





# I GEORGOFILI

Quaderni

2011-I



INNOVAZIONE E RICERCA  
PER RISOLVERE IL PROBLEMA ENERGIA:  
I RISULTATI DEL PROGETTO FIRENZE-HYDROLAB  
(2004-2009)

Firenze, 21 aprile 2011



EDIZIONI POLISTAMPA

*Con il contributo di*



ENTE CASSA DI RISPARMIO DI FIRENZE

Copyright © 2012  
Accademia dei Georgofili  
Firenze  
<http://www.georgofili.it>

Proprietà letteraria riservata

Supplemento a «I Georgofili. Atti dell'Accademia dei Georgofili»  
Anno 2011 - Serie VIII - Vol. 8 (187° dall'inizio)

Direttore responsabile: Paolo Nanni

Edizioni Polistampa  
Via Livorno, 8/32 - 50142 Firenze  
Tel. 055 737871 (15 linee)  
[info@polistampa.com](mailto:info@polistampa.com) - [www.polistampa.com](http://www.polistampa.com)  
Sede legale: Via Santa Maria, 27/r - 50125 Firenze

ISBN 978-88-596-1031-1

Servizi redazionali, grafica e impaginazione  
SOCIETÀ EDITRICE FIORENTINA

## INDICE

ANDREA ROSSIN, MAURIZIO PERUZZINI <i>Stoccaggio di idrogeno: un problema, diverse soluzioni</i>	7
ROBERTO DE PHILIPPIS <i>I microrganismi per la produzione di idrogeno: una via a basso impatto ambientale che sfrutta fonti di energia rinnovabili</i>	23
GIUSEPPE TORZILLO, CECILIA FARALONI <i>Produzione fotobiologica d'idrogeno da fonti rinnovabili (acqua e energia solare) attraverso l'uso di microalghe</i>	47
MATTEO CEPPATELLI, ROBERTO BINI, VINCENZO SCHETTINO <i>Metodi innovativi per la sintesi di idrogeno basati su pressione e fotoattivazione</i>	67
MARCO ZOPPI <i>Sistemi d'immagazzinamento dell'idrogeno: problematiche e materiali innovativi</i>	83
FRANCESCO VIZZA, MANUELA BEVILACQUA, CLAUDIO BIANCHINI, JONATHAN FILIPPI, ALESSANDRO LAVACCHI, ANDREA MARCHIONNI, SIMONETTA MONETI, WERNER OBERHAUSER <i>Le celle a combustibile: la conversione dell'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica</i>	109
FABRIZIO MANI <i>CO<sub>2</sub> di origine antropica: da gas serra da smaltire a materia prima per la produzione di sostanze utili</i>	135



## Stoccaggio di idrogeno: un problema, diverse soluzioni

### INTRODUZIONE

Tra gli enormi problemi che costellano la strada per la transizione, non solo auspicabile ma assolutamente necessaria, verso un'“economia a idrogeno”, lo stoccaggio efficiente di questo vettore energetico rappresenta forse quello di più difficile soluzione e anche il punto più debole dell'intera “filiera idrogeno” che deve prevedere soluzioni, affidabili, economiche e di grande diffusione per quel che riguarda la produzione, la purificazione, l'utilizzazione e, appunto, l'immagazzinamento di questo elemento chimico.

Nonostante i numerosi sforzi fatti finora, non è ancora stata trovata una soluzione che possa dirsi adeguata per un'applicazione generalizzata dell'idrogeno in particolare per quel che riguarda l'industria dell'automobile e dei trasporti in genere. L'immagazzinamento efficiente di questo gas è quindi uno dei maggiori ostacoli alla reale utilizzazione dell'idrogeno quale vettore energetico alternativo ai combustibili fossili. Né l'idrogeno compresso, né quello liquefatto e commercializzato in bombole o in serbatoi criogenici, possono rappresentare la soluzione reale per un'efficiente utilizzazione dell'idrogeno, particolarmente in una prospettiva d'automotività diffusa. Possibili soluzioni, attualmente in corso di studio in numerosi e prestigiosi laboratori di ricerca in America, in Giappone e nell'Europa Occidentale, fanno riferimento a differenti strategie che mirano alla realizzazione di nuovi materiali capaci di immagazzinare al loro interno quantità rilevanti di idrogeno e di poterlo rilasciare in condizioni controllate. Materiali di differente natura e complessità sono stati

\* *Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ICCOM – CNR)*

presi in considerazione come possibili “serbatoi” alternativi per lo storage di idrogeno. Questi spaziano dall’impiego di composti idrurici metallici sia molecolari che interstiziali, dei nanotubi di carbonio fino a composti del tutto innovativi quali i clatrati di acqua o di solventi organici con essa miscibili e i composti a elevata porosità, quali zeoliti e composti polimerici di natura sia organica che metallorganica. Mentre le tecnologie relative allo stoccaggio in bombole ad alta pressione e quella degli idruri metallici possono dirsi già mature, le altre sono ancora in fase di studio e sperimentazione e lasciano intravedere, soprattutto l’ultima, interessanti potenzialità di impiego.

L’attività di ICCOM-CNR all’interno del progetto FIRENZE HYDROLAB nel periodo 2005-2010 si è rivolta allo studio di metodi per lo stoccaggio fisico e chimico di idrogeno, aprendo due linee di ricerca che hanno avuto sviluppi paralleli e finalità complementari. La prima linea di attività ha riguardato la sintesi, la caratterizzazione e lo studio delle capacità adsorbenti di materiali organometallici polimerici (*Metal-Organic Frameworks, MOFs*) a elevata area superficiale, mentre la seconda linea di ricerca si è focalizzata sull’attivazione chimica di molecole leggere ricche in idrogeno da parte di complessi contenenti metalli di transizione. La deidrogenazione di queste specie in soluzione, mediata da complessi dei metalli del blocco d, può portare alla liberazione di  $H_2$  e alla formazione di idruri metallici come sottoprodotto del processo catalitico.

I due percorsi di studio verranno descritti nei paragrafi successivi.

#### (A) MATERIALI METALLORGANICI MICROPOROSI (MOFs)

##### E STOCCAGGIO FISICO DI IDROGENO

I *metallorganic frameworks* (MOFs) sono un’importante classe di materiali microporosi cristallini ad alta area superficiale e a bassa densità, con potenziali applicazioni nel campo della catalisi eterogenea, della purificazione e dell’immagazzinamento di gas. In questi materiali (fig. 1) la crescita nelle tre dimensioni di un’unità ripetente formata da una parte metallica denominata SBU (*secondary building unit*) coniugata a un “connettore” generalmente di natura organica genera strutture tridimensionali di complessità crescente e di natura porosa. Le strutture cristalline regolari che si ottengono presentano cavità ordinate e identiche al loro interno, i pori del materiale, in cui l’idrogeno o altri gas possono essere intrappolati nelle condizioni di lavoro ed essere rilasciati in condizioni di esercizio. Le aree superficiali interne di taluni di questi materiali sono molto più grandi di quelle misurate in materiali polimerici del carbonio come i nanotubi o in altri materiali porosi inorganici come



le zeoliti (silicati, naturali o di sintesi). Le superfici interne di queste strutture porose possono raggiungere l'incredibile valore di  $5000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Non solo nella letteratura scientifica, ma anche nel catalogo dei *chemicals* commercialmente disponibili di alcuni produttori chimici, esiste già un gran numero di questi materiali, che stanno attraendo un enorme e crescente interesse, a partire dal capostipite MOF-5 (preparato nel 1999 da Omar Yaghi e collaboratori (Li et al., 1999) e attualmente messo sul mercato da BASF AG, licenziataria del brevetto di produzione) fino a varianti più complesse contenenti cores di natura eterociclica. A partire dai molteplici mattoni elementari che sono alla base della costruzione del MOF e dei connettori organici o elemento-organici, la varietà di reticoli 3D ottenibili è pressoché infinita. La natura dello spaziatore (*spacer*) organico che separa due SBU ha una profonda influenza sull'area superficiale e sulle dimensioni delle cavità interne, così come la geometria di coordinazione attorno allo ione metallico, che porta per uno stesso catione metallico alla realizzazione di differenti SBU. Misure di adsorbimento di idrogeno in questi materiali eseguite alla temperatura dell'azoto liquido ( $-195^\circ\text{C}$ ) hanno rivelato che la quantità di gas immagazzinato può raggiungere il 7.5% in peso, un valore che, se realizzato a temperatura ambiente, renderebbe il MOF già appetibile per l'industria automobilistica.

L'adsorbimento della molecola  $\text{H}_2$  all'interno delle cavità porose del MOF è di natura fisica, e si basa sull'esistenza di interazioni deboli (caratterizzate quindi da un'energia di legame molto più bassa di quella che si ha nel caso dell'adsorbimento chimico) tra l'idrogeno e le varie componenti del reticolo metallorganico. Per questo la frontiera della ricerca in questo settore punta a creare nuove strutture reticolari in cui le interazioni deboli all'interno dei pori siano le più numerose possibili, per riuscire così a trattenere efficacemente il fugace idrogeno. In figura 1 sono illustrate alcune delle geometrie ottenibili con leganti organici contenenti gruppi carbossilici ( $-\text{COO}^-$ ) che derivano essenzialmente dalle ricerche svolte dal gruppo di Omar Yaghi negli USA. I vertici dei cubi sono, in questa classe di composti, sempre costituiti da gruppi  $\text{Zn}_4\text{O}$  tenuti insieme da gruppi funzionali carbossilato che agiscono come leganti a ponte tra due SBU  $\text{Zn}_4\text{O}$ . Le sfere gialle rappresentano il volume libero massimo all'interno di un poro. All'aumentare delle dimensioni del legante organico, anche i volumi liberi aumentano, permettendo un vero e proprio design su misura della porosità del materiale.

