

**Università degli Studi di Napoli “Federico II”**

**Scuola Politecnica e delle Scienze di Base**



Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale (D.I.C.E.A.)

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN  
INGEGNERIA PER L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**

Tesi di Laurea in:

***“MODELLAZIONE MATEMATICA DEI PATHWAY METABOLICI E DELLA  
PRODUZIONE DI IDROGENO DEL PROCESSO DI DARK FERMENTATION”***

Relatore

*Ch.mo Prof. Ing. Francesco Pirozzi*

Candidato

*Fiorella Puzone*

*Matricola: M67/235*

Correlatori

*Dott. Ing. Luigi Frunzo*

*Eng. Anish Ghimire*

**Anno Accademico 2014 - 2015**

## ***Abstract***

È recente il rapporto dell'Organizzazione Meteorologica Mondiale (OMM), che ha definito il 2015 come l' "anno più caldo di sempre". Questo allarmante dato non fa che confermare quanto emerso durante la Conferenza Mondiale sul Clima, tenutasi a Parigi tra Novembre e Dicembre dell'anno appena trascorso, che ha visto la partecipazione di ben 195 paesi, impegnati nella definizione di un nuovo accordo per ridurre le emissioni di gas *climalteranti*, in modo da rallentare il riscaldamento globale.

Una delle principali cause del cambiamento climatico è il ricorso eccessivo all'utilizzo dei combustibili fossili, che ha, infatti, determinato l'emissione in atmosfera di notevoli quantità di CO<sub>2</sub>, principale responsabile del fenomeno.

La transizione da un'economia basata sui combustibili fossili a un'economia basata su energie rinnovabili appare come l'unica soluzione possibile sul lungo termine.

Attualmente, quindi, la ricerca di fonti di energia alternative rappresenta un settore in costante sviluppo e una notevole attenzione è stata rivolta ai processi di produzione dell'idrogeno per via biologica, in quanto questi rappresentano una via "pulita" per produrre un combustibile la cui reazione di combustione produce soltanto acqua, fornendo, allo stesso tempo, un grosso quantitativo energetico.

La necessità di sviluppare modelli che possano coadiuvare l'implementazione di questi processi, guidando le scelte gestionali e progettuali, nasce dal bisogno di renderli fruibili nel minor tempo possibile ed è, da ciò, che deriva la volontà di sviluppare, con questo lavoro di tesi, un modello completo, allo stato di quelle che sono le attuali conoscenze, sulla Dark Fermentation. (DF).

La DF, infatti, figura tra i processi biologici, che convertono substrati organici, ampiamente disponibili ed a basso costo, in idrogeno molecolare. Il processo rientra nella categoria dei processi anaerobici ed è strettamente correlato alla più nota digestione anaerobica (AD), presentandosi, in buona sostanza, come una variante di quest'ultima.

L'AD è un processo biologico multi-step, operato da una serie di famiglie microbiche che, lavorando in serie, dapprima, disintegrano la sostanza organica complessa in carboidrati, proteine e lipidi, per poi idrolizzare queste sostanze in monosaccaridi, amminoacidi e LCFA (acidi grassi a catena lunga). A loro volta, i batteri acidogeni degradano i prodotti dell'idrolisi, trasformandoli in ammoniaca, idrogeno, CO<sub>2</sub> e acidi organici a basso peso molecolare, poi completamente

convertiti in acido acetico mediante l'azione della biomassa acetogena. Infine, si sviluppa lo step di metanogenesi che trasforma acido acetico e idrogeno in metano.

In DF alcuni processi, che si sviluppano in AD, vengono inibiti, mentre, al contrario, processi, nel primo caso, trascurabili, ricoprono un ruolo significativo.

Nello specifico, in DF intervengono:

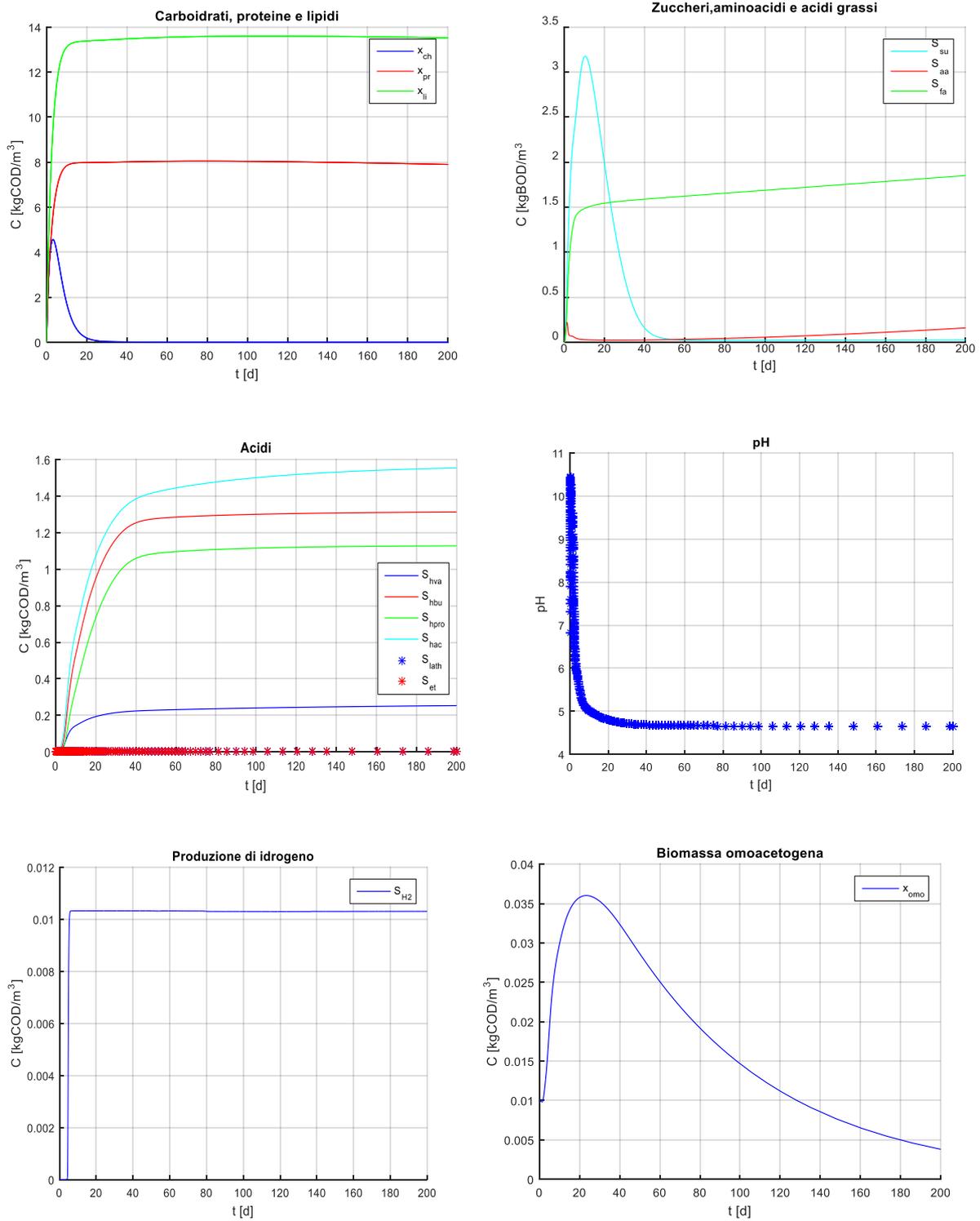
- l'inibizione dell'idrolisi di proteine e lipidi, dovuta ai bassi valori del pH, che si instaurano per effetto dell'accelerazione dei processi di acidogenesi, legata all'alto valore del carico organico, che porta anche all'inibizione della fase acetogena e metanigena;
- la presenza di acido lattico ed etanolo tra i principali intermedi della fase acidogena;
- la presenza di una biomassa omoacetogena che consuma idrogeno, influenzando la resa del processo;
- l'influenza del pH sui *pathway* metabolici di degradazione del substrato, dal momento che la produzione dell'idrogeno è strettamente correlata alla via metabolica seguita.

Il legame esistente tra AD e DF ha permesso di correlare anche le loro modellazioni e, infatti, come base di partenza, si è utilizzato un modello di AD, noto come ADM1.

L'ADM1 è stato opportunamente modificato al fine di adattarlo al processo di DF, traducendo matematicamente quelli che sono stati prima evidenziati come principali fattori che intervengono a differenziare i due processi.

Il modello proposto, una volta definito, è risultato essere costituito da 39 equazioni differenziali, integrate mediante l'utilizzo di tecniche di integrazione numerica sviluppate in ambiente MatLab®.

La verifica qualitativa del modello, ossia la valutazione di quella che è la capacità dello stesso a riprodurre i trend delle varie fasi del processo, è stata successivamente effettuata mediante una verifica qualitativa dei risultati numerici, ottenuti dal modello, in relazione alle sperimentazioni estratte dalla letteratura di settore.



**Figura 3** Risultati della simulazione

I risultati hanno evidenziato come l'accumulo di acidi determini un abbassamento repentino del valore del pH durante i primi giorni di funzionamento, che porta alla quasi totale inibizione del processo di idrolisi di proteine e lipidi, determinando, di conseguenza, un basso tasso di produzione di aminoacidi e LCFA (acidi grassi a catena lunga).

L'idrogeno è prodotto maggiormente nella fase iniziale del processo (6-7 giorni), poi la produzione si riduce (trend di concentrazione costante), a seguito della progressiva riduzione della concentrazione di substrato a disposizione.

La biomassa omoacetogena si sviluppa nei primi 30 giorni e contribuisce alla produzione di acido acetico, che risulta, infatti, il prodotto di acidogenesi maggiormente presente e, in minima parte, alla riduzione della concentrazione di idrogeno.

Si può concludere che la validità delle assunzioni e dei concetti utilizzati nello sviluppo del modello è evidenziata dalla bontà dei risultati.

Si propongono, inoltre, nuove possibili piste per gli sviluppi futuri del modello:

- introduzione di un termine che tenga conto dell'inibizione della biomassa omoacetogena dovuta al pH;
- aggiunta dell'acido caproico tra i prodotti del processo e studio dell'esatto *pathway* di formazione dello stesso;
- introduzione di termini che tengano conto dell'influenza che la concentrazione di micronutrienti ha sul fenomeno.