

Produzione di idrogeno con batteri fotosintetici da effluente di impianto di biometanazione di residui dell'agroindustria

I. ENERGIA E SOSTENIBILITÀ

È noto che oltre l'80% dell'energia primaria prodotta e consumata ogni anno dagli oltre sei miliardi di esseri umani che vivono sul nostro pianeta è ottenuta utilizzando combustibili fossili (carbone, petrolio, gas naturale). Secondo le proiezioni dei consumi di energia primaria ottenuta da fonti di natura fossile, nei prossimi anni è atteso un incremento dei consumi superiore al 50% rispetto ai valori di inizio millennio, con un aumento quasi proporzionale delle emissioni annue di anidride carbonica, che passerebbero dai circa 20 miliardi di tonnellate del 1990 ai circa 40 miliardi di tonnellate del 2030 (IEA, 2006). Le conseguenze di queste scelte di politica energetica sarebbero la riduzione delle riserve di fonti energetiche non rinnovabili, quali sono i combustibili fossili, e l'emissione nell'atmosfera di grandi quantità di gas inquinanti, tra i quali l'anidride carbonica, che è uno dei gas causa dell'effetto serra e del conseguente aumento della temperatura del pianeta.

La situazione italiana continua a essere caratterizzata dal ricorso a un *mix* differenziato di fonti che ci pone in una particolare situazione di dipendenza e quindi di vulnerabilità. In tale quadro diventa strategico porre in essere lo sviluppo di soluzioni che coniughino il concetto di fabbisogno energetico a quello di sostenibilità nel significato più ampio del termine. Nel 2009 la produzione di elettricità da fonti rinnovabili nel nostro paese è stata di poco inferiore a 79 TWh, corrispondente a circa il 20% dell'energia elettrica totale richiesta, con il contributo idroelettrico pari da a quasi il 16% e il resto deri-

* Dipartimento di Scienze delle Produzioni Agroalimentari e dell'Ambiente (DISPAA), Università di Firenze

vante dalla sommatoria di tutte le altre fonti classificabili come rinnovabili: geotermico, eolico e biomassa compresa la valorizzazione energetica dei rifiuti urbani e agricoli. Ancora trascurabile in valore assoluto il contributo del fotovoltaico che rappresenta appena lo 0.2%.

Settore di primario interesse è costituito dallo sfruttamento delle biomasse, per le quali il *Position Paper* del Governo italiano del 2007 stabilisce in 14,50 TWh il potenziale italiano al 2020 per l'elettricità prodotta da biomasse, gas di discarica e depurazione biologica, rispetto a una produzione al 2005 di 6,16 TWh.

In un'ottica di sviluppo sostenibile, è ormai chiaro che lo sfruttamento delle risorse naturali deve necessariamente rivolgersi al riuso di materiali di scarto e al miglior sfruttamento delle biomasse. Da questi materiali, la tecnologia è oggi in grado di ricavare le cosiddette materie prime seconde costituite da scarti di lavorazione delle materie prime oppure da materiali derivati dal recupero e dal riciclaggio dei rifiuti. Queste possono essere ulteriormente elaborate, e in conclusione essere disponibili, seppure in parte, per fini energetici tramite lo sviluppo di biocombustibili (come ad esempio l'idrogeno o il metano). Inoltre, lo studio della riduzione dei gas serra quali la CO_2 può essere diretto alla sua valorizzazione a derivati ad alto contenuto energetico a basso costo e ampiamente disponibili. Questo lavoro è inserito all'interno di un progetto che affronta in modo sinergico le tematiche di valorizzazione delle biomasse e scarti vegetali per produzione di bioidrogeno integrandosi alla produzione di biometano.

Infatti, alcuni dei processi più efficienti per ottenere energia dai residui vegetali vedono coinvolti specifici gruppi di microrganismi, i quali, metabolizzando i substrati vegetali per produrre energia, potere riducente e i precursori metabolici necessari a sintetizzare nuovi costituenti cellulari, liberano come prodotti di scarto metano o idrogeno, sostanze che possono essere utilizzate dall'uomo come combustibili alternativi a quelli di origine fossile. Ad esempio, il biogas ottenuto dalla digestione anaerobica di varie tipologie di residui dell'agroindustria è composto per il 50-80% di metano. Nel corso dell'ultimo decennio si è osservato un crescente interesse verso questo tipo di fonte energetica rinnovabile, sia per ragioni economiche che per ragioni ambientali, tanto che l'Unione Europea ha stabilito l'obiettivo di raggiungere, entro il 2010, una produzione di biogas pari a 15 milioni di tonnellate di petrolio equivalente, corrispondente a circa il doppio della quantità ipotizzabile in base alla tendenza attuale.