L'attività di ICCOM-CNR in questo settore si è concentrata sulla sintesi di MOFs di magnesio contenenti lo spaziatore formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), il più semplice residuo che si possa immaginare per un derivato di un acido carbossilico. Sintesi solvotermiche realizzate in autoclavi in acciaio inox con *beaker*

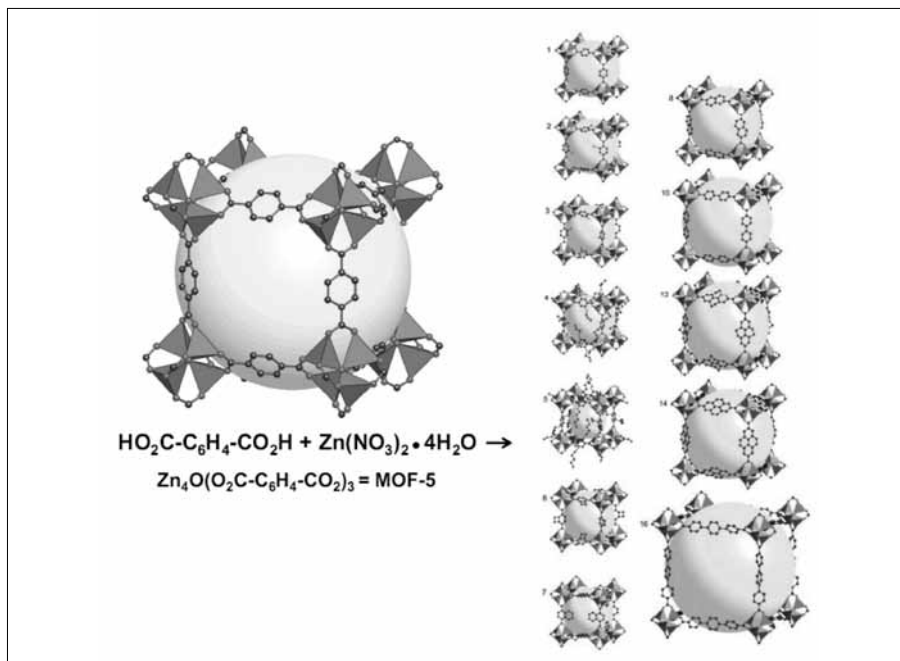


Fig. 1 Esempi di Metal-Organic frameworks (MOFs)

interno in Teflon e con pressione interna auto-generata dal riscaldamento in ambiente chiuso fino a 140 °C di soluzioni di N,N-dimetilformamide (DMF) da sali idrati di magnesio quali, in particolare, il perclorato di magnesio idrato  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in ambiente acido hanno portato alla formazione di un nuovo formiato polimerico di magnesio di formula minima  $\{\text{H}[\text{Mg}(\text{HCOO})_3] \supset \text{NH}(\text{CH}_3)_2\}_\infty$  (Rossin et al., 2008; Rossin et al., 2011). La struttura 3D presenta *cavità cubiche* costituite da ioni formiato ( $\text{HCOO}^-$ ) che si dispongono con i due atomi di ossigeno dello stesso residuo carbossilico a ponte tra 2 ioni  $\text{Mg}(\text{II})$  tra loro adiacenti, che occupano i vertici del cubo (fig. 2). All'interno di ciascuno di questi cubi è presente una molecola di dimetilammina  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ , derivante dall'idrolisi acida del solvente DMF. L'elettroneutralità della struttura è garantita dalla presenza di protoni (la cui collocazione non può essere esattamente determinata attraverso la tecnica sperimentale della diffrazione di raggi X).

Questo composto può essere attivato per riscaldamento a 180 °C per 72 h in alto vuoto, per generare, dopo rimozione della dimetilammina presente all'interno dei pori, un reticolo 3D microporoso, con area superficiale interna BET elevata (intorno ai 450 m<sup>2</sup>/g). Misure di adsorbimento di H<sub>2</sub> ad alta pressione (nell'intervallo 0-80 bar) hanno dimostrato una modesta capacità

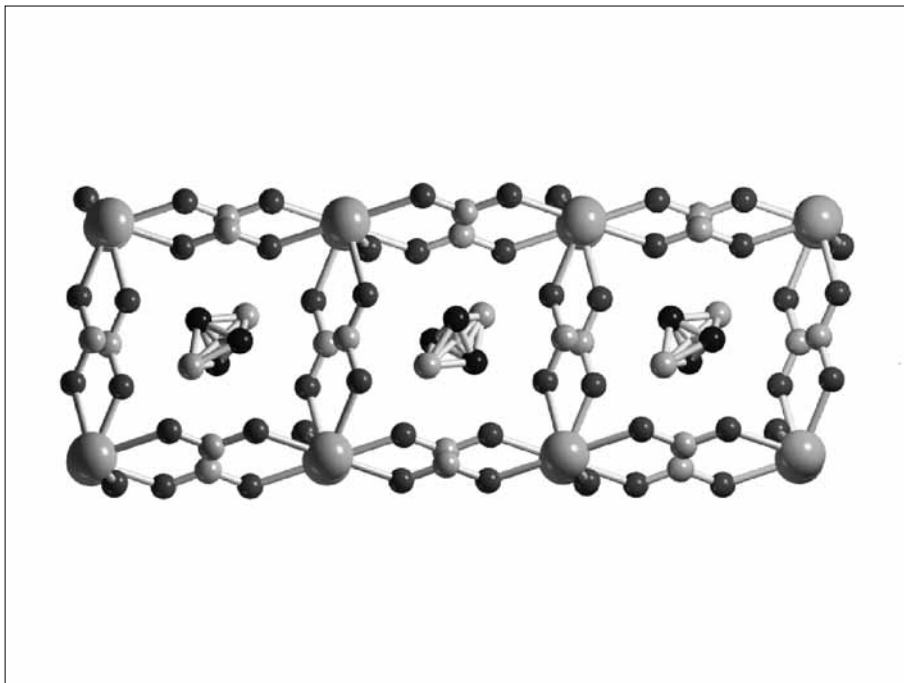


Fig. 2 *Struttura 3D del formiato di magnesio  $\{H[Mg(HCOO)_3] \supset NH(CH_3)_2\}_\infty$  (la dimetilammina nelle cavità cubiche è disordinata). Il reticolo è classificato come trigonale (gruppo spaziale  $R-3c$ )*

di stoccaggio a temperature criogeniche (77 K), pari allo 0.8 % in peso, a  $p_{H_2} \approx 30$  bar (fig. 3).

In condizioni sperimentali differenti, utilizzando una miscela DMF/ $H_2O$  come solvente, è possibile sintetizzare un differente formiato polimerico tridimensionale di formula minima  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  (fig. 4). In questo caso, il nuovo formiato diidrato ha reticolo *monoclinico*, e gruppo spaziale  $P2_1/c$ . Unità “ $Mg(H_2O)_4(\mu-HCOO)_2$ ” si alternano formando una rete 3D attraverso la coordinazione a ponte dei gruppi formiato.

Misure di adsorbimento di  $H_2$  e  $CO_2$  sono state condotte anche su  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  attivato dopo riscaldamento a 300 °C, per valutare le prestazioni di questo composto nell’adsorbimento di gas. I risultati si sono dimostrati ancora una volta modesti per quello che riguarda l’idrogeno. Probabilmente, la scarsa capacità di adsorbimento può trovare spiegazioni nelle accresciute dimensioni dei pori che, dopo l’attivazione termica e relativa formazione della specie anidra  $Mg(HCOO)_2$  sono troppo grandi, e non permettono quindi un’efficace interazione con l’idrogeno. Il valore massimo re-

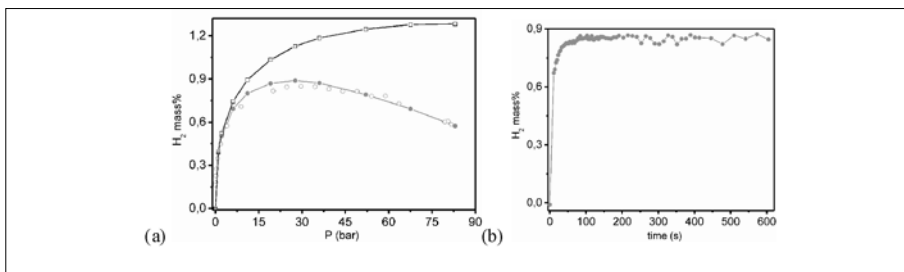


Fig. 3 (a) Isotherme di adsorbimento di  $H_2$  in  $H[Mg(HCOO)_3]$ , risultante dall'attivazione termica di  $H[Mg(HCOO)_3] \supset NH(CH_3)_2$ , (b) dipendenza dell'adsorbimento dal tempo, a  $T = 77$  K e  $p_{H_2} = 10$  bar

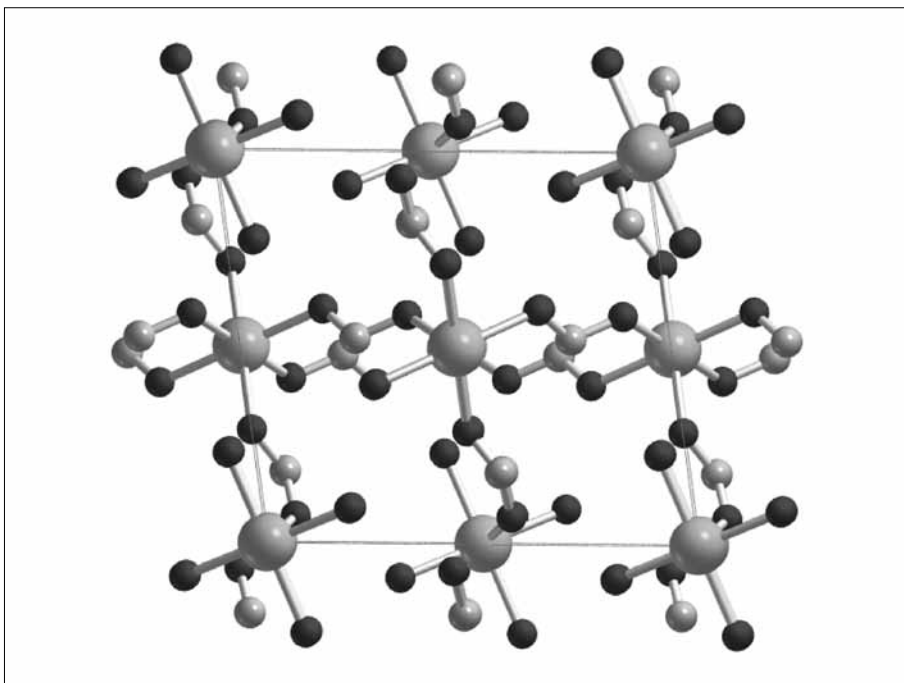


Fig. 4 Struttura del formiato di magnesio idrato  $Mg(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

gistrato è di appena lo 0.07% in peso a 77 K e  $p_{H_2} = 0.7$  bar, troppo basso per rendere il materiale utile da un punto di vista applicativo. Dato che le proprietà di fisisorbimento dipendono fortemente oltre che dal materiale anche dalla natura chimica e fisica del substrato che si intende adsorbire, non è affatto sorprendente che si abbia un assorbimento assai più efficiente passando al

