

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 ed il Territorio, Classe LM-35)

Tesi di Laurea

“Indagini sperimentali volte alla valorizzazione di reflui caseari attraverso il processo di dark fermentation”

Relatore:

Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Correlatore:

Ing. Vincenzo Luongo

Candidate:

Lucia IacuanIELlo Matr. M67/255

Floriana Miccio Matr. M67/264

Anno Accademico 2015/2016

ABSTRACT

Il presente elaborato di tesi trova collocazione tematica nello studio della dark fermentation, processo biologico di tipo anaerobico nel quale substrati organici, nello specifico ricchi di carboidrati, zuccheri e lipidi, possono essere convertiti in acidi organici, idrogeno ed anidride carbonica grazie all'azione di specifiche specie microbiche. Il crescente interesse che la comunità scientifica nutre nei confronti di tale argomento è dovuto alla possibilità di ottenere, in maniera del tutto naturale, prodotti della fermentazione di notevole interesse economico ed energetico; da un lato, gli acidi organici ottenibili a partire dallo stesso (Tabella 1) possono essere estratti e immessi vantaggiosamente sul mercato, dall'altro il biogas prodotto, costituito per più del 50% di idrogeno molecolare, costituisce una fonte energetica del tutto rinnovabile che può, anche se in minima parte, contenere il rapido e continuo esaurimento delle risorse fossili di energia e rappresentare, in futuro, uno dei vettori energetici alternativi di maggiore rilievo.

Tabella 1. Valori di mercato dei principali prodotti della dark fermentation.

Compound	Price (USD/tonne)	Market size (tonne/year)
Acetic acid	400–800 ^{a,b}	3,500,000 ^a
Butyric acid	2000–2500 ^{a,b}	30,000 ^a
Propionic acid	1500–1700 ^{a,b}	180,000 ^a
Caproic acid	2000–2500 ^{a,b}	25,000 ^a
Lactic acid	1000–2100 ^{a,b}	120,000 ^a
Ethanol	800–2000 ^b	51,000,000 ^c
Formic acid	950–1200 ^{a,b}	30,000 ^a

L'attività sperimentale, svolta presso il Laboratorio di Analisi e Ricerche Ambientali del Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e Ambientale, Università degli Studi di Napoli "Federico II", è stata organizzata con l'obiettivo finale di ottenere la valorizzazione di reflui provenienti dall'industria casearia, nello specifico siero della caseificazione del latte, sia in termini di produzione di acidi organici sia in termini di idrogeno. Ovviamente questo fa sì che l'ambito d'interesse puramente biologico relativo ai processi di fermentazione, intersechi in maniera funzionale quello della gestione dei rifiuti ad elevato tenore di sostanza organica, ampiamente disponibili in quanto scarti di processi industriali, ma dai quali è possibile ottenere sottoprodotti di pregio notevolmente interessanti.

La complessità legata alla natura biologica del processo, dovuta in gran parte alla varietà dei percorsi metabolici che possono essere intrapresi, unita a quella intrinseca delle matrici organiche impiegate ed alla loro variabilità nel tempo, ha comportato l'adozione di due approcci sperimentali differenti; parallelamente, infatti, sono stati messi a punto test di diversa tipologia, in semi-continuo ed in batch, in maniera tale da investigare contestualmente riguardo a differenti aspetti del processo di fermentazione.

Riguardo la sperimentazione in batch (Figura 1), le differenti condizioni operative dei reattori sono state fissate al fine di investigare l'influenza del pH sulla popolazione biologica operante il processo.



Figura 1. Sperimentazione effettuata in modalità batch.

Il pH, infatti, costituisce una parametro fondamentale in quanto, a seconda del suo valore, consente l'attività di specifiche specie microbiche con conseguente inibizione di altre. Per tale motivo, è stato investigato quale valore del pH, (5.5, 6, 6.5 e 7) fissato a mezzo di un buffer inorganico, determinasse la maggiore resa di produzione di idrogeno e la conseguente distribuzione dei sotto-prodotti di reazione derivanti dal processo di fermentazione.