Parallelamente, in seguito alla crescente attenzione allo sviluppo sostenibile e minimizzazione degli sprechi, la ricerca sulla produzione di idro-

geno per via biologica si è intensificata negli ultimi anni. La produzione di energia pulita e la possibilità di utilizzare materiali di scarto rende la produzione biologica di H_2 un promettente approccio per affrontare l'aumento della richiesta energetica sostituendo i combustibili fossili (Holladay et al., 2009) con un combustibile il cui utilizzo non preveda emissioni di CO_2 .

2. PRODUZIONE BIOLOGICA DI IDROGENO – FOTOFERMENTAZIONE

I processi microbiologici per la produzione di idrogeno sono: la biofotolisi dell'acqua, condotta da microalghe e cianobatteri; la fermentazione al buio, condotta da batteri chemoeterotrofi fermentativi (sia mesofili che termofili); la fotofermentazione condotta da batteri rossi fotosintetici; infine i sistemi integrati che operano in due fasi: nella prima si utilizzano batteri chemoeterotrofi fermentativi, che producono idrogeno e acidi organici a partire da substrati poveri derivabili da materiali organici di scarto; nella seconda gli acidi organici risultanti dalla fermentazione della prima fase sono utilizzati dai batteri fotosintetici per un'ulteriore produzione di H_2 (Das e Verziroglu, 2000). Questo tipo di processo può essere condotto anche tramite la fermentazione di residui alimentari o di scarti delle industrie agricole, riducendo così da una parte i costi di smaltimento dei rifiuti, dall'altra i costi per la produzione biologica di H_2 (Kapdan e Kargi, 2006).

I batteri rossi non solfurei (BRNS) sono spesso indicati in letteratura come i più promettenti per la produzione fotobiologica di H_2 , data la loro alta resa teorica di conversione del substrato in idrogeno, la capacità di utilizzare un ampio spettro della radiazione luminosa e la loro grande versatilità metabolica che permette loro di utilizzare per la produzione di idrogeno substrati organici di varia origine e natura (Basak e Das, 2007). L'enzima responsabile della produzione di H_2 è la nitrogenasi, che riduce i protoni a idrogeno molecolare come sottoprodotto della fissazione dell'azoto; in assenza di azoto molecolare, questo enzima produce solamente idrogeno. La reazione, altamente dispendiosa dal punto di vista energetico, è inibita per *feedback*-negativo dalla presenza di ammonio (Larimer et al., 2003).

Approfondire l'influenza dell'azoto sulla produzione di idrogeno ha un importante risvolto applicativo: quando l'idrogeno viene prodotto in processi a due fasi, la composizione dell'effluente dalla prima fermentazione, che molto frequentemente contiene ammonio in quantità tali da inibire l'attività della nitrogenasi, ha effetti sulla crescita e sulla produzione di idrogeno dei

batteri fotosintetici. È perciò importante determinare le concentrazioni limite di ammonio ed eventualmente eliminare o ridurre la sensibilità della nitrogenasi a questo ione. Qualora infatti si avesse uno *shift* del metabolismo verso la crescita e non più verso la produzione di idrogeno, gli acidi organici presenti nel mezzo di coltura verrebbero interamente utilizzati per la sintesi di nuovi costituenti cellulari, annullando la conversione del substrato carbonioso in idrogeno.

Il motivo dell'utilizzo di fermentati derivanti dall'attività di batteri chemoeterotrofi per la produzione di idrogeno con i BRNS, come detto, è la riduzione dei costi di una parte del processo (Das, 2009): infatti il processo al momento risulta costoso sia da un punto di vista energetico (energia luminosa richiesta) che dei materiali impiegati (substrati e fotobioreattori).