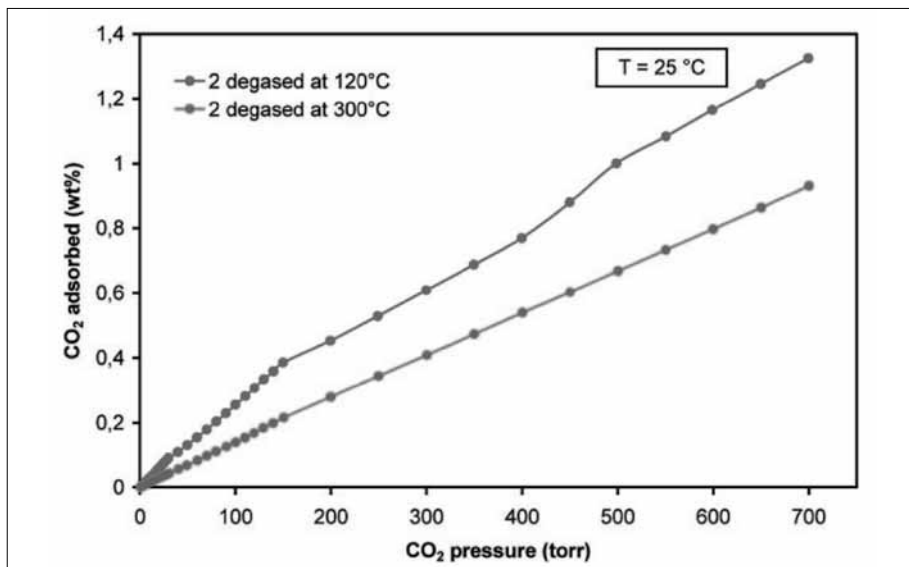
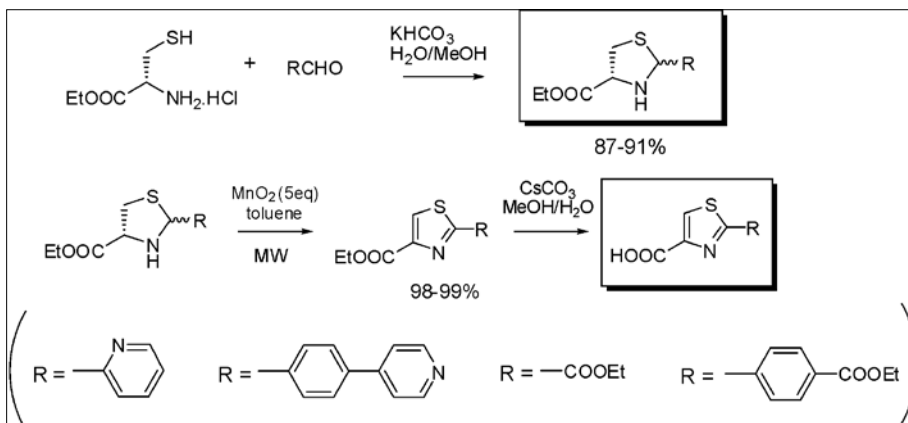


Fig. 5 *Isotherme di adsorbimento di CO<sub>2</sub> su Mg(HCOO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O*

biossido di carbonio. Infatti, per quel che riguarda CO<sub>2</sub>, l'interazione molecola ospite / reticolo sembra essere maggiore, probabilmente perché all'assorbimento fisico si sovrappone adesso un più efficiente adsorbimento *chimico* (in questo caso non c'è dipendenza dalla dimensione dei pori). Il valore limite registrato a  $p_{\text{CO}_2} = 0.7$  bar (valore massimo di pressione raggiungibile con lo strumento a disposizione) e a temperatura ambiente è pari all'1.32% in peso (fig 5), ma la quantità adsorbita potrebbe essere ben maggiore a pressioni di gas superiori a quella ambiente, la qual cosa è in corso di validazione. La maggiore polarità di CO<sub>2</sub> rispetto all'idrogeno facilita ovviamente la reazione chimica con il formiato. Le reazioni sono tutte reversibili.

Alla luce di questi risultati, questi materiali potrebbero avere applicazioni promettenti per realizzare dispositivi di purificazione/separazione di miscele H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> attraverso un adsorbimento selettivo. L'anidride carbonica rimarrebbe intrappolata nel MOF, mentre l'idrogeno sarebbe libero di fluire attraverso una membrana permeabile contenente i formiati al suo interno. Ricerche in questo ambito sono in programma nel nostro laboratorio, soprattutto per quel che riguarda la purificazione di miscele equimolecolari CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ottenute dalla decomposizione catalitica dell'acido formico.

Il design razionale di uno spaziatore organico per la sintesi dei MOFs è fondamentale per l'ottenimento di materiali porosi funzionali. In questo



Schema 1 Sintesi di tiazolidine e tiazoli polidentati per il design di MOFs funzionali

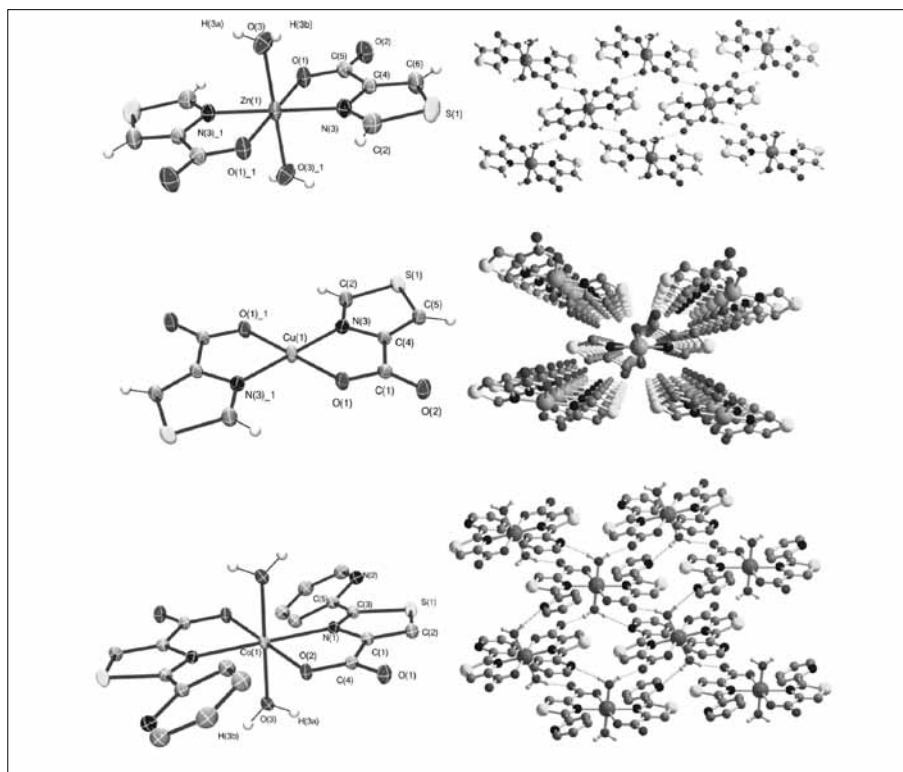


Fig. 6 Alcuni esempi di complessi ottenuti con leganti tiazolici e relativo packing tridimensionale del reticolo cristallino

contesto, ICCOM-CNR ha messo a punto una metodologia di sintesi organica per la produzione su grande scala (dell'ordine di grammi) di leganti polidentati contenenti anelli eterociclici tiazolici e/o tiazolidinici (schema 1; Di Credico et al., 2011) da utilizzarsi come materiali di partenza per la sintesi di polimeri di coordinazione con ioni metallici di transizione del blocco 3d.

Le capacità coordinanti di alcune di queste molecole sono state testate in reazioni idrotermiche con tipici sali inorganici di ioni bivalenti della prima serie di transizione: Zn(II), Co(II) e Cu(II). I complessi di coordinazione risultanti formano unità discrete legate tra loro da numerosi legami idrogeno intermolecolari, che conferiscono al solido proprietà "pseudo-polimeriche" (solubilità bassa o nulla anche in solventi molto polari come l'acqua). Nella figura 6 sono riportati alcuni esempi di strutture cristalline di tali composti (Rossin et al., 2011), ottenute tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Le geometrie di coordinazione attorno al metallo sono molteplici e vanno dalla planare quadrata per i complessi di Cu(II), all'ottaedrica per gli ioni complessi di Zn(II) e Co(II). La sintesi in ambiente acquoso favorisce il mantenimento di molecole di acqua coordinate allo ione metallico anche dopo la reazione con il legante organico. Le numerosi interazioni deboli tra molecole adiacenti sono favorite dalla presenza della molecola  $H_2O$  nella sfera di coordinazione dello ione metallico.

Con l'acido tiazolidino-2,4-dicarbossilico è stato ottenuto un vero e proprio MOF (fig. 7), contenente ioni Co(II) a coordinazione ottaedrica legati uno all'altro da ponti di coordinazione formati dal legante tridentato (O,N,O) (Rossin et al., 2011). Il composto è chirale; l'attività ottica contenuta nel legante (otticamente puro) si mantiene anche nel materiale polimerico finale. Isotherme di adsorbimento di  $CO_2$  (fig. 8) hanno rivelato una buona capacità adsorbente (4.7 % in peso, a  $T = 0\text{ }^{\circ}C$  e  $p_{CO_2} = 1\text{ torr}$ ). Il materiale è praticamente non poroso, pertanto l'adsorbimento di idrogeno è nullo. Studi ulteriori sulle sue capacità catalitiche in reazioni di ossidazione stereoselettiva di substrati organici come alcoli e olefine con  $O_2$  molecolare sono in corso di approfondimento al momento attuale, al fine di trovare altre applicazioni pratiche di questo interessante materiale.

#### (B) STOCCAGGIO CHIMICO DI IDROGENO: ATTIVAZIONE

DI AMMONIACA-BORANO E AMMINO-BORANI CON FRAMMENTI  
ORGANOMETALLICI DI TRANSIZIONE

Composti contenenti elementi leggeri del "gruppo delle Terre" come alluminio e boro combinati con quantità variabili di idrogeno sono al centro di un'intensa

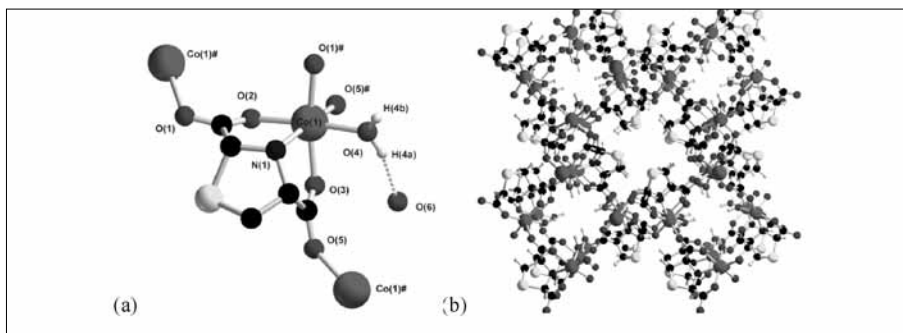


Fig. 7 Il composto polimerico  $[Co(L-RR)(H_2O) \cdot H_2O]_{\infty}$ , con  $L-RR = (2R,4R)$ -tiazolidina-2,4-dicarbossilato. (a) Geometria di coordinazione del metallo. (b) Reticolo 3D risultante allo stato solido

