

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “*FEDERICO II*”

SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l’Ambiente ed il Territorio

(Classe delle Lauree Magistrali in Ingegneria per l’Ambiente e il Territorio, Classe LM-35)

Tesi di Laurea

***“Produzione di idrogeno e bioplastiche da scarti ad elevata biodegradabilità.
Studio cinetico della degradazione degli alcoli attraverso il processo di
fotofermentazione”***

Relatore:

Ch.mo Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Candidata:

Isadora Fonseca

Matr. M67/223

Correlatore:

Ing. Vincenzo Luongo

ANNO ACCADEMICO 2016/2017

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



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio

***Produzione di idrogeno e bioplastiche da scarti ad elevata biodegradabilità.
Studio cinetico della degradazione degli alcoli attraverso il processo di
fotofermentazione***

Relatore:
Ch.mo Prof. Massimiliano Fabbricino
Correlatore:
Ing. Vincenzo Luongo

Candidata:
Isadora Fonseca
M67/223

Scarti ad elevata biodegradabilità



Rifiuti e reflui
dell'industria
alimentare



Ghosh et al., 2016: Hydrogen from food processing wastes via photofermentation using Purple Non-sulfur Bacteria

Tipo di scarto biodegradabile	Pretrattamenti necessari	Resa H ₂ da P.F.
reflui da birrificio	Filtrazione, autoclavaggio	0.22 L H ₂ /L ww
polvere di frumento	Idrolisi acidi, autoclavaggio, centrifugazione	1.23 mol H ₂ /mol glucosio
melassa di barbabietola da zucchero	Filtrazione, diluizione	10.5 mol H ₂ /mol saccarosio
reflui da lavorazione della soia	Autoclavaggio, diluizione, pH neutro	2.67 L H ₂ /L
reflui da lavorazione del latte	Filtrazione, autoclavaggio, diluizione	8.6 L H ₂ /L ww
reflui da frantoio oleario	Filtrazione, diluizione, pH neutro	Non disponibile

Photo-fermentation

Processo biologico condotto dai
batteri rossi non sulfurei (PNSB)

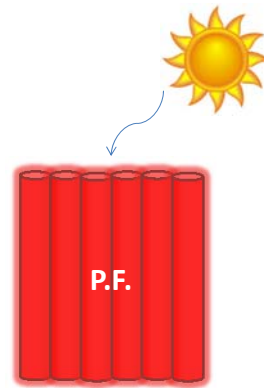
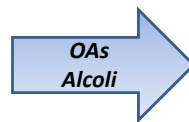


- Degradazione di **Sostanza Organica**
- In presenza di **luce**
- In assenza di ossigeno



Produzione di **H₂** e **PHB**

Dark-fermentation + Photo-fermentation

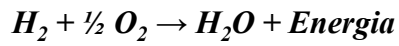
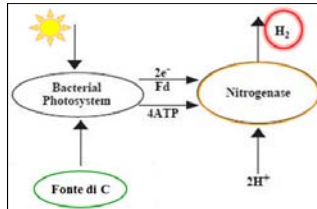


H₂

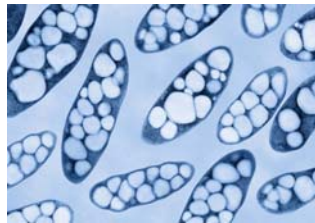
H₂

PHB

L'idrogeno: il biocarburante del futuro



PHB: poly-β-idrossibutirato



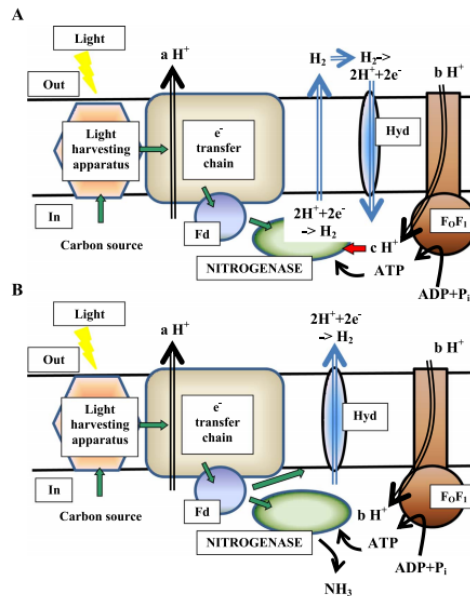
Condizioni necessarie:

- Assenza di O_2
- Assenza di N_2

Assenza di N_2

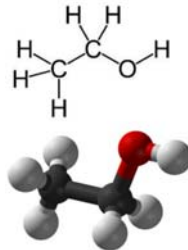
Eccesso di N_2

L'enzima nitrogenasi



Schema del processo biologico di produzione di H_2 (Trchounian et al., 2017)

Obiettivo della tesi



- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$
- $C_6H_{12}O_6 + 2H_2 \rightarrow 2CH_3CH_2COOH + 2CO_2$
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2$
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CHOHCOOH + 2CO_2$

acetico
propionico
butirrico
lattico

- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$

etanolo

Indagini sperimentali

Sperimentazioni in scala di laboratorio



Quantificare la produzione di H_2 e PHB



Foto-fermentazione di un **Substrato sintetico** rappresentativo di un effluente di **Dark-Fermentation**



Coltura mista di batteri rossi non sulfurei

Terreno di coltura (Bianchi et al., 2010)

ACIDI GRASSI VOLATILI	ETANOLO
Butirato di sodio, 1.36 g/L	etanolo, 0.9 ml/L
Acetato di sodio triidrato, 1.073 g/L	etanolo, 1.8 ml/L
Acido propionico, 455 µL/L	etanolo, 3.6 ml/L
NaC ₅ NO ₄ H ₈ , Glutammato di sodio, 0.4 g/L	
MgSO ₄ ·7H ₂ O, solfato di magnesio eptaidrato, 200 mg/L;	
estratto di lievito, 300 mg/L;	
C ₆ H ₅ FeO ₇ , citrato ferrico, 24.5 mg/l;	
NaCl, cloruro di sodio, 0.4 g/L;	
K ₂ HPO ₄ , fosfatomonocido di dipotassio, 0.6 g/L;	
KH ₂ PO ₄ , fosfatobiacido di potassio, 3 g/L;	
NaHCO ₃ , bicarbonato di sodio, 0.7 g/L;	
CaCl ₂ ·2H ₂ O, cloruro di calcio diidrato, 75 mg/L	
soluzione di micronutrienti, 10 ml/L	

Condizioni Operative: i fotobioreattori

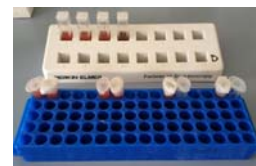


- Bottiglie in vetro trasparente, $V = 500 \text{ mL}$ ($V_{\text{lavoro}} = 400 \text{ mL}$)
- Chiusura ermetica con tappi a vite
- Regime batch
- Agitazione costante a 250 r.p.m.
- Illuminazione costante a 4000 lux
- Condizioni anaerobiche

↓
Flussaggio con Argon per 20 minuti



Parametri monitorati e strumentazione utilizzata per valutare l'evoluzione del processo



- Gas prodotto
- PHB
- Substrato organico
- Crescita della biomassa
- pH



- Gascromatografo
- Gas-massa
- HPLC
- Spettrofotometro
- pH-metro

Risultati principali della sperimentazione

fonte organica	fonte N	COD iniziale [mgO ₂ /L]	COD residuo [mgO ₂ /L]	mol H ₂ /mol glucosio	PHB max [mg/L]
VFAs (V2)	N organico	2801.258	0	0.93	356.3
ETOH (E2)	N organico	2762.61	437.48	2.61	187.8
ETOH (E1)	N organico	2828.20	0	1.31	505.0
ETOH x 2 (E6)	N organico	6390.11	3390.75	0.01	287.9
ETOH 1/2 (E10)	N organico	1005.43	0	3.56	114.2
ETOH 1/2 (E12)	NH ₄ ⁺	1390.67	250.14	0.04	145.7