Recentemente, è stata infatti dimostrata la fattibilità di un processo a due stadi, il primo dei quali consisteva nella fermentazione spontanea di residui vegetali provenienti dal mercato ortofrutticolo di Firenze, condotta dalla microflora autoctona presente sui residui stessi, con produzione di un fermentato ricco in acido lattico e acetico. Nel secondo stadio, gli acidi prodotti nella precedente fase venivano utilizzati da batteri foto-sintetici rossi non sulfurei per produrre idrogeno. Infine, è stata dimostrata sperimentalmente la possibilità di utilizzare direttamente l'idrogeno prodotto per questa via per alimentare una cella a combustibile di nuova concezione, ottenendo energia elettrica. Gli ottimi risultati ottenuti, pubblicati sul *Journal of Biotechnology* (De Philippis et al., 2007) suggeriscono di proseguire e approfondire le ricerche al fine di giungere a ottimizzare le varie fasi del processo.

3. UTILIZZO DI MATERIALI DI SCARTO COME SUBSTRATO PER LA FOTOFERMENTAZIONE – PROBLEMI

L'utilizzo di materiali di scarto si rivela estremamente vantaggioso per il suo impatto sia ambientale che energetico.

Tuttavia, da un punto di vista applicativo l'utilizzo di scarti comporta una serie di problemi derivanti proprio dalla natura complessa e mista degli stessi. Infatti non necessariamente un materiale di scarto di un determinato processo produttivo possiede tutte le caratteristiche che consentano una appropriata crescita microbica. In particolare per quanto riguarda la crescita di microrganismi fotosintetici, quali i BRNS, la questione dell'appropriatezza del substrato si fa ancora più complessa.

Generalmente, riguardo all'utilizzo di scarti come substrato, tra le proble-

matiche più frequenti c'è la possibile mancanza di nutrienti essenziali. Ci si riferisce in questo caso non solo alle fonti di nutrimento macroscopiche come fonti di carbonio, azoto (che merita una trattazione a parte per i BRNS), potassio, fosforo, zolfo, ecc., ma anche e soprattutto le fonti di microelementi metallici che risultano indispensabili per alcuni processi cellulari. Ad esempio, per i BRNS è sicuramente indispensabile la presenza di ferro per poter formare i centri ferro-zolfo attivi nell'enzima nitrogenasi, responsabile della formazione dell'idrogeno; altro microelemento indispensabile è il magnesio, atomo centrale della batterioclorofilla (come anche della clorofilla) senza il quale non viene svolta fotosintesi. Fortunatamente gli scarti utilizzati in questo studio erano scarti provenienti dall'agro-industria, quindi già piuttosto ricchi di nutrienti sia macro che micro.

Altro aspetto problematico può essere la presenza di composti tossici, ovvero che a determinate concentrazioni provocano morte cellulare, o di composti inibenti la crescita cellulare o lo svolgimento di alcune vie metaboliche di interesse. Ad esempio, per quanto riguarda il processo di produzione di idrogeno con BRNS, un composto "insospettabilmente" indesiderato è proprio l'azoto in forma ammoniacale. L'ammonio, infatti, non è assolutamente tossico, anzi la sua presenza favorisce la crescita cellulare, ma questa molecola è il principale inibitore dell'enzima nitrogenasi. Pertanto in presenza di ammonio la crescita cellulare sarà ottimale, ma non avremo produzione di idrogeno, data la mancata attività dell'enzima che lo produce. Quindi nel caso della produzione di idrogeno per fotofermentazione, la concentrazione di ammonio deve essere controllata. Concentrazioni troppo elevate di questa molecola, soprattutto in caso di concentrazione di composti carboniosi troppo bassa, possono rendere inutilizzabile lo scarto.

Inoltre, un aspetto ulteriore legato all'utilizzo di organismi fotosintetici e che può rendere l'utilizzo di scarti infattibile o problematico è il colore del substrato. Una delle questioni più rilevanti nella produzione di idrogeno con batteri fotosintetici, e in generale con l'utilizzo di microrganismi fotosintetici, è proprio la distribuzione della luce all'interno dei fotobioreattori (Adessi e De Philippis, 2013); in presenza di substrati il cui colore non permetta una corretta distribuzione della luce o una sufficiente irradiazione delle cellule, è necessario abbattere il colore o aumentare l'intensità della radiazione incidente.

Per la seconda soluzione, nel caso si utilizzi illuminazione artificiale, si avrebbe un aumento dei costi sia economici che energetici del processo. Per la prima delle soluzioni, ovvero l'abbattimento del colore, la pratica più utilizzata è la diluizione del substrato con acqua.