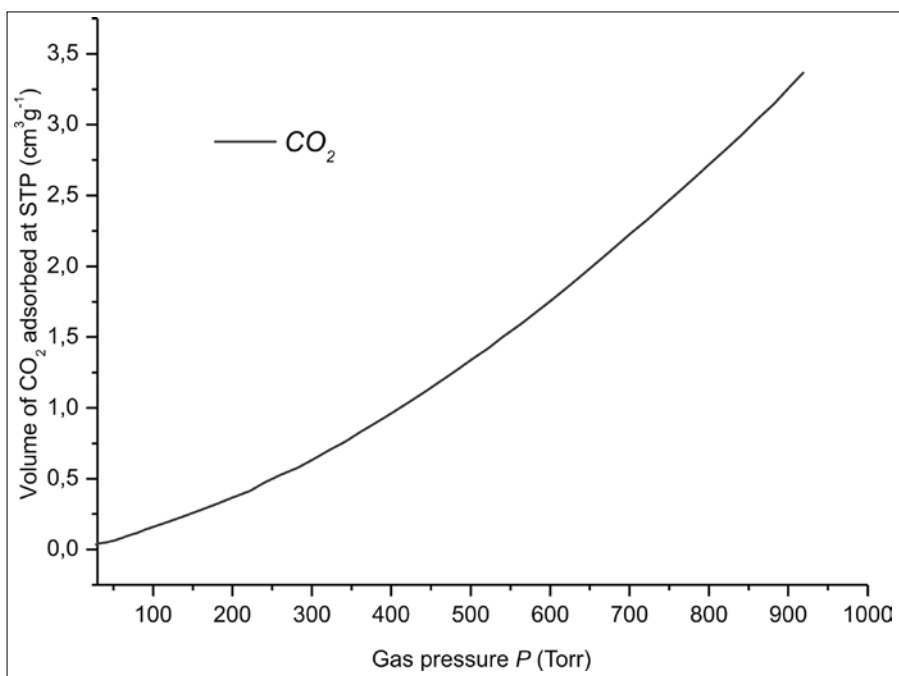
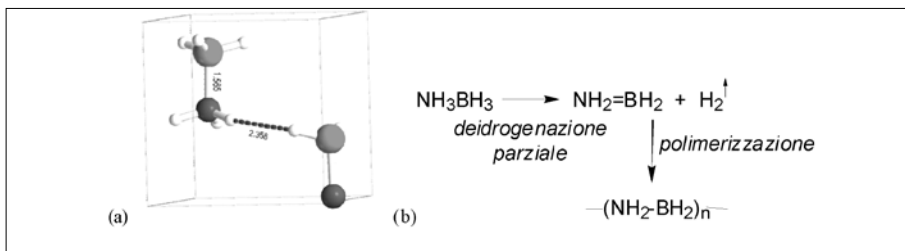


Fig. 8 Isotherma di adsorbimento di  $CO_2$  in  $[Co(L-RR)(H_2O) \cdot H_2O]_{\infty}$ , in seguito a pre-trattamento di attivazione termica (che elimina l'acqua inizialmente presente, formando la specie anidra  $[Co(L-RR)]_{\infty}$ )

attività di ricerca negli ultimi anni. Infatti, l'alta percentuale in peso di idrogeno ivi contenuto rende questi composti particolarmente interessanti come serba-





Schema 2 (a) Struttura allo stato solido del complesso ammiaca-borano (AB) che evidenzia la presenza di legami idrogeno intermolecolari tra H protonici (acidi) e H idrurici (basici). (b) Processo di produzione di idrogeno e polimerizzazione (irreversibile) di AB a temperature superiori a 120 °C

toi chimici di idrogeno, soprattutto in vista di una loro possibile utilizzazione nell'industria automobilistica che richiede un serbatoio dal peso più ridotto possibile. Tra le varie opzioni possibili, un materiale promettente per questo scopo è l'ammoniaca-borano ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB), un solido leggero e inerte con un'alta percentuale in peso di idrogeno (19.6 wt %) e di basso costo. La decomposizione termica di AB genera fino a 3 equivalenti di  $\text{H}_2$  gassoso oltre a sottoprodotti polimerici e oligomerici di varia natura tra cui borazine,  $(\text{BN})_x$ , e altri polimeri BN parzialmente idrogenati (schema 2). La letteratura recente raccoglie un numero crescente di esempi di attivazione di AB o ammino borani di formula generale  $\text{NR}_x\text{H}_{3-x}\text{BH}_3$  (con R = catena organica lineare o ciclica e  $x = 1,2$ ) a opera di frammenti organometallici contenenti metalli del blocco *d*.

Data l'esperienza pluriennale di ICCOM-CNR nella sintesi e caratterizzazione tramite tecniche spettroscopiche (NMR, IR), di diffrazione di raggi X e computazionali di composti organometallici e in particolare di idruri classici e non classici (Peruzzini e Poli, 2001), sembrò naturale, nell'ambito del progetto FIRENZE HYDROLAB, estendere le competenze e le conoscenze maturate nella chimica degli idruri metallici verso lo studio del processo di attivazione di ammino-borani. L'idea alla base di questo secondo filone di ricerca è stata quella di iniziare a studiare la reattività di frammenti organometallici contenenti leganti polifosfinici ad alta flessibilità con AB e ammino-borani, per trovare un sistema catalitico efficiente nel promuovere la reazione di deidrogenazione di AB e di molecole a essa collegate anche a temperature prossime a quella ambiente. Risultati interessanti si sono ottenuti con il composto  $[\text{Ir}(\text{dppm})_2]\text{OTf}$  [dppm = bis(difenilfosfino)metano; OTf = trifluorometansolfonato  $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ ] (Rossin et al., 2009). L'interazione del precursore di Ir(I) con AB porta a formazione di idrogeno a partire da  $-40^\circ\text{C}$ , mentre i prodotti termodinamicamente stabili sono i corrispondenti idruri di Ir(III)

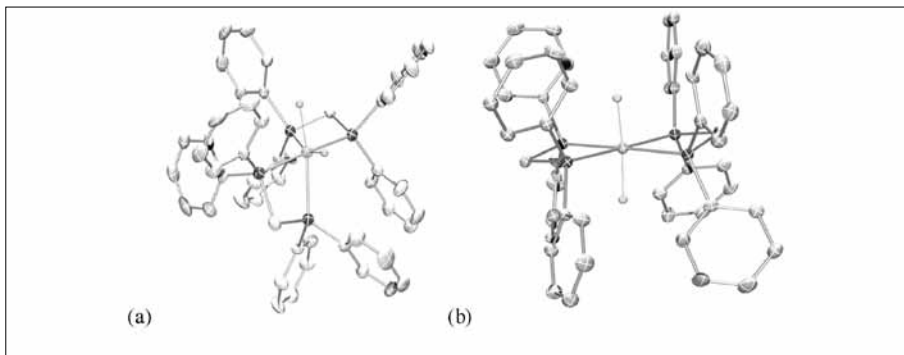


Fig. 9 Struttura ottenuta da diffrazione di raggi X su cristallo singolo di *cis- e trans-bis(idruri) di Ir(III)* ottenuti a temperatura ambiente per interazione di  $[\text{Ir}(\text{dppm})_2]^+$  con AB

(fig. 9) che si formano dopo un iniziale processo di addizione ossidativa di un legame B-H di AB, come confermato da calcoli teorici DFT utilizzati per il *modeling* della reazione (fig. 10). Studiando la reazione di AB con il complesso di iridio(I) a bassa temperatura mediante analisi spettroscopica NMR in situ, è stato possibile individuare già alla temperatura di  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  una specie intermedia negli spettri  $^{31}\text{P}$ - e  $^1\text{H}$ -NMR di tipo *cis-monoidrurica*, che successivamente a temperatura più elevata evolve verso i *bis(idruri)* finali *cis- e trans*- $[\text{Ir}(\text{H})_2(\text{dppm})_2]\text{OTf}$ . Si ritiene che questo intermedio derivi da un'interazione iniziale dello ione metallico con il legame B-H di AB, che rappresenta la sezione più elettrone-rica di tutta la molecola. La rottura del legame B-H porta a un complesso di Ir(III) con un legante ammino-borile ( $-\text{BH}_2\text{NH}_3$ ) adiacente a un legante idruro. La barriera di attivazione calcolata è molto bassa ( $4.3\text{ kcal/mol}$ ) e il prodotto monoidrurico è termodinamicamente stabile ( $\Delta E = -14.1\text{ kcal/mol}$ ), pertanto la reazione di attivazione del legame B-H risulta spontanea anche a temperature criogeniche.

Attualmente è in corso di studio la reazione di attivazione di AB con composti a tipologia *pincer* PCP contenenti come atomi centrali metalli del gruppo 10 e aventi formula generale  $[(^{\text{tBu}}\text{PCP})\text{M}]^+$  [ $^{\text{tBu}}\text{PCP} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{P}^{\text{tBu}}\text{Bu})_2$ ,  $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ , vedi schema 3] (Levina et al., 2011; Rossin et al., 2011). Risultati preliminari hanno evidenziato reattività diverse al variare del metallo centrale: mentre per nichel l'attivazione porta facilmente alla formazione di  $\text{H}_2$ , del corrispondente idruro  $(^{\text{tBu}}\text{PCP})\text{M}(\text{H})$  e polimerizzazione di AB per dare poliborazani lineari/ciclici di formula  $[\text{BH}_2\text{-NH}_2]_x$  (come evidenziato dalla spettroscopia  $^{11}\text{B}$ -NMR), con palladio si ha formazione di  $\text{H}_2$  molecolare accompagnato da una nuova specie metallica non idrurica, la cui caratterizzazione è ancora in corso.

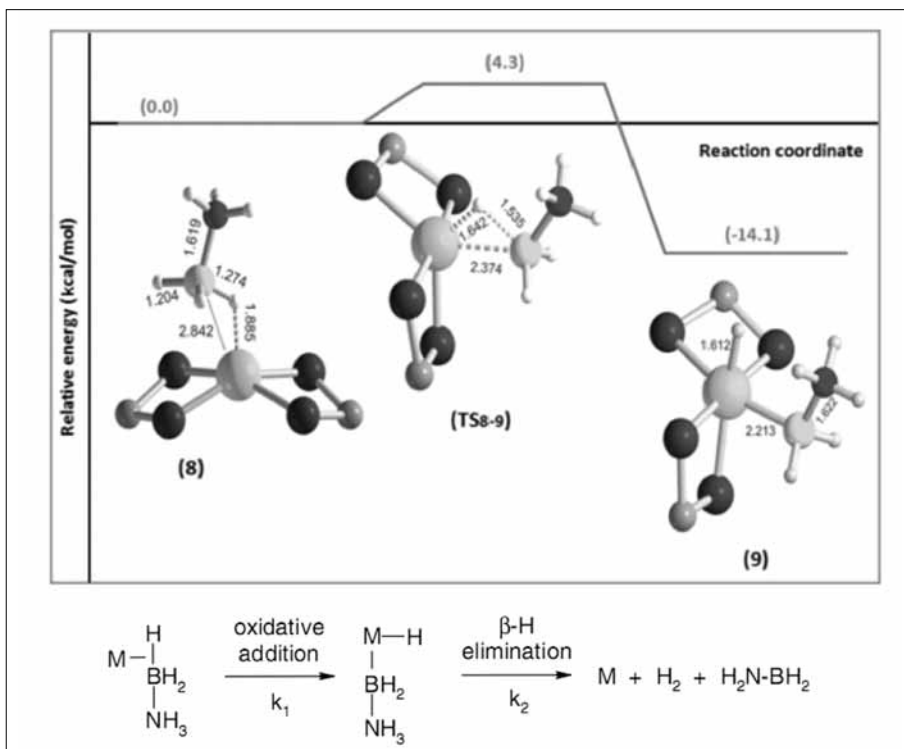
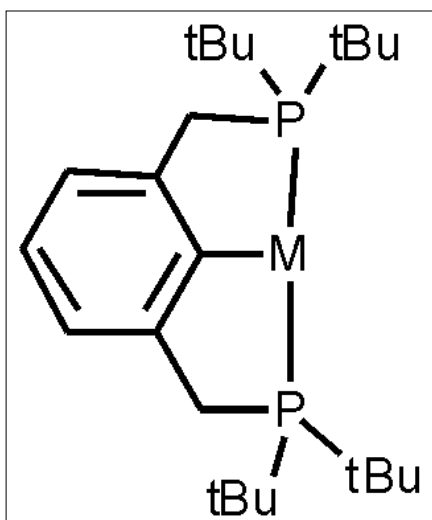


Fig. 10 *Modeling teorico DFT della reazione di AB con  $[\text{Ir}(\text{dppm})_2]^+$  e formazione di un intermedio metallo-borile*



Schema 3 *Struttura del frammento pincer  $[\text{tBuPCP}]\text{M}^+$ , con M = metallo divalente del gruppo 10*

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano FIRENZE HYDROLAB, progetto *motu proprio* di Ente Cassa di Risparmio di Firenze, per aver sponsorizzato questa attività di ricerca e per un assegno postdottorale ad AR. Gli autori ringraziano anche tutti i collaboratori i cui nomi sono elencati nelle pubblicazioni scientifiche riportate nella bibliografia a seguire per la competenza e l'entusiasmo con cui hanno partecipato allo svolgimento delle ricerche riportate in questo articolo.