~~VFAs~~ Etanolo



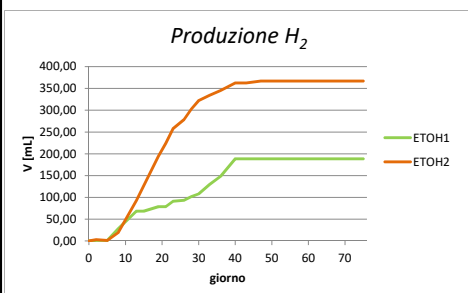
C/N

- C/N = 7.5
- C/N = 15
- C/N = 2.5

C/N = 7.5

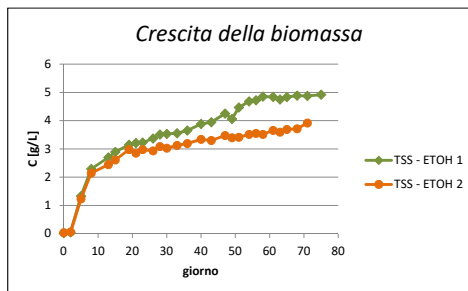
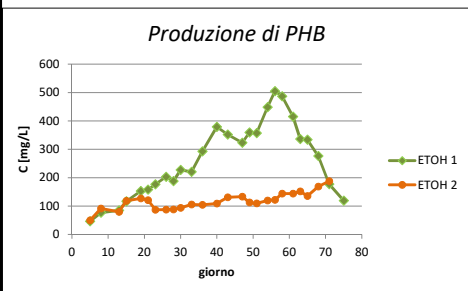
Etanolo: 3 gCOD/L

- ETOH 1: pathway accumulo di PHB
- ETOH 2: pathway produzione H₂



	ETOH 1	ETOH 2
substrato C	Etanolo: 1.8 mL	Etanolo: 1.8 mL
produzione H ₂ [mL]	188.3	367.0
PHB max [mg/L]	505.0	187.8
TSS [g/L]	4.9	3.9
durata delle prove	75 giorni	

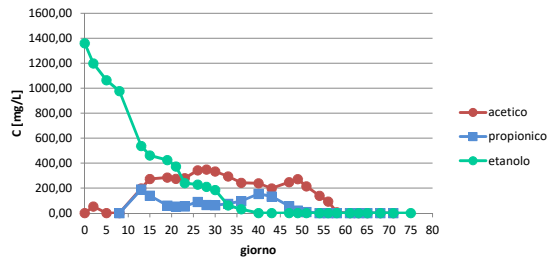
Resa H₂ = 2.6 mol H₂ / mol glucosio



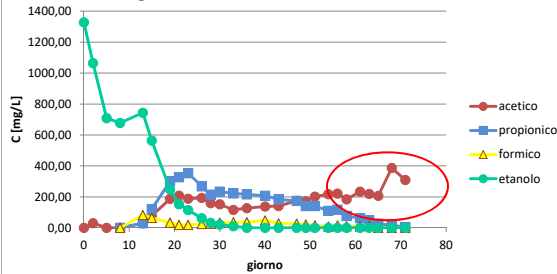
C/N = 7.5

Etanolo: 3 gCOD/L

Degradazione del substrato: ETOH 1



Degradazione del substrato: ETOH 2



- Consumo totale di etanolo al giorno 40 concomitante all'arresto della produzione di H₂
- ETOH 1: degradazione completa dei VFAs
- ETOH 2: accumulo di VFAs

pH = 5.5 - 6.8

C/N = 15

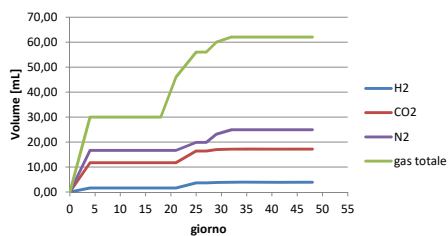
Etanolo: 6 gCOD/L

- ETOH 6: pathway accumulo di PHB
- ETOH 7: pathway accumulo di PHB

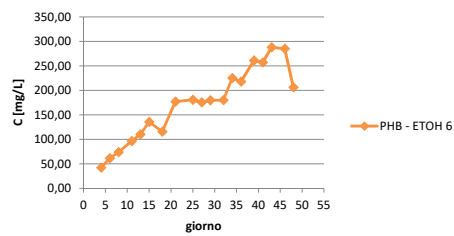
Resa H₂ = 0.01 mol H₂ / mol glucosio

	ETOH 6	ETOH 7
substrato C	etanolo: 3.6 mL	etanolo: 3.6 mL
produzione H ₂ [mL]	3.9	1.3
PHB max [mg/L]	287.9	243.3
TSS [g/L]	3.7	3.5
durata della prova	48	

Produzione di gas: ETOH 6

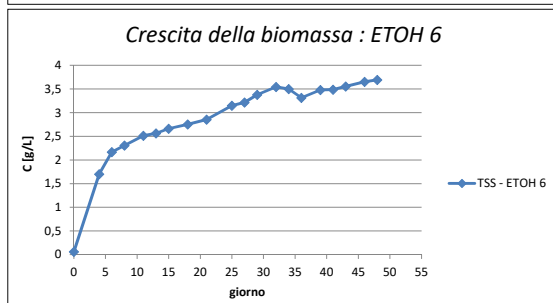
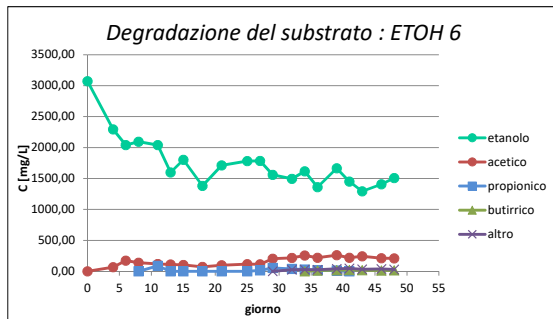