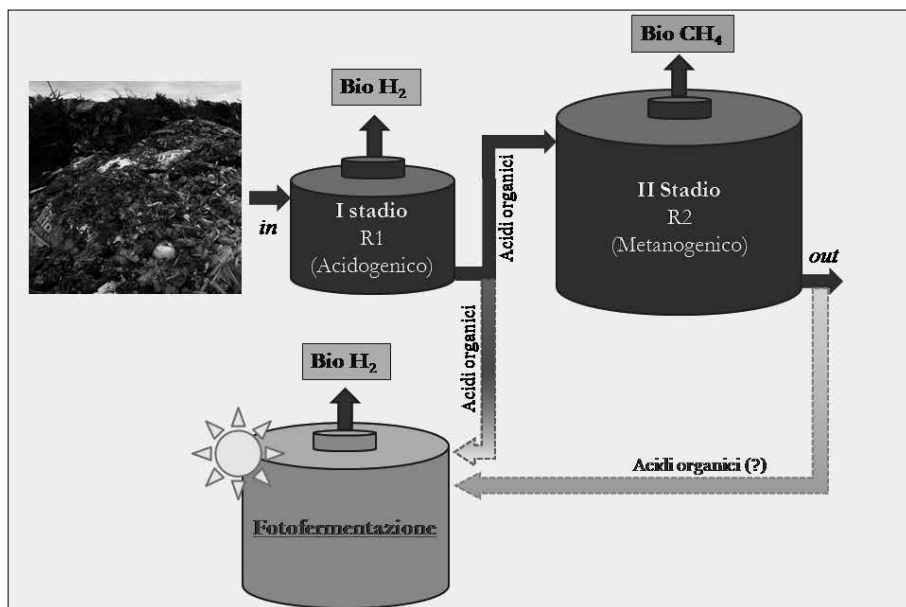


Fig. 1 *Rappresentazione schematica del progetto sperimentale*

Diluire uno scarto quindi diventa non solo una soluzione per abbattere il colore, ma risulta anche utile nel caso in cui la concentrazione di ammonio sia troppo elevata (e la concentrazione di fonti di carbonio sia sufficientemente elevata per permetterlo). Sfortunatamente da un punto di vista di sostenibilità ambientale diluire gli scarti ha un impatto negativo non solo perché si aumenta il volume di quello che deve essere smaltito come scarto, ma anche per la scarsa disponibilità di acqua dolce (che è necessario utilizzare per la diluizione, a meno che non si utilizzino microrganismi alofili o alotolleranti).

È perciò preferibile minimizzare il numero di trattamenti da effettuare sullo scarto, di modo che il suo utilizzo sia il più agevole e col minor impatto possibile sull'ambiente.

4. PRODUZIONE DI IDROGENO DA EFFLUENTI DI IMPIANTO DI BIOMETANAZIONE

4.1 *Schema sperimentale*

La sperimentazione è stata progettata come schematizzato in figura 1. Scopo dell'attività era quello di valutare la possibilità di inserire la fotofermentazione

a valle della fase acidogenica (I stadio, R1) e/o della fase metanogenica (II stadio, R2) per la produzione a più fasi di biocombustibili quali, appunto, il bioidrogeno e il biometano. Il I e il II stadio sono stati condotti presso il DiBT dell'Università degli Studi del Molise dal gruppo di ricerca guidato dal prof. G. Ranalli. L'attività del nostro gruppo di ricerca è stata svolta a partire dai suddetti effluenti.

Durante il I stadio i residui della GDO venivano (in seguito a opportuna triturazione e sospensione in acqua) fermentati da una comunità di batteri chemioeterotrofi, in grado di degradare gli zuccheri ad acidi organici e idrogeno. L'effluente di questa prima fase veniva poi utilizzato o direttamente per la fotofermentazione (a opera di batteri rossi), o per alimentare il reattore R2 nel quale avveniva metanogenesi a opera di una comunità di batteri metanogeni. L'effluente di questo II stadio veniva poi saggiato (nel caso contenesse ancora acidi organici) per la produzione di idrogeno tramite fotofermentazione.

All'interno di questa sperimentazione si è voluto valutare se fosse possibile inserire la fotofermentazione come alternativa alla metanogenesi o a valle del sistema per un eventuale recupero del potere riducente in "avanzo" contenuto in acidi organici che non fossero stati convertiti in metano.