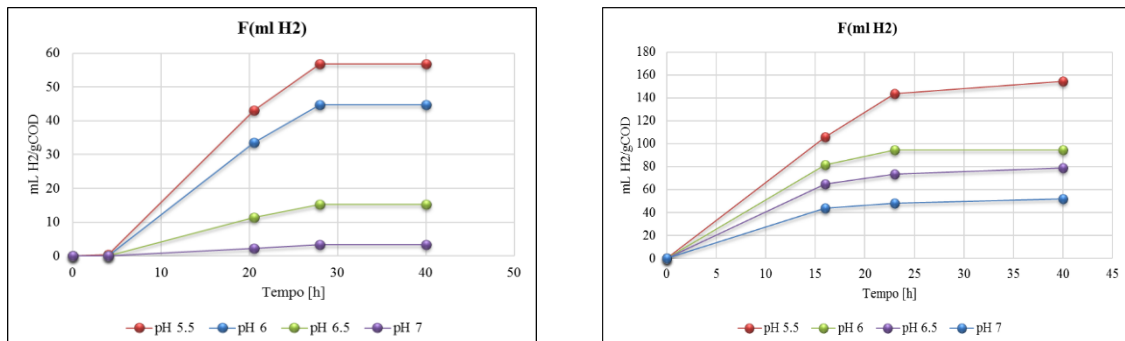


Figura 2. Rese di idrogeno ottenute al variare del pH (5.5, 6, 6.5, 7)

Dal grafico mostrato in Figura 2 è possibile osservare che il valore ottimale di pH per la produzione di idrogeno è stato 5.5; tale produzione, pari a 57 mLH₂/gCOD, corrisponde a

circa il 50% della produzione ottenuta a mezzo di una prova di controllo con substrato sintetico, effettuata nelle stesse condizioni al fine di confrontare le rese di produzione del siero del latte con il glucosio, substrato di riferimento per tutte le reazioni biochimiche che interessano i batteri fermentativi.

La sperimentazione effettuata con i reattori in semi-continuo (Figura 3) è stata, invece, volta all'ottimizzazione della produzione di acido lattico a mezzo del processo fermentativo.



Figura 3. Reattori operanti in semi-continuo.

I parametri operativi, tempo di ritenzione idraulica (HRT) e carico organico alimentato all'impianto (OLR), sono stati fissati, a valle della fase iniziale di start-up, in maniera da garantire almeno tre cicli di HRT consecutivi prima di incrementare il carico in ingresso ai reattori a livelli via via più elevati. In questo modo, raggiunta la stabilità del processo di fermentazione, è stata sfruttata la capacità dei batteri fermentativi di convertire il lattosio, prevalentemente presente nella matrice organica in ingresso, in acido lattico, successivamente estraibile a mezzo, ad esempio, di un processo spinto di adsorbimento. Le produzioni ottenute (Figura 4) in regime di mesofilia e con la coltura batterica mista testata, proveniente da un impianto di digestione anaerobica operante in scala reale, sono stati decisamente soddisfacenti soprattutto in confronto alla letteratura scientifica di settore.

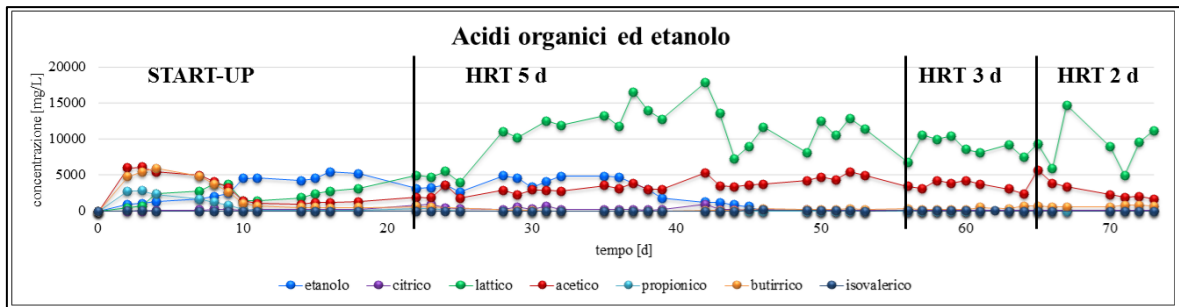


Figura 4. Andamento dei prodotti di fermentazione in uno dei reattori in semi-continuo (A).

Il processo in semi-continuo ha permesso di osservare la concentrazione più elevata di acido lattico nel caso di HRT di 5 giorni, con un corrispondente OLR di 19.6 gCOD/(L*d). Incrementando il carico organico in ingresso, ovvero spingendo l'HRT fino a 2 giorni, è stato possibile ottenere 10 g di acido lattico per giorno estraibili, come detto, da ogni litro di refluo caseario alimentato ai sistemi.

Grazie alle metodologie sperimentali mostrate è stato possibile valorizzare i reflui caseari ottenendo ottimi rendimenti sia dal punto di vista della produzione di idrogeno sia da quello della produzione dei cosiddetti *value added chemicals*, nello specifico di acido lattico. I risultati ottenuti offrono molteplici spunti di riflessione e suggeriscono, naturalmente, l'approfondimento delle indagini effettuate, al fine di poter investigare, in maniera ancor più esaustiva, non solo le effettive potenzialità del processo di dark fermentation, ma anche le sue possibili applicazioni ingegneristiche in entrambe le configurazioni, batch e semi-continuo, testate durante la presente sperimentazione.