## RIASSUNTO

L'attività di ricerca ICCOM-CNR all'interno del progetto FIRENZE HYDROLAB è stata incentrata sulla tematica dello stoccaggio di idrogeno, al momento attuale ancora il problema più serio da risolvere per una reale applicazione pratica dell'idrogeno come vettore energetico soprattutto per applicazioni in mobilità veicolare. Due filoni di indagine condotti indipendentemente hanno portato a risultati significativi sia nell'ambito dello stoccaggio fisico [attraverso la sintesi, caratterizzazione e studio delle proprietà adsorbenti di nuovi *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)] che in quello dell'attivazione chimica di ammoniaca-borano (AB) a opera di frammenti organometallici degli elementi di transizione, con deidrogenazione e formazione di  $H_2$ .

## ABSTRACT

The research activity of ICCOM-CNR within the context of the FIRENZE HYDROLAB project was focused on the hydrogen storage issue, which is still the main bottle-neck for a real practical development of the hydrogen economy and the employ of hydrogen as a renewable energy vector, particularly for automotive applications. Two independent research lines led to significant results in the fields of both physical [synthesis, characterization and adsorption properties of novel Metal-Organic Frameworks (MOFs)] and chemical [ammonia-borane (AB) activation by organometallic transition metal fragments, with concomitant dehydrogenation and  $H_2$  formation] hydrogen storage.

## BIBLIOGRAFIA

- DI CREDICO B., REGINATO G., GONSALVI L., PERUZZINI M., ROSSIN A. (2011): *Selective synthesis of 2-substituted 4-carboxy oxazoles, thiazoles and thiazolidines from serine or cysteine amino acids*, «Tetrahedron», 67, pp. 267-274.
- LEVINA V. A., ROSSIN A., BELKOVA N. V., CHIEROTTI M. R., EPSTEIN L. M., FILIPPOV O. A., GOBETTO R., GONSALVI L., LLEDÒS A., SHUBINA E. S., ZANOBINI F., PERUZZINI

- M. (2011): *Acid-base interaction between transition metal hydrides: dihydrogen bonding and dihydrogen evolution*, «Angewandte Chemie International Edition», 50, pp. 1367-1370.
- LI H., EDDAOUDI M., O' KEEFFE M., YAGHI O. M. (1999): *Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework*, «Nature», 402, pp. 276-279.
- PERUZZINI M., POLI R. Editors (2001): *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier SA, Amsterdam NL.
- ROSSIN A., BORDIGA S., DI CREDICO B., GIAMBASTIANI G., PERUZZINI M., PESCIPELLI G., REGINATO G. (2011): *Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> uptake of a chiral Co(II) Metal-Organic Framework containing a thiazolidine-based spacer*, manoscritto in preparazione.
- ROSSIN A., CAPORALI M., GONSALVI L., GUERRI A., LLEDÓS A., ZANOBINI F., PERUZZINI M. (2009): *Selective B-H vs. N-H bond activation in ammonia borane by [Ir(dppm)<sub>2</sub>][OTf]*, «European Journal of Inorganic Chemistry», pp. 3055-3059.
- ROSSIN A., DI CREDICO B., GIAMBASTIANI G., GONSALVI L., PERUZZINI M., REGINATO G. (2011): *Coordination chemistry of thiazole-based ligands: new complexes generating 3D hydrogen-bonded architectures*, «European Journal of Inorganic Chemistry», pp. 539-548.
- ROSSIN A., FAIREN-JIMENEZ D., DÜREN T., GIAMBASTIANI G., PERUZZINI M., VITILLO J. G. (2011): *Hydrogen uptake by {H[Mg(HCOO)<sub>3</sub>] ⊃ NHMe<sub>2</sub>}<sub>∞</sub> and determination of its H<sub>2</sub> adsorption sites through Monte-Carlo simulations*, in «Langmuir», 2011, 27, 10124-10131.
- ROSSIN A., IENCO A., COSTANTINO F., MONTINI T., DI CREDICO B., CAPORALI M., GONSALVI L., FORNASIERO P., PERUZZINI, M. (2008): *Phase transitions and CO<sub>2</sub> adsorption properties of polymeric magnesium formate*, «Crystal Growth and Design», 8, pp. 3302-3308.
- ROSSIN, A.; PERUZZINI, M.; ZANOBINI, F. (2011): *Nickel(II) hydride and fluoride pincer complexes and their reactivity with Lewis acids BX<sub>3</sub> • L (X = H, L = thf; X = F, L = Et<sub>2</sub>O)*, «Dalton Transactions», 40, pp. 4447-4452.



## I microrganismi per la produzione di idrogeno: una via a basso impatto ambientale che sfrutta fonti di energia rinnovabili

### INTRODUZIONE

La produzione biologica di idrogeno presenta caratteristiche tali da renderla potenzialmente vantaggiosa rispetto alle tecniche termochimiche ed elettrochimiche attualmente in uso, dal momento che i microrganismi possono produrre questo gas a partire da fonti di energia rinnovabili in processi a basso impatto ambientale, operanti a temperatura e pressione ambiente, i quali possono anche essere alimentati da rifiuti di natura organica (scarti vegetali, sottoprodotti di industrie alimentari etc.) (Lee et al., 2010). I processi biologici capaci di produrre  $H_2$  sono di tre tipi: (a) la biofotolisi dell'acqua, condotta da alcune microalghe e cianobatteri; (b) la fermentazione di composti organici condotta da batteri chemoeterotrofi (in particolare Clostridi, Enterobatteri e alcuni batteri termofili appartenenti ai generi *Caldicellulosiruptor* e *Thermotoga*); (c) la fermentazione di composti organici condotta da batteri fotosintetici anossigenici (in particolare i batteri rossi non sulfurei).

Negli ultimi dieci anni, al fine di ampliare il campo di applicabilità dei sistemi biologici nella produzione di idrogeno, è stato suggerito di combinare processi diversi, realizzando sistemi biologici misti, che operano attraverso una prima fase di fermentazione, condotta da batteri chemoeterotrofi anaerobi, e una fase successiva di fotodegradazione, condotta con batteri fotosintetici anossigenici che utilizzano gli acidi grassi a basso peso molecolare prodotti nella fase precedente. È stato infatti ipotizzato che l'uso dei due processi fermentativi in serie (il primo processo condotto da batteri chemoeterotrofi e il secondo condotto da batteri fotosintetici) potesse consentire di avvicinare la

\* Dipartimento di Biotecnologie Agrarie, Università degli Studi di Firenze

produzione massima teoricamente ottenibile di 12 moli di idrogeno per mole di glucosio consumata (Redwood et al., 2009).

Alla luce di queste considerazioni, le ricerche condotte nell'ambito del Progetto FI-Hydrolab (2004-2009) avevano come obiettivo l'approfondimento delle conoscenze sui sistemi combinati di produzione di idrogeno al fine di individuare le condizioni adeguate all'ottimizzazione delle rese di conversione dei substrati organici, in particolare di residui vegetali, in idrogeno. Lo scopo principale del progetto era quindi quello di sperimentare e ottimizzare, in scala di laboratorio, la produzione di idrogeno attraverso la combinazione dei due processi microbici sopra menzionati, fermentazione al buio e successiva fotodegradazione, utilizzando come substrati iniziali scarti di natura vegetale.

In questo resoconto vengono riportati i principali risultati ottenuti nel corso dei sei anni di attività di studio condotte dal gruppo di ricerca appartenente al Dipartimento di Biotecnologie agrarie nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab*.

#### PROCESSI BIOLOGICI DI PRODUZIONE DI IDROGENO

Come sopra menzionato, i processi biologici che portano alla produzione di idrogeno sono i seguenti: (i) produzione di idrogeno dalla biofotolisi dell'acqua, condotta da microalghe e da cianobatteri, (ii) produzione di idrogeno per via fermentativa (fermentazione al buio), condotta da microrganismi chemoeterotrofi, (iii) produzione di idrogeno per via fotofermentativa (fotofermentazione), condotta da batteri fotoeterotrofi, (iv) sistemi integrati di produzione di idrogeno, che uniscono fermentazione al buio e fotofermentazione.

##### *Biofotolisi dell'acqua*

La possibilità di utilizzare microrganismi fotosintetici ossigenici (cianobatteri e microalghe) per la produzione simultanea di idrogeno e ossigeno sfruttando la fotolisi dell'acqua dovuta al processo fotosintetico è considerata un'opzione molto interessante per la produzione di idrogeno biologico. In effetti, questo processo utilizza fonti di energia e di idrogeno ampiamente disponibili, quali la luce solare e l'acqua, per produrre  $H_2$  in un processo pulito e a bilancio di carbonio neutro. Uno schema semplificato di questo processo è riportato in figura 1: i fotoni che derivano dalla luce del sole determinano la reazione di scissione dell'acqua al fotosistema II (PSII) di cellule di microalghe o cianobatteri e gli elettroni che derivano da questo processo sono convogliati,



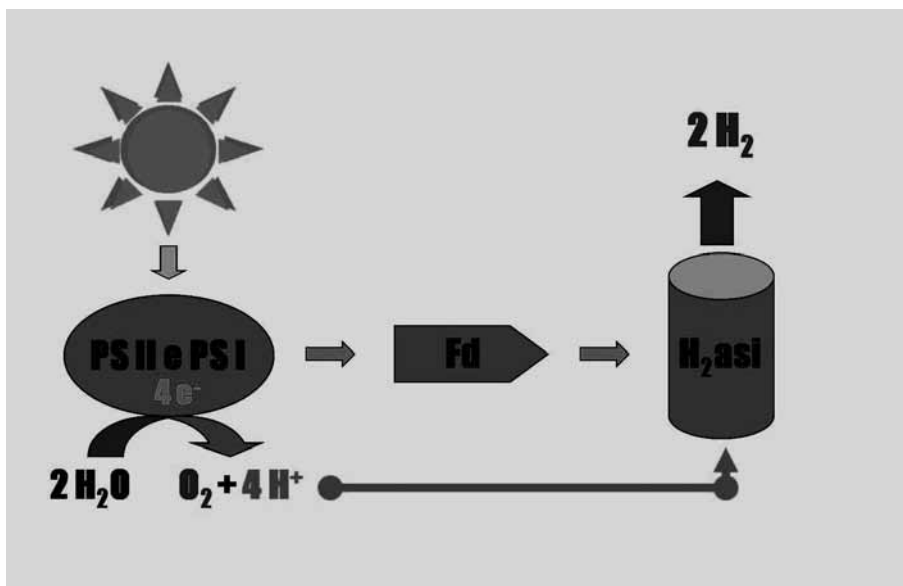
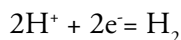


Fig. 1 *Schema di produzione di  $H_2$  da una microalga mediante biofotosintesi dell'acqua*  
 PSII = fotosistema II; PSI = fotosistema I; Fd = ferredossina

attraverso la ferredossina, alla idrogenasi (una Fe-Fe idrogenasi nel caso delle microalghe o una Ni-Fe idrogenasi nel caso di alcuni cianobatteri) o alla nitrogenasi (nella maggior parte dei cianobatteri), entrambi enzimi in grado di catalizzare la reazione di formazione di idrogeno:



Le idrogenasi sono enzimi reversibili, vale a dire catalizzano la reazione in entrambe le direzioni, a seconda delle condizioni ambientali, mentre la nitrogenasi è unidirezionale, ma richiede ATP per poter trasferire gli elettroni allo ione  $H^+$ .