4.2 Scelta del substrato iniziale

Una valutazione accurata supportata da dati statistici ha consentito di porre una particolare attenzione e interesse verso residui del comparto agro-industriale riconducibile in larga parte alla grande distribuzione alimentare; più in particolare gli scarti vegetali dei comparti della grande distribuzione organizzata (GDO) comprendenti frutta e verdure di ipermercati, supermercati, mense collettive, mercatali.

Tali biomasse, appaiono essere interessanti per il loro valore energetico intrinseco (ricchi in carboidrati fermentescibili), esenti da plastiche, vetri e metalli; relativamente omogenei merceologicamente in virtù di una sempre più ampia offerta di prodotti in periodi di più ampia stagionalità, spiccatamente concentrati in aree limitate già in origine, non sempre attualmente destinate e gestite razionalmente nel rispetto dell'ambiente (es. destinate in discarica) e/o dal punto di vista del recupero energetico (es. per ottenimento di sostanze umificate-compostate dopo processo di compostaggio). Peraltro, da indagini specifiche condotte direttamente presso alcuni reparti e comparti della GDO è emerso un dato economico assai interessante: in termini di costi giornalieri medi, i residui verdi della GDO possono mediamente rappresentare il 3-5%

	EFFLUENTE R1	EFFLUENTE R2
Lattico (g/L)	19.46	0
Acetico (g/L)	8.34	1.4
Ammonio (mg/L)	270	920

Tab. 1 *Composizione dei prodotti di fermentazione e metanogenesi*

del fatturato giornaliero della medesima struttura distributiva (Comunicazioni personali, Auchan, Pescara, 2010). Tale dato inoltre può essere utilizzato come stima indiretta del volume di scarti verdi quotidiani prodotti dalla GDO in Italia, e quindi, dopo accurata verifica, poter essere una base di partenza per una valutazione sul dimensionamento dei futuri impianti in scala semi-reale e industriale operanti con i principi innovativi della biotecnologia microbica a cui si ispira il presente progetto. Pertanto, l'analisi e le molteplici considerazioni qui sopra richiamate ha condotto all'identificazione in definitiva di matrici agroindustriali quali residui verdi dell'agroindustria della GDO quale substrati energetici di partenza per produrre BioH_2 e BioCH_4 .

4.3 Risultati

Sono innanzitutto stati analizzati i prodotti di fermentazione e metanogenesi, frutto della sperimentazione condotta dal gruppo di ricerca del Prof. Ranalli presso l'Università del Molise.

Sono state effettuate analisi chimiche tramite cromatografia liquida per la determinazione della composizione in zuccheri e acidi organici, mentre la concentrazione dello ione ammonio è stata determinata tramite metodo colorimetrico. I risultati delle analisi sono riportati in tabella 1.

Dalle analisi effettuate appare evidente come al termine della prima fase si abbiano acidi organici in alte concentrazioni, mentre al termine della seconda gli acidi organici siano praticamente assenti e sia molto elevata la concentrazione di azoto.

Data la concentrazione di acidi estremamente ridotta e la concentrazione di ammonio molto elevata, l'effluente R2 non è stato usato come substrato per la fotofermentazione. Questo sta a indicare che un processo di metanogenesi efficiente sia in grado di recuperare tutta l'energia contenuta nel substrato e convertirla in metano; non ci sono pertanto "avanzi" di potere riducente.

Per quanto riguarda l'effluente della fase R1, invece, seppure la concentrazione di ammonio sia notevolmente più elevata del limite che consente produzione di idrogeno (45 mg/L, Adessi et al. 2012), tale substrato può es-