Produzione di PHB: ETOH 6



C/N = 15

Etanolo: 6 gCOD/L



- Incompleta degradazione dell'etanolo
- Accumulo di VFAs come sottoprodotti di reazione
- L'accrescimento della biomassa ha causato il fenomeno del *self-shading*



Inibizione produzione H₂

pH = 6-7

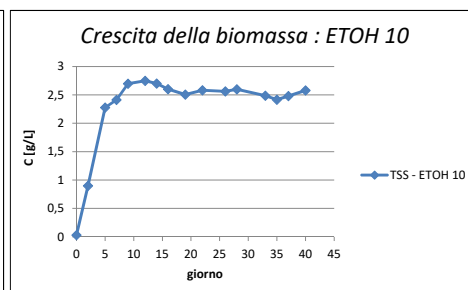
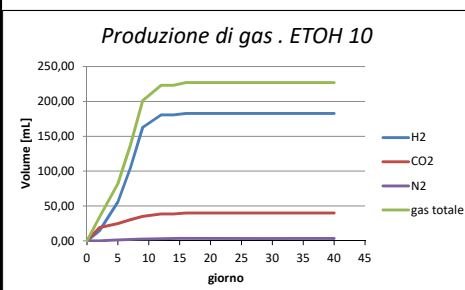
C/N = 2.5

Etanolo: 1 gCOD/L

- ETOH 10: pathway produzione H₂
- ETOH 11: pathway produzione H₂

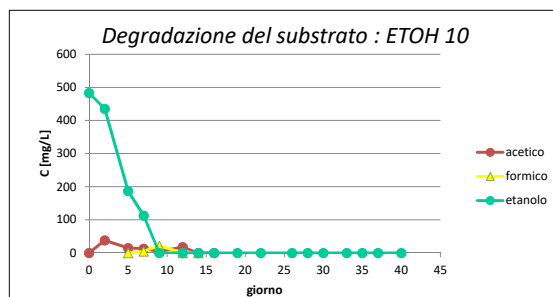
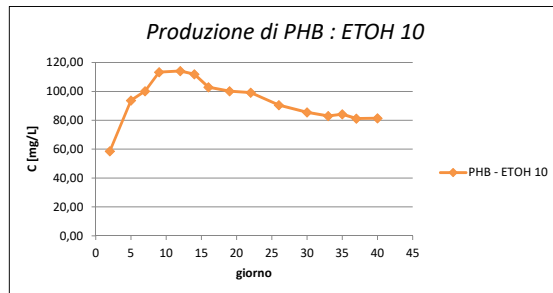
	ETOH 10	ETOH 11
substrato C	etanolo: 0.9mL	etanolo: 0.9mL
produzione H ₂ [mL]	182.7	70.8
PHB max [mg/L]	114.2	141.1
TSS [g/L]	2.6	2.8
durata della prova	40	

Resa H₂ = 3.6 mol H₂ / mol glucosio



C/N = 2.5

Etanolo: 1 gCOD/L



- **Completa degradazione dell'etanolo al giorno 10**
- **L'input ridotto di substrato è stato investito nella produzione di H₂ ottenendo ottime rese**
- **Scarsa sintesi di PHB**

pH : 6.7-7

Conclusioni

- ✓ I risultati ottenuti hanno mostrato il netto incremento dell'efficienza di conversione dell'etanolo in idrogeno al diminuire del rapporto C/N.
- ✓ l'accumulo di PHB è stato registrato in tutte le prove condotte.
- ✓ Diversamente dagli acidi organici, che possono inibire il processo a causa della diminuzione del pH, l'elevata concentrazione di etanolo residuo al termine della prova con più elevato C/N è dovuta al *self-shading* attuato dalla biomassa batterica stessa.
- ✓ Sviluppi futuri prevedono l'utilizzo di miscele di acidi organici ed etanolo, nonché l'adozione di effluenti non sintetici della dark-fermentation.