifici. Anche l'analisi dei VFAs conferma il pretrattamento chimico come quello più efficiente. A seguito di ciò, quest'ultimo è stato utilizzato come pretrattamento per la biomassa nelle successive sperimentazioni.

Nella seconda fase di sperimentazione è stato valutato il potenziale di bioidrogenazione tramite “Dark fermentation” per vari tipi di substrato: scarti ortofrutticoli (i.e. patate e zucca), scarti ortofrutticoli derivanti dalla lavorazione del finocchio, refluo bufalino, scarti della macellazione- categoria 3 (i.e. sangue secco), refluo oleario, sansa; combinati opportunamente ad un inoculo pretrattato chimicamente.

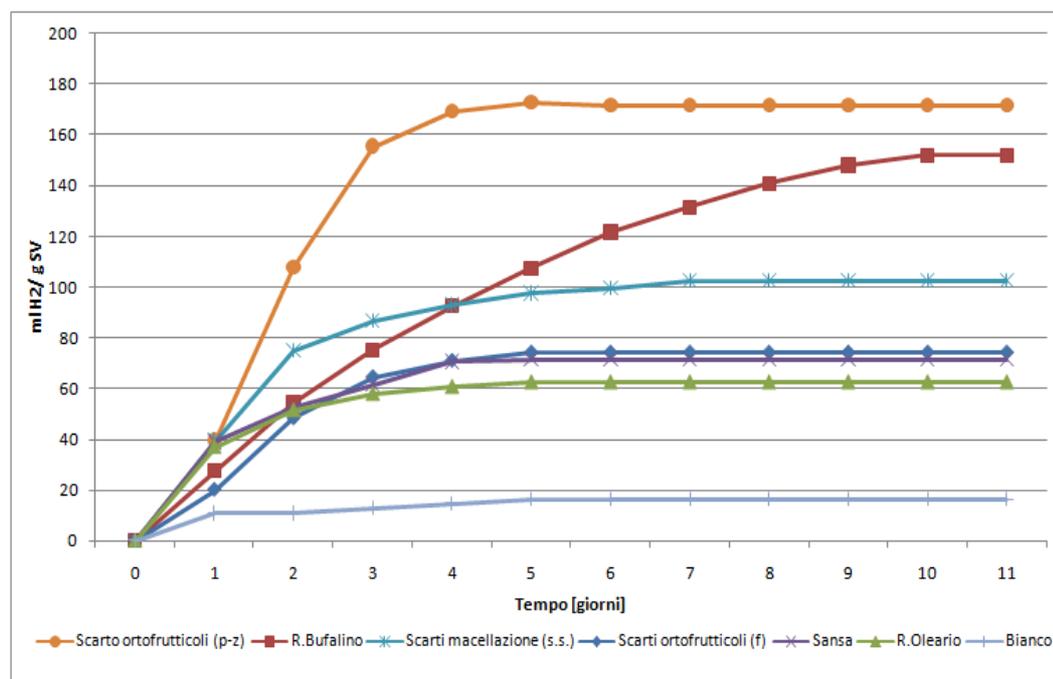


Figura 2- Produzioni specifiche medie di idrogeno nel tempo per i diversi substrati espresse in ml/ g SV

Le rese di idrogeno ottenute sono state piuttosto diversificate in relazione al tipo di scarto utilizzato, in ogni caso sono stati ottenuti risultati soddisfacenti. Osservando quindi l’andamento delle curve si può affermare che i substrati contenenti carboidrati sono quelli ottimali ai fini della produzione di idrogeno a differenza delle sostanze contenenti in misura maggiore lipidi e lignocellulose. Le concentrazioni e le distribuzioni degli VFAs sono stati usati come indicatori utili per il monitoraggio del processo; le loro concentrazioni sono in linea con i rendimenti di idrogeno, poiché non sono altro che i prodotti di reazione della “Dark fermentation” . Il risultato è da ritenersi un importante punto di partenza per la possibilità di applicare tale tecnica su scala industriale.

La terza sperimentazione è stata condotta con la finalità di valutare l’effetto della granulometria sulla produzione di idrogeno utilizzando il trattamento chimico come inibente per la biomassa, su un substrato organico selezionato a diversa granulometria.

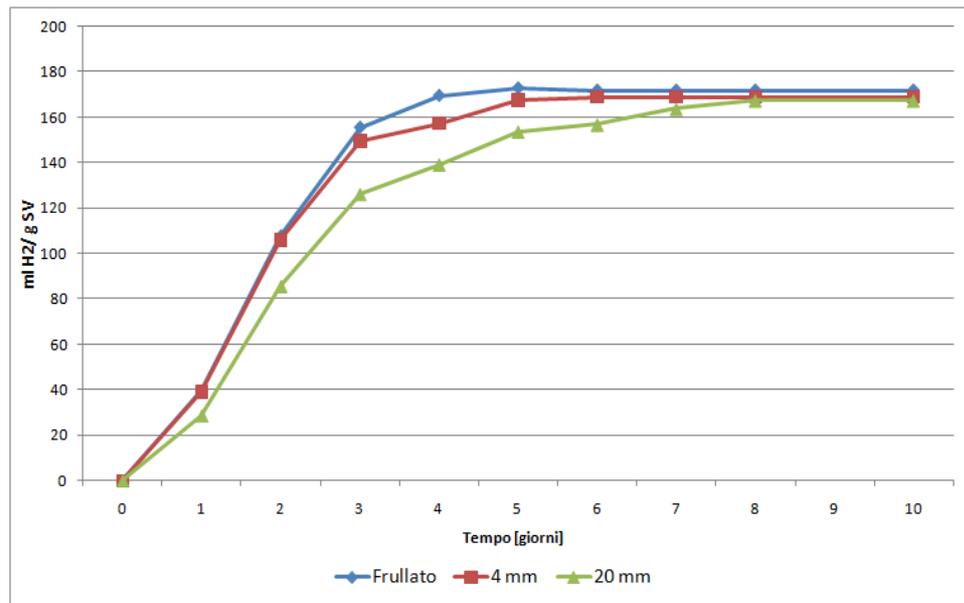


Figura 3- Produzioni specifiche nette di idrogeno espresse in ml/g di SV

È stato dimostrato che il volume di idrogeno prodotto per unità di peso di solidi volatili in ingresso non varia con la granulometria, ossia il potenziale di bioidrogenazione di uno stesso substrato non varia al variare della granulometria, ciò che cambia è la cinetica di degradazione della sostanza organica e quindi la velocità con la quale il bioidrogeno viene prodotto. Dal confronto dei grafici riportanti gli andamenti dei VFAs è stato osservato che i picchi di produzione per ognuno degli acidi si presentano in tempi più brevi al diminuire della granulometria. Infatti all'aumentare della granulometria la superficie specifica è maggiore, di conseguenza la sostanza organica si degrada lentamente per cui non è subito disponibile ad essere idrolizzata.

È quindi stato dimostrato che:

- tra i tre trattamenti (termico, aerobico e chimico) quello chimico che prevede l'utilizzo di BES (2-bromoetansolfonato) è il più efficiente come pretrattamento per selezionare la biomassa atta alla produzione di idrogeno
- è possibile ottenere produzione biologica di idrogeno da scarti agro-industriali mediante "Dark fermentation" con rese che variano da 63 a 172 Nml H<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>sv
- il volume di idrogeno prodotto per unità di peso di solidi volatili in ingresso non varia con la granulometria.