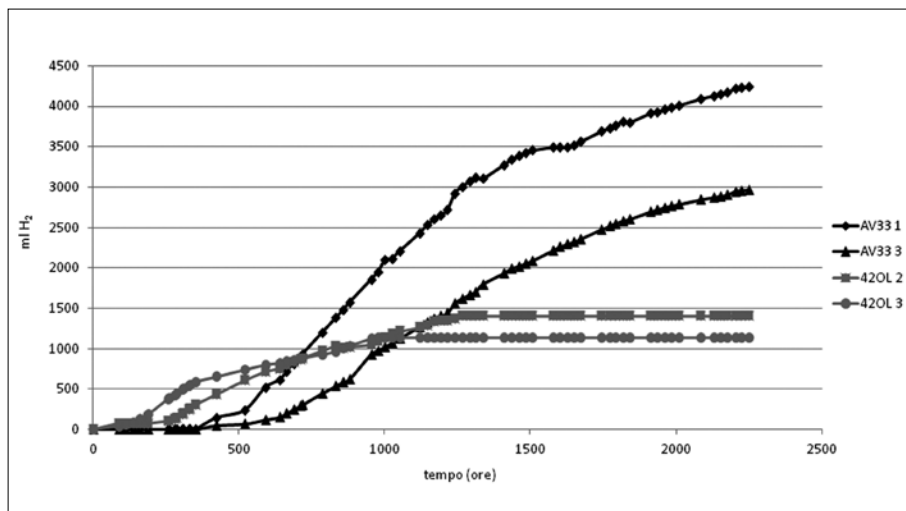


Fig. 2 ml di H_2 accumulati nel tempo dai ceppi *R. palustris* AV33 e 42OL in crescita su substrato derivante da fermentazione di residui della GDO

sere diluito al fine di abbattere la concentrazione di ammonio presente mantenendo una sufficiente concentrazione di acidi organici, presenti in quantità estremamente abbondante.

In particolare, l'effluente derivante dal reattore R1 è stato utilizzato previa diluizione con aggiunta di 2 parti di acqua. Si è scelto di diluire 3 volte, per avere una concentrazione di ammonio minore (90 mg/L), in modo che potesse essere consumato rapidamente per la crescita e quindi scendere sotto il limite per la produzione di idrogeno. Questa scelta è stata effettuata anche per limitare l'aumento di costi e di volume dello scarto, legati alla diluizione (come trattato nel paragrafo 3).

In questa prova sono inoltre stati valutati diversi possibili parametri che hanno solitamente effetti positivi sulla produzione di idrogeno: l'aggiunta di microelementi e di vitamine che sono presenti nei mezzi sintetici di coltura dei BRNS; l'allontanamento dell'ossigeno dall'atmosfera del fotobioreattore; l'incremento di intensità della radiazione luminosa. Queste prove sono state effettuate con due ceppi di *Rhodopseudomonas palustris* AV33 e 42OL.

In figura 2 sono riportati i risultati di produzione di idrogeno dei due ceppi: il ceppo 42OL è quello che ha mostrato una maggiore facilità di adattamento iniziale alle condizioni di coltura, ma dando una resa di produzione di idrogeno totale piuttosto bassa (tab. 2). Il ceppo AV33 ha mostrato una maggiore variabilità nella risposta, ma comunque una maggiore capacità di produrre idrogeno sul substrato in esame, nonostante un più lungo periodo

	AV33	42OL
Volume di H ₂ prodotto per litro di coltura (L L ⁻¹)	14.42 ± 3.60	5.09 ± 0.75
Tasso medio (mL L ⁻¹ h ⁻¹)	7.35 ± 2.75	5.35 ± 0.31
Efficienza Fotosintetica (%)	1.33 ± 0.50	0.97 ± 0.06

Tab. 2 *Risultati di produzione di idrogeno dei ceppi R. palustris AV33 e 42OL in crescita su substrato derivante da fermentazione di residui della GDO*

di adattamento. Inoltre bisogna sottolineare che alla 500° ora è stata aumentata l'intensità luminosa da 200 a 300 W m⁻². Questo aumento di intensità non ha avuto effetto sulla produzione del ceppo 42OL, ma ha invece avuto un effetto nettamente positivo sulla produzione da parte del ceppo AV33, la cui velocità di accumulo dell'idrogeno è aumentata di circa 5 volte.

I risultati ottenuti con il ceppo di *R. palustris* AV33 appaiono promettenti, in quanto la produzione totale di gas per litro di coltura ha raggiunto i 14.42 litri. Considerando che a T e P ambiente la densità del H₂ è 0,082gr/L e il PCI è pari a 120kJ/gr sono stati ottenuti, da un punto di vista energetico, 142 kJ per litro di coltura.