Nonostante il fascino esercitato da questa via pulita ed elegante per ottenere idrogeno da acqua e sole, ci sono tre principali limitazioni che ostacolano lo sfruttamento industriale di questo processo per la produzione di  $H_2$ : (a) sia l'idrogenasi che la nitrogenasi sono enzimi sensibili all'ossigeno che viene prodotto in grandi quantità durante la fotosintesi, (b) nel processo si sviluppano miscele di idrogeno e ossigeno che sono potenzialmente esplosive, (c) il processo è caratterizzato da bassi tassi di produzione di  $H_2$  in confronto con altri metodi biologici (Rupprecht et al., 2006).

*Produzione di idrogeno per via fermentativa (fermentazione al buio)*

Molti batteri chemoeterotrofi sono in grado di produrre idrogeno in condizioni anaerobiche degradando materia organica in processi fermentativi chiamati comunemente “fermentazione al buio” per distinguerli dalla “fotofermentazione”, descritta nel paragrafo successivo. La produzione di idrogeno durante la fermentazione è conseguenza della necessità delle cellule di eliminare l'eccesso di potere riducente prodottosi nell'ossidazione dei substrati organici. Gli elettroni in eccesso vengono quindi incanalati verso l'idrogenasi, l'enzima che catalizza la formazione di idrogeno gassoso nei batteri chemoeterotrofi. Se il materiale organico fermentato deriva da biomasse vegetali (residui agricoli, rifiuti derivanti da prodotti alimentari, ecc.) il bioidrogeno così ottenuto è considerato come derivante da fonte energetica rinnovabile in quanto le biomasse vegetali hanno tratto origine dalla fotosintesi.

Tuttavia, i batteri fermentativi possono anche in parte avvalersi di altre vie metaboliche per eliminare il potere riducente in eccesso, con il conseguente rilascio di altri composti solubili ridotti, quali acetato, butirrato, etanolo ecc., a seconda del via fermentativa utilizzata, diminuendo in tal modo la resa di produzione in idrogeno.

Le vie fermentative che portano alla produzione di idrogeno iniziano sempre con la degradazione della frazione zuccherina presente nei substrati fermentescibili. I carboidrati sono degradati, attraverso la via glicolitica o la via dei pentosi fosfato, a piruvato il quale può essere ulteriormente ossidato seguendo due percorsi differenti, uno catalizzato dalla piruvato:ferredossina ossidoriduttasi (PFOR) e l'altro dalla piruvato:formiato liasi (PFL). Nel primo percorso, tipico dei clostridi, il piruvato viene degradato ad acetil-CoA,  $\text{CO}_2$  e ferredossina ridotta, in una reazione catalizzata dalla PFOR. Quindi, la ferredossina ridotta dona gli elettroni a una [Fe-Fe] idrogenasi, con la conseguente formazione di idrogeno. In aggiunta all'idrogeno prodotto per questa via, anche il NADH prodotto durante la glicolisi può essere riossidato, in presenza di bassi valori di pressione parziale di idrogeno e con la partecipazione di una [FeFe] idrogenasi, dando luogo così alla formazione di quantità addizionali di idrogeno. Tuttavia, quando la pressione parziale di idrogeno è a valori moderati o alti, la reazione sopra descritta diventa sfavorevole e la quindi riossidazione del NADH viene condotta utilizzando l'acetyl-CoA come substrato, con la conseguente produzione di butirrato invece che di idrogeno (Hallenbeck, 2009).

Nella fermentazione acido-mista, tipica dei batteri enterici, il piruvato derivante dalla degradazione dei carboidrati viene scisso in acetyl-CoA e for-

miato, il quale a sua volta viene convertito in  $H_2$  e  $CO_2$  in una reazione catalizzata dalla PFL in condizioni di basso pH. Occorre però sottolineare che, a bassi valori di pH, è attiva la lattato deidrogenasi (LDH), la quale catalizza la riduzione del piruvato a lattato, con la conseguente sottrazione di NADH e di una molecola di piruvato non più disponibili quindi per la reazione di formazione di idrogeno. L'acetil-CoA prodotto insieme al formiato può essere convertito in acetato o in etanolo, a seconda delle condizioni di coltura (Hallenbeck, 2009).

È stato dimostrato che, nelle fermentazioni condotte dai batteri chemotrofici si possono ottenere un massimo di 4 moli di  $H_2$  per mole di glucosio consumata a causa di limitazioni metaboliche e termodinamiche. Questo limite, chiamato limite di *Thauer*, è determinato dalla necessità per le cellule di ottenere, tramite fosforilazione a livello del substrato, almeno 1 mole di ATP per mole di glucosio consumata per sostenere i processi metabolici (Thauer, 1977).

#### *Produzione di idrogeno per via fotofermentativa (fotofermentazione)*

Nella fotofermentazione, batteri fotosintetici anossigenici, in particolare i batteri rossi non sulfurei (BRNS) riducono gli ioni  $H^+$  a  $H_2$  gassoso utilizzando il potere riducente derivante dall'ossidazione di composti organici (quali ad esempio acidi grassi a basso peso molecolare) e l'energia derivante dalla luce del sole. Questo processo è generalmente considerato molto promettente a causa delle alte rese di conversione del substrato in idrogeno, della capacità dei BRNS di utilizzare un ampio spettro di lunghezze d'onda della luce solare, dell'assenza di reazioni che portano allo sviluppo di  $O_2$  (che abbiamo visto inibire gli enzimi che catalizzano la produzione di  $H_2$ ) e della possibilità di associare la produzione di  $H_2$  a processi di smaltimento di rifiuti organici (Basak e Das, 2007). Nel processo fotofermentativo, i BRNS ossidano composti organici a basso peso molecolare (PM), quali ad esempio acidi organici come acetato, lattato, malato, ecc; il potere riducente così ottenuto viene quindi convogliato, attraverso il flusso inverso di elettroni, alla ferredossina e successivamente alla nitrogenasi, l'enzima che catalizza la formazione di idrogeno nei BRNS (fig. 2). Questo processo richiede grandi quantità di ATP sia per attivare il flusso inverso di elettroni che per l'attività della nitrogenasi.

La quantità massima di idrogeno ottenibile dagli acidi organici più fre-

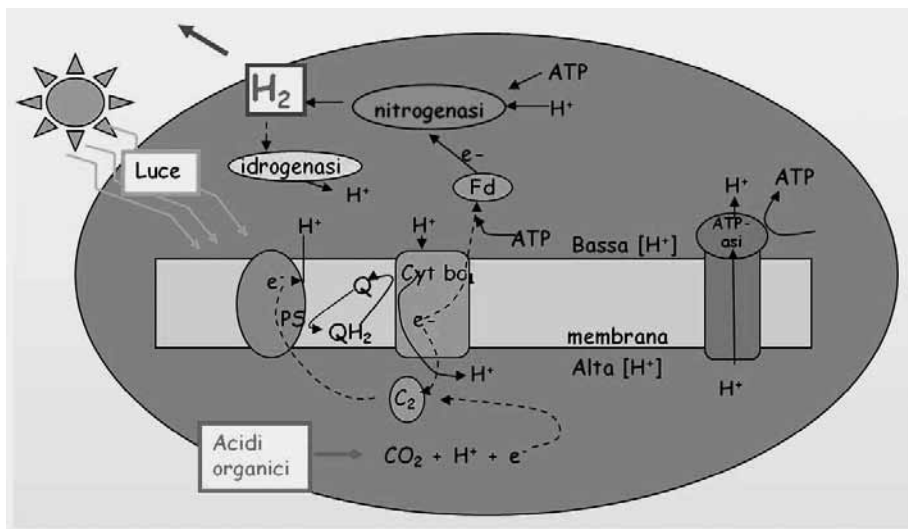
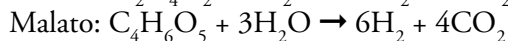
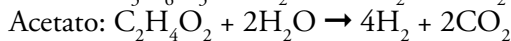
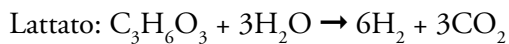


Fig. 2 Fotofermentazione nei batteri rossi non solfurei. PS = fotosistema; Fd = ferredossina;  $Cyt\ bc_1$  = Citocromo  $bc_1$ ;  $c_2$  = citocromo  $c_2$

quentemente utilizzati può essere calcolata dalle reazioni stechiometriche della loro ossidazione completa:



Tuttavia, va sottolineato che una parte del substrato organico è utilizzato come fonte di carbonio per la crescita cellulare e che alcuni acidi organici, come l'acetato e il butirato, possono essere utilizzati dalle cellule per la sintesi di poli-beta-idrossibutirrato (PHB) anziché per la produzione di  $H_2$  (Vincenzini et al., 1997). Così, molto frequentemente la conversione del substrato in idrogeno rimane al di sotto del valore teorico. Infatti, con l'unica eccezione di un'efficienza di conversione del 100% riportata da Sasikala et al. (1990) per una cultura di 2 ml, sono state riportate efficienze di conversione comprese tra il 69 e il 75% per l'acetato, tra il 50 e l'85% per il lattato e tra il 25 e l'88% per il malato (Adessi e De Philippis, 2011).

L'efficienza di conversione è fortemente influenzata dal rapporto carbonio/azoto nella cultura: un elevato rapporto C/N nei terreni di coltura solitamente porta a un'alta produzione di idrogeno, mentre un basso rapporto C/N porta a un'elevata crescita cellulare, con conseguente bassa resa di produzione di  $H_2$  (Redwood et al., 2009).

