

**Titolo della tesi:** INFLUENZA DEI PARAMETRI DI PROCESSO NELLA PRODUZIONE DI BIO IDROGENO DA SIERO CASEARIO (Tesi Sperimentale)

**Tipo di Laurea:** Laurea Triennale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

**Sessione di Laurea:** Novembre

**Anno accademico:** 2015/2016

**Nome Candidato:** Marco Petrivelli

**Matricola:** 1601496

**Relatore:** Prof.ssa Alessandra Poletti

**Correlatori:** Prof.ssa Raffaella Pomi

**SSD Relatore:** ICAR/03

Ing. Andreina Rossi

Le ben note problematiche legate all'uso intensivo di risorse naturali quali i combustibili fossili e alle emissioni di inquinanti o sostanze tossiche derivanti dal loro sfruttamento hanno portato negli ultimi decenni ad una crescente attenzione verso la ricerca di fonti energetiche non convenzionali, rinnovabili, pulite. Tra tutte, l'idrogeno è considerato come un promettente vettore energetico. Difatti, tra i combustibili gassosi esso è caratterizzato dalla maggiore energia specifica per unità di massa, e inoltre la sua combustione produce esclusivamente acqua. Tuttavia è necessario porre particolare attenzione alla sostenibilità ambientale dei metodi di produzione dell'idrogeno attualmente impiegati: tra questi quello più utilizzato è il metodo termochimico, che sfrutta ancora combustibili fossili. Altre tecnologie di produzione quali quelle per via biologica sono d'altro canto in grado di garantire condizioni di processo più sostenibili in termini di emissioni totali nette di gas serra, in particolar modo ove applicate a substrati organici di scarto.

Tra i processi biologici di produzione dell'idrogeno, quello di dark fermentation è stato oggetto negli ultimi decenni di particolare attenzione da parte della comunità scientifica. Oggetto del presente studio, condotto presso il laboratorio di Ingegneria sanitaria - ambientale dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza", è stato quello di valutare l'applicabilità di un processo di dark fermentation volto alla produzione di H<sub>2</sub> da siero caseario (cheese whey, CW). Quest'ultimo ha un alto carico organico, e viene prodotto in ingente quantità dall'industria lattiero-casearia. L'obiettivo della presente tesi è stato nello specifico studiare l'influenza dei principali parametri di processo sulla produzione di bioidrogeno. Ciò ha richiesto la valutazione delle correlazioni esistenti tra parametri indicatori delle trasformazioni biochimiche come TOC (carbonio organico totale), DOC (carbonio organico disciolto), azoto ammoniacale e la resa di conversione in idrogeno in termini di produzione massima specifica e cinetica di produzione.

In particolare è stata eseguita un'analisi statistica dei risultati delle prove sperimentali. La progettazione sperimentale utilizzata è un disegno fattoriale in due fattori: pH e contenuto di CW nella miscela di digestione (costituita da siero e fango aerobico, quest'ultimo impiegato come inoculo), ciascuno in quattro livelli di variazione. In particolare, i livelli assunti per i due fattori sono state le seguenti: pH = 5.5, 6.5, 7.0 e 7.5; CW = 25, 50, 75 e 100%. L'inoculo è stato pretrattato con un trattamento termico a 105°C per 30 minuti così da selezionare le specie batteriche sporigene, tipicamente idrogenoproduttrici.

La sperimentazione è avvenuta in regime batch: un reattore pyrex di 1l, in cui è stata immessa ciascuna miscela per un volume di lavoro di 500 ml. Le condizioni di lavoro per l'intervallo di temperatura sono state di mesofilia (39°C). Il sistema sperimentale utilizzato era dotato di un software di acquisizione e registrazione dati nonché di un'interfaccia di controllo automatico delle condizioni di pH del sistema, effettuata mediante aggiunta periodica di una soluzione di NaOH all'interno dei reattori in funzione del valore di pH misurato e di quello di set-point imposto.

I dati sperimentali della produzione di idrogeno sono stati interpolati con la curva teorica di Gompertz ad uno o due stadi, e hanno rivelato che il valore dell'ottimo della produzione specifica di idrogeno rapportata alla massa di TOC totale della miscela si ha per  $CW = 50\%$  e  $pH = 7.0$ . Se ci si riferisce alla massima produzione specifica di idrogeno rapportata alla massa di TOC del solo siero si osserva invece che essa corrisponde alla condizione  $CW = 25\%$  e  $pH = 5.5$  (501.12 NI/kgTOCwhey); Il valore minimo si osserva invece per  $CW = 100\%$   $pH = 7.0$  (86.07 NI/kgTOCwhey). Ciò indica l'importanza di un'accurata definizione delle condizioni operative al fine di garantire l'ottimale evoluzione del processo biologico. I risultati dell'analisi statistica consentono di osservare che la regione teorica di ottimo corrisponde a  $pH = 6.26$  e  $CW = 45\%$ . Studiando le proiezioni delle linee ad equirispota di massima produzione di idrogeno sul piano delle variabili indipendenti si nota che le minori rese di produzione specifica di idrogeno rapportata alla massa di TOC totale della miscela si hanno per  $CW = 100\%$  e pH estremi. Ciò è anche vero per la produzione specifica di idrogeno rapportata alla massa di TOC del solo siero, tuttavia in questo caso la zona a più alta produzione corrisponde a bassi valori di pH e bassi contenuti di siero.

Lo studio della cinetica del processo invece ha mostrato un rallentamento del processo biologico all'aumentare del contenuto di siero nella miscela, particolarmente evidente per la miscela con  $CW = 100\%$ , a causa dell'assenza nella miscela di microrganismi già preventivamente selezionati. Si osserva inoltre che ad una cinetica più rapida del processo corrisponde anche una maggior produzione totale di idrogeno.

Si è osservato inoltre che l'evoluzione della concentrazione diazoto ammoniacale risulta scorrelata rispetto alla produzione totale di idrogeno. Infatti l'ottimo di questo parametro è in una zona diversa rispetto alla regione di massimo osservata per la produzione di idrogeno. Ciò è plausibilmente dovuto al fatto che la produzione osservata di idrogeno risulta associata essenzialmente alla degradazione dei carboidrati piuttosto che a quella delle proteine, dall'idrolisi delle quali si produce l'azoto ammoniacale. Dalla superficie ad equi risposta si è osservato che c'è una maggiore produzione di azoto ammoniacale a  $pH = 7.5$  e bassi contenuti di siero, che indica pertanto una più spinta idrolisi delle proteine in tali condizioni.

Per quanto riguarda invece le superfici di risposta per il TOC, si osserva che la rimozione del carbonio organico totale è stata pressoché uniforme lungo una fascia a  $CW$  costante ( $CW = 25 - 60\%$ ). Considerando che in tale regione sono state osservate variazioni significative della produzione di idrogeno al variare del pH del sistema, è possibile desumere che a parità di massa di TOC rimossa i meccanismi biochimici che si instaurano a pH estremi portino a percorsi metabolici competitivi rispetto a quelli idrogenoproduttori.

Le indagini condotte dimostrano la stretta dipendenza dell'evoluzione del processo biologico di dark fermentation dalle condizioni operative di processo, che ne influenzano le rese massime di produzione, la durata complessiva e in generale la stabilità e affidabilità.