5. CONCLUSIONI

L'idrogeno è un combustibile pulito, la cui combustione genera solo vapor d'acqua; risulta pertanto evidente l'importanza di sviluppare un'economia basata su questo vettore energetico per ridurre le emissioni di gas serra e l'utilizzo di combustibili fossili. Le attuali tecnologie di produzione di idrogeno però non sono indipendenti dall'uso di fonti fossili, motivo per il quale lo sviluppo di processi tecnologici per la produzione di idrogeno da fonti rinnovabili per via microbiologica appare particolarmente promettente. In particolare, la possibilità di ottenere idrogeno a partire da scarti vegetali ampiamente disponibili e rinnovabili rende i processi microbiologici particolarmente interessanti, una volta superati i limiti biologici e tecnologici che ancora ne impediscono lo sfruttamento economicamente sostenibile.

A tal proposito, i risultati ottenuti nel corso della sperimentazione qui presentata consentono di trarre una serie di conclusioni circa l'applicabilità del processo investigato e l'importanza di numerosi fattori ai fini dell'ottimizzazione delle rese del processo di fermentazione. Dagli studi condotti è apparso evidente come il processo sia ancora oggi a uno stadio sperimentale e richieda quindi ulteriori approfondimenti ai fini del miglioramento delle rese di produzione del biogas. Tuttavia, l'utilizzo del fermentato derivante

dal I stadio acidogenico per la produzione di idrogeno con batteri rossi non sulfurei (BRNS) ha determinato una elevata resa di conversione energetica del substrato.

Il presente studio ha inoltre evidenziato la fondamentale importanza delle caratteristiche dei substrati di origine vegetale da utilizzare per il processo; è apparsa evidente la buona resa di conversione in acidi organici (nella prima fase di fermentazione), nonché l'ampia disponibilità costante nel tempo degli scarti verdi della grande distribuzione, ricchi in carboidrati fermentescibili particolarmente adatti per i processi fermentativi.

È stato inoltre osservato che la produzione di idrogeno con BRNS è influenzata da un gran numero di parametri di processo. In particolare, è emersa l'importanza della luce come fattore determinante per ottenere una buona resa di produzione. Nel caso si utilizzi luce artificiale, il guadagno energetico diventa nullo (o addirittura negativo), nonostante l'energia prodotta sotto forma di idrogeno. Una prospettiva applicativa più interessante risiede infatti nell'utilizzo della radiazione solare, che non costituisce un dispendio energetico.

Tuttavia, nei sistemi che operano con luce solare si riscontrano svantaggi a causa della sua variabilità, dovuta sia al ciclo luce/buio naturale che alle variazioni di intensità nel corso del giorno, e all'intensità troppo alta raggiunta in alcune fasi del giorno che potrebbe provocare un foto-danneggiamento delle cellule (Adessi, 2013).

Nel caso della sperimentazione qui presentata, di per contro, è stato dimostrato come un aumento della intensità della radiazione costituisca un vantaggio, risultato che permette di vedere una possibile soluzione ad almeno uno dei problemi derivanti dall'utilizzo della luce solare.

D'altronde, l'unica possibilità di proporre la produzione biologica di idrogeno con BRNS come processo industriale economicamente ed energeticamente sostenibile è strettamente legata non solo all'utilizzo di scarti come substrato ma anche alla capacità di utilizzare l'energia solare in maniera efficiente.

RINGRAZIAMENTI

I risultati riportati in questo lavoro sono frutto dell'attività di ricerca svolta all'interno del progetto triennale IMERA, finanziato dal MIPAAF, e condotta all'interno delle strutture del Dipartimento di Scienze delle Produzioni Agroalimentari e dell'Ambiente (DISPAA) dell'Università di Firenze.

Si ringraziano per la loro collaborazione il Prof. Roberto De Philippis, il Dott. Giovanni Colica e la Dott.ssa Dayana Muzziotti, afferenti al DISPAA; il Prof. Giancarlo Ranalli, il Dott. Giuseppe Lustrato, il Dott. Gabriele Alfano e la Dott.ssa Claudia Belli afferenti al DiBT – Università del Molise; la Dott.ssa Donatella Santinelli e il Dott. Andrea Carlucci di Studio Italia srl.

RIASSUNTO

L'idrogeno è un combustibile pulito, la cui combustione genera solo vapor d'acqua. La possibilità di ottenere idrogeno a partire da scarti vegetali ampiamente disponibili e rinnovabili rende i processi microbiologici particolarmente interessanti.

Scopo dell'attività di ricerca era quello di valutare la possibilità di inserire la fotofermentazione a valle delle fasi acidogenica e/o metanogenica per la produzione a più fasi di biocombustibili quali, appunto, il bioidrogeno e il biometano. L'intero processo è stato condotto a partire da residui selezionati della grande distribuzione organizzata.