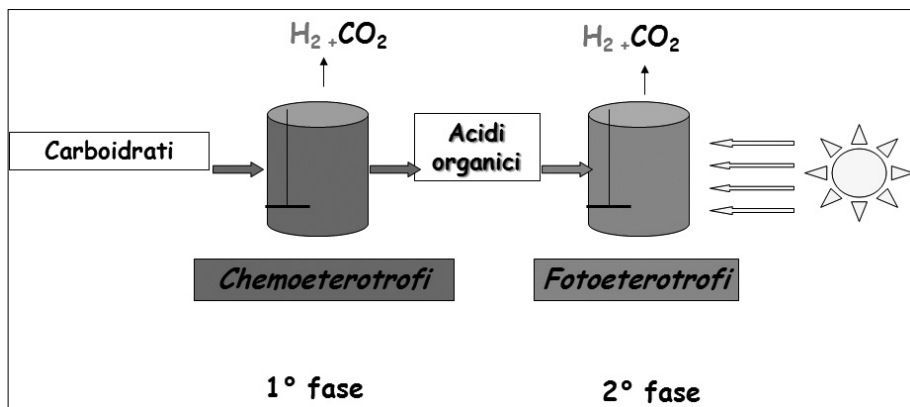


Fig. 3 Schema dei processi integrati a due fasi per la produzione di bioidrogeno

#### *Sistemi integrati di produzione di idrogeno*

Come sopra riportato, la fermentazione al buio può portare alla produzione massima di 4 moli di  $H_2$  per mole di glucosio consumato, con il rilascio contemporaneo nel terreno di coltura di un certo numero di composti organici parzialmente ossidati, prevalentemente acidi grassi a basso PM, che ancora potrebbero essere utilizzati come donatori di elettroni. Tuttavia, la loro ossidazione per ottenere ulteriore potere riducente è termodinamicamente sfavorevole a causa dei valori molto positivi di  $\Delta G^{0'}$  di queste reazioni. Per esempio, nel caso dell'ossidazione di acetato a  $CO_2$  e  $H_2$  il valore di  $\Delta G^{0'}$  è di  $104,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Di conseguenza, questo processo è impraticabile per i batteri chemoeterotrofi ma diventa possibile attraverso la fotofermentazione dell'acetato o di altri composti analoghi effettuata dai BRNS, i quali ricavano dalla luce solare l'energia necessaria per queste reazioni endoergiche.

Muovendo da queste considerazioni, negli ultimi anni molti gruppi di ricerca hanno studiato la possibilità di utilizzare un processo in due fasi in cui, nella prima fase, la fermentazione di substrati organici viene condotta utilizzando batteri chemoeterotrofi, i quali producono  $H_2$  e acidi organici a basso PM, mentre nella seconda fase gli acidi precedentemente prodotti sono utilizzati dai BRNS come donatori di elettroni per la fotoevoluzione di idrogeno catalizzata dalla nitrogenasi (fig. 3).

Molti studi sono stati condotti negli ultimi anni sui sistemi integrati, ottenendo in alcuni casi risultati molto promettenti (vedi le rassegne di Redwood et al., 2009, e di Adessi e De Philippis, 2011). Per esempio, risultati molto interessanti sono stati riportati da Kim et al. (2006), i quali, utilizzando bio-

PROCESSO	MICROORGANISMI	VANTAGGI	SVANTAGGI
Biofotolisi dell'acqua	Microalghe verdi Cianobatteri	- Produzione da $H_2O$ e luce solare	- Enzimi coinvolti nella produzione di $H_2$ sono sensibili a $O_2$ - Bassi tassi di produzione di $H_2$
Fermentazione al buio	Batteri chemoeotrofi fermentanti (vari generi)	- Processo anaerobico - Può utilizzare substrati rinnovabili e di scarto di altri processi industriali - Non è influenzato dai cicli luce/buio - Alti tassi di produzione	- Ossidazione incompleta dei substrati - E' influenzato negativamente dalla pressione parziale di $H_2$ - Produce $CO_2$ , che occorre separare da $H_2$
Fotofermentazione	Batteri fotosintetici anossigenici (batteri rossi non solfurei -BNRS)	- Usa composti presenti in acque reflue industriali o derivanti dalla fermentazione al buio - Usa un'ampia gamma di lunghezze d'onda della luce solare	- La nitrogenasi consuma grandi quantità di ATP - La nitrogenasi è sensibile a $NH_4^+$ - Bassa efficienza di conversione dell'energia luminosa in $H_2$

Tab. 1 *Principali vantaggi e svantaggi dei processi biologici di produzione di idrogeno*

massa algale come substrato di partenza per la produzione di idrogeno hanno raggiunto una produttività complessiva di 8,3 moli di  $H_2$  per mole di glucosio. Ottimi risultati sono stati ottenuti anche utilizzando come substrato residui di fecola di patate dolci, con i quali è stata ottenuta una produttività di 7,2 moli di  $H_2$  per mole di glucosio (Yokoi et al., 2001; 2002). Con i melassi di barbabietola sono state ottenute 6,85 moli di  $H_2$  per mole di glucosio consumata (Özgür et al., 2010).

### *Limiti dei sistemi biologici di produzione di idrogeno e problemi da risolvere*

I principali vantaggi e svantaggi dei processi biologici di produzione di idrogeno sono riassunti nella tabella 1.

In particolare, a causa dei bassi tassi di produzione dell'idrogeno e dell'inibizione degli enzimi che catalizzano la formazione di  $H_2$  dovuta all'ossigeno prodotto dalla fotosintesi, non sembra per il momento molto realistico proporre la biofotolisi dell'acqua per la produzione industriale di idrogeno per via microbiologica.

D'altra parte, la fermentazione al buio mostra i più alti tassi di produzione di  $H_2$  rispetto agli altri sistemi biologici e ha il vantaggio di poter utilizzare substrati organici complessi di scarto (cellulosa, rifiuti alimentari, rifiuti urbani, ecc) per

la produzione del gas. Occorre però sottolineare come la resa in idrogeno sia bassa, circa il 17%, e come l'ossidazione incompleta dei carboidrati lasci nel brodo di fermentazione un certo numero di composti solo parzialmente ossidati. La fotofermentazione sembra essere piuttosto promettente, grazie alla sua capacità di utilizzare un gran numero di composti organici rilasciati dalla fermentazione al buio o presenti in rifiuti industriali e alla sua capacità di sfruttare l'energia della luce solare con un processo fotosintetico che non rilascia  $O_2$ . D'altra parte, la fotofermentazione mostra una bassa efficienza di conversione della luce e la nitrogenasi, l'enzima che catalizza la formazione di  $H_2$  nei BRNS, è sensibile all'ammoniaca, un composto spesso presente ad alte concentrazioni nei brodi derivanti dalla fermentazione al buio.

A questo proposito, l'uso di sistemi integrati in due fasi è realisticamente il processo più adatto per la futura produzione di idrogeno per via biologica.

Come sopra riportato, i microrganismi più frequentemente utilizzati nei processi fermentativi di produzione di idrogeno al buio sono batteri chemoeterotrofi mesofili, appartenenti ai Clostridi o agli Enterobatteri, e alcuni batteri termofili appartenenti ai generi *Caldicellulosiruptor* e *Thermotoga*. I vantaggi nell'utilizzo di batteri termofili sono correlati alla cinetica più veloce di produzione di  $H_2$  e a un miglior controllo della contaminazione del bioreattore da parte di altri microrganismi. Questi vantaggi potrebbero controbilanciare i maggiori costi energetici dovuti all'uso di batteri termofili; inoltre, va sottolineato come l'uso per la termostatazione di questi processi di acque ad alta temperatura derivanti da cicli di raffreddamento di processi industriali potrebbe portare a una significativa riduzione dei costi di un processo condotto con batteri termofili. Per quanto riguarda la fase di fotofermentazione, i BRNS sono gli organismi più adatti a causa delle alte rese di conversione substrato che possono essere raggiunte, della possibilità di utilizzare un'ampia gamma di lunghezze d'onda della luce solare, e dell'ampia varietà di composti organici che possono utilizzare come substrato per la produzione di idrogeno.

Anche se l'integrazione di questi due processi sembra essere la soluzione migliore per la produzione di idrogeno per via biologica, restano aperti una serie di problemi da affrontare e risolvere per rendere economicamente sostenibile questo processo.

Infatti, in aggiunta alle limitazioni dei due processi presi singolarmente, l'integrazione implica l'insorgere di ulteriori problemi specifici: in primo luogo, le modalità di coltura possono influenzare le strategie di integrazione dei due processi, in particolare per quanto riguarda la separazione dal fermentato della biomassa sviluppatasi nella prima fase del processo. Inoltre, se si

intende operare in condizioni axeniche con il solo microrganismo inoculato, l'effluente deve essere sterilizzato e trattato in maniera adeguata (cioè integrato con alcuni nutrienti presenti in quantità limitanti la crescita o modificato nella composizione di azoto), portando così a un aumento dei costi. Inoltre, nel caso della fase di fotofermentazione, vi è la necessità di garantire una distribuzione ottimale della luce all'interno del fotobioreattore, parametro che influenza in maniera significativa l'efficienza di conversione della luce in idrogeno (Dasgupta et al., 2010; Gadhamshetty et al., 2011).

#### RISULTATI OTTENUTI NELL'AMBITO DEL PROGETTO «FIRENZE HYDROLAB»

Le ricerche condotte nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab* dal gruppo di ricerca appartenente al Dipartimento di Biotecnologie agrarie dell'Università degli Studi di Firenze sono state indirizzate all'approfondimento delle conoscenze del processo di fotofermentazione condotto da batteri rossi non sulfurei. In particolare, ci si proponeva di:

1. selezionare, tra batteri fotosintetici rossi non sulfurei isolati da ambienti naturali in apposite campagne di campionamento, ceppi dotati della migliore capacità di produrre idrogeno;
2. creare una collezione di ceppi di batteri fotosintetici rossi non sulfurei a fini di studio e applicativi;
3. ottimizzare, con i ceppi prescelti, le condizioni di coltura per la produzione di idrogeno con substrati organici di varia natura e origine;
4. sperimentare, in scala laboratorio e di impianto semipilota, la possibilità di accoppiare il processo fermentativo di decomposizione di composti organici di vario tipo (reflui civili e/o industriali, rifiuti organici di varia origine, ecc.), condotto da batteri eterotrofi anaerobi, e la fotodecomposizione, da parte dei BRNS, delle molecole organiche a basso peso molecolare formatesi nel corso della fermentazione.

Qui di seguito vengono riportati i principali risultati ottenuti, alcuni dei quali sono già stati oggetto di pubblicazione su riviste internazionali del settore (De Philippis et al., 2007; Melnicki et al., 2008; Bianchi et al., 2010).

#### *Isolamento di nuovi ceppi di batteri rossi non sulfurei da ambienti naturali*

Questa linea di ricerca era indirizzata a individuare nuovi ceppi di batteri rossi non sulfurei caratterizzati da alta produzione di idrogeno e da capacità



CEPPI	PROFONDITÀ DI CAMPIONAMENTO	SPECIE
AV1A	- 1m	<i>Rhodobacter capsulatus</i>
AV1B, AV1C	-1n	<i>Rhodobacter sphaeroides</i>
AV3	-3m	<i>Rhodospirillum rubrum</i>
AV5A, AV5B, AV6, AV9, AV15A, AV15B, AV21A, AV21B, AV21C, AV27, AV32A, AV32B, AV33	da -5 m a -33 m	<i>Rhodopseudomonas palustris</i>

Tab. 2 *Identificazione tassonomica relativa ai ceppi isolati*

di adattamento a condizioni di stress ambientali. La ricerca è stata quindi indirizzata all'isolamento di nuovi ceppi di batteri rossi da corpi idrici naturali (laghi vulcanici, fossi stagnanti, ecc.) nei quali era presente una stratificazione tale da consentire lo sviluppo di comunità batteriche capaci di buona attività di produzione di idrogeno. Nel corso del periodo di studio sono stati effettuati campionamenti a varie profondità nel Lago di Averno, lago di natura vulcanica situato a sud di Pozzuoli (NA). Dai campioni così prelevati, sono stati isolati 17 nuovi ceppi di batteri rossi non sulfurei che sono stati caratterizzati per quanto riguardava la loro capacità di produzione di idrogeno su quattro tipi diversi di substrato, acido malico, lattico, acetico e succinico.

Gli isolati batterici sono stati identificati tramite l'analisi dell'rDNA 16S e sono risultati appartenere a quattro diverse specie: *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodobacter sphaeroides* e *Rhodospirillum rubrum*. La tabella 2 mostra la diversità tassonomica dei ceppi: è interessante notare come nei primi strati del lago siano state isolate specie diverse di BRNS, mentre a partire da 5 metri di profondità siano stati isolati solo ceppi di *Rhodopseudomonas palustris*.

I risultati del sequenziamento sono stati inoltre utilizzati per fare un'analisi di tipo filogenetico con la creazione di un albero di distanza filogenetica tra i nuovi isolati (Bianchi et al., 2010).

### *Valutazione della capacità produttiva in idrogeno dei nuovi isolati*

Tutti i 17 ceppi di BRNS isolati dal Lago d'Averno sono stati saggiati per la loro capacità di produrre idrogeno su quattro substrati organici diversi (acido acetico, lattico, malico e succinico).

Questa prima valutazione aveva lo scopo di individuare i ceppi produttori di idrogeno e quindi il saggio è stato di tipo qualitativo e i risultati sono rife-

<b>Ceppi</b>	<b>Acido malico</b>	<b>Acido lattico</b>	<b>Acido acetico</b>	<b>Acido succinico</b>
<b>AV1A</b>	+	+	-	+
<b>AV1B</b>	+	+	-	+
<b>AV1C</b>	+	+	-	+
<b>AV3</b>	+	+	-	-
<b>AV5A</b>	+	+	-	+
<b>AV5B</b>	+	+	-	-
<b>AV6</b>	+	+	-	-
<b>AV9</b>	+	+	-	+
<b>AV15A</b>	+	+	-	+
<b>AV15B</b>	+	+	-	+
<b>AV21A</b>	+	+	-	+
<b>AV21B</b>	+	+	-	-
<b>AV21C</b>	+	+	-	-
<b>AV27</b>	+	+	-	-
<b>AV32A</b>	+	+	-	-
<b>AV32B</b>	+	+	-	+
<b>AV33</b>	+	+	+	-

Tab. 3 *Saggi di produzione di idrogeno da parte di ceppi di batteri rossi non sulfurei, isolati dal lago d'Averno, in coltura su acidi organici diversi. Note: (+) = sviluppo di idrogeno; (-) assenza di produzione di idrogeno*

riti alla presenza o alla assenza di produzione di idrogeno sui vari substrati. I saggi di produzione di idrogeno sono stati condotti con terreni di produzione contenenti, singolarmente i quattro diversi acidi organici (acido acetico, lattico, malico e succinico) e hanno mostrato che tutti i ceppi erano in grado di produrre idrogeno sia su acido malico che su acido lattico, mentre soltan-

to nove producevano idrogeno su acido succinico e solo uno (*Rp. palustris* AV33) su acido acetico (tab. 3). Dieci ceppi hanno mostrato la capacità di produrre idrogeno su tre dei quattro substrati saggiati, mentre gli altri sette erano in grado di utilizzare soltanto due substrati.

### *Prove quantitative di produzione di $H_2$ da parte dei nuovi isolati*

Per questa fase della ricerca sono stati utilizzati tre ceppi di *Rhodopseudomonas palustris* (AV32a, AV32b e AV33), che nelle prove qualitative avevano mostrato di essere in grado di crescere in maniera soddisfacente.

La sperimentazione è stata condotta con colture cresciute su substrato artificiale contenente acido acetico e/o lattico utilizzati singolarmente. Sono stati scelti questi due acidi perché erano quelli prodotti nel corso di prove di fermentazione spontanea di residui vegetali condotte in parallelo (vedi paragrafo successivo).

Il ceppo AV32b è stato saggiato per la produzione di  $H_2$  su terreno contenente acido lattico come substrato organico. Il tasso di produzione è stato di 6,3 mL ( $H_2$ )  $L^{-1} h^{-1}$ , con una conversione del substrato utilizzato in  $H_2$  di circa il 26% del valore teorico. Il ceppo *Rhodopseudomonas palustris* AV32a ha mostrato nello stesso tipo di prova, un tasso di produzione medio di circa 15,7 mL ( $H_2$ )  $L^{-1} h^{-1}$ , con una conversione del 51,8%. Nel caso del ceppo AV33 si è osservata una produzione di  $H_2$  su acido lattico a un tasso medio di 22,5 (+/- 5,1) mL ( $H_2$ )  $L^{-1} h^{-1}$ , e una conversione del substrato del 43,5%, mentre la produzione di  $H_2$  su acido acetico è stata molto bassa e non quantificabile.

I saggi di produzione con acido lattico sono stati successivamente ripetuti, in un fermentatore planare da circa 1,2 L di volume complessivo, con il ceppo AV33 che aveva precedentemente mostrato i tassi di produzione più alti (fig. 4). Nel nuovo tipo di fotobioreattore il tasso medio di produzione è stato di 30,9 (+/- 8,6) mL ( $H_2$ )  $L^{-1} h^{-1}$ , con una conversione del substrato organico in idrogeno di circa il 39%. Il tasso massimo, mantenuto per 24 ore, è stato di 58,0 (+/- 9,3) mL ( $H_2$ )  $L^{-1} h^{-1}$ , quindi circa il doppio del tasso medio di produzione. Da questo tasso di produzione si può calcolare una produzione giornaliera di 1,39 litri di idrogeno per litro di fotobioreattore, un tasso molto interessante se confrontato con i valori riportati in letteratura (MacKinley e Harwood, 2010).

Durante la prova di produzione di  $H_2$  con acido acetico come substrato organico, è stato osservato accumulo di materiale biancastro sul fondo del

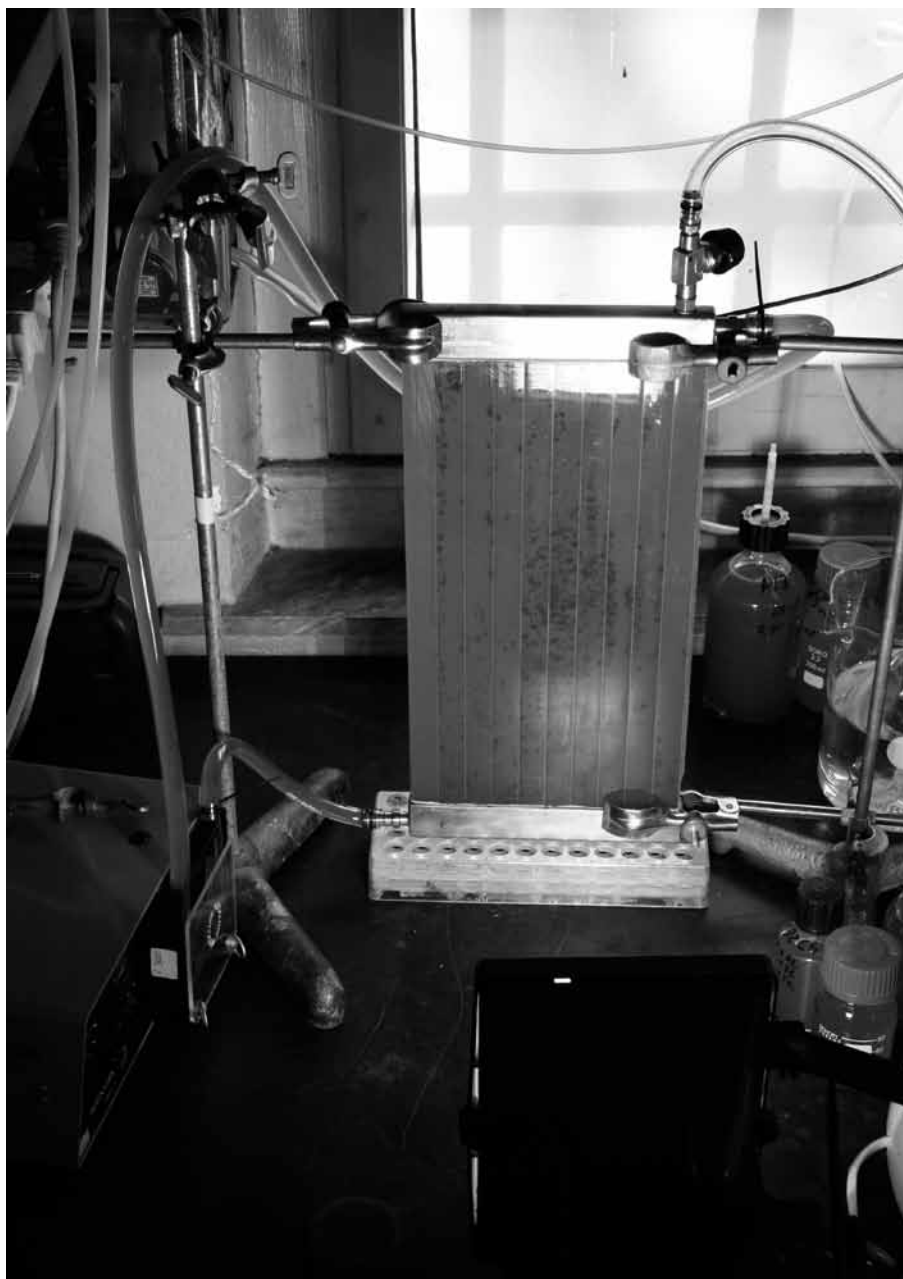


Fig. 4 Fotobioreattore planare da 1.2 L contenente *Rp. palustris* AV33 in fase di produzione di idrogeno (realizzato in collaborazione con Dr Giulio Izzo, ENEA- Centro Ricerche Casaccia)

reattore, che è risultato essere poli- $\beta$ -idrossibutirrato (PHB). La quantità di PHB presente in cellule di *Rp. palustris* cresciuto su acetato (21%) è risultata circa il doppio di quella coltivata su lattico (11%); inoltre, è risultato che più del 90% dell'acido acetico consumato è stato trasformato in PHB.

*Fermentazione spontanea di residui vegetali e preparazione  
del fermentato da utilizzare per la produzione di idrogeno con BRNS*

Lo scopo di questa attività era quello di verificare la possibilità di utilizzare i residui vegetali provenienti dal mercato ortofrutticolo generale di Firenze per la produzione di idrogeno con BRNS e di valutare la possibilità di utilizzare l'idrogeno così ottenuto per produrre energia elettrica tramite celle a combustibile (attività condotta in collaborazione con il gruppo di ricerca ICCOM-CNR partecipante al Progetto *Firenze Hydrolab*).

Le prove sono state effettuate utilizzando