Lo studio ha evidenziato la fondamentale importanza delle caratteristiche dei substrati di origine vegetale da utilizzare per il processo; è stata ottenuta una elevata resa di conversione energetica del substrato tramite fotofermentazione per la produzione di idrogeno utilizzando il fermentato derivante dal I stadio acidogenico.

È inoltre emersa l'importanza della luce come fattore determinante per ottenere una buona resa di produzione. D'altronde, l'unica possibilità di proporre la produzione biologica di idrogeno con BRNS come processo industriale economicamente ed energeticamente sostenibile è strettamente legata non solo all'utilizzo di scarti come substrato ma anche alla capacità di utilizzare l'energia solare in maniera efficiente.

ABSTRACT

Hydrogen is a clean fuel. Its combustion produces just water and energy. The opportunity of obtaining renewable energy from vegetable residues largely available makes microbiological processes an interesting perspective.

Aim of this research activity was to evaluate the possibility of inserting the photofermentative hydrogen producing process after or in between the acidogenic and/or methanogenic stages. The whole process was conducted starting from selected vegetable residues deriving from department stores.

The study showed how the characteristics of the vegetable substrate chosen had an influence on the whole process; a high conversion yield of the substrate to energy was obtained when producing hydrogen by photofermentation using the effluent of the acidogenic stage as a substrate.

Furthermore, light intensity showed to be very important for obtaining better production rates. Indeed, the only possible applicative solutions for proposing photobiological hydrogen production as an economically and energetically sustainable process are the use of both wastes as substrates and sunlight as the light source.

BIBLIOGRAFIA

- ADESSI A. (2013): *Hydrogen production using purple non-sulfur bacteria (PNSB) cultivated under natural or artificial light conditions with synthetic or fermentation derived substrates*, Firenze University Press, Firenze, Premio FUP. Tesi di Dottorato, 36.
- ADESSI A., MCKINLAY J.B., HARWOOD C.S., DE PHILIPPIS R. (2012): *A Rhodopseudomonas palustris nifA* mutant produces H_2 from NH_4^+ -containing vegetable wastes*, «International Journal of Hydrogen Energy», 37, pp. 15893-15900.
- ADESSI A., DE PHILIPPIS R. (2013): *Photobioreactor design and illumination systems for H_2 production with anoxygenic photosynthetic bacteria: A review*, «International Journal of Hydrogen Energy», 39, pp. 3127-3141.
- BASAK N., DAS D. (2007): *The prospect of purple non-sulfur (PNS) bacteria for hydrogen production: the present state of the art*, «World Journal of Microbiology and Biotechnology», 23, pp. 31-41.
- DAS D., VERZIROGLU T.N. (2000): *Hydrogen production by biological processes: a survey of literature*, «International Journal of Hydrogen Energy», 26, pp. 13-28.
- DAS D. (2009): *Advances in biohydrogen production processes: An approach towards commercialization*, «International Journal of Hydrogen Energy», 34, pp. 7349-7357.
- DE PHILIPPIS R., BIANCHI L., COLICA G., BIANCHINI C., PERUZZINI M., VIZZA F. (2007): *From vegetable residues to hydrogen and electric power: feasibility of a two step process operating with purple non sulfur bacteria*, «Journal of Biotechnology», 131S, pp. S122-S126.
- HOLLADAY J.D., HU J., KING D.L., WANG Y. (2009): *An overview of hydrogen production technologies*, «Catalysis today», 139, pp. 244-260.
- KAPDAN I.K., KARGI F. (2006): *Bio-hydrogen production from waste material*, «Enzyme and Microbial Technology», 38, pp. 569-582.
- LARIMER F.W., CHAIN P., HAUSER L., LAMERDIN J., Malfatti S., DO L., LAND M.L., PELLETIER D.A., BEATTY J.T., LANG A.S., TABITA F.R., GIBSON J.L., HANSON T.E., BOBST C., TORRES Y TORRES J.L., PERES C., HARRISON F.H., GIBSON J., HARWOOD C.S. (2003): *Complete genome sequence of the metabolically versatile photosynthetic bacterium Rhodopseudomonas palustris*, «Nature Biotechnology», 22, pp. 55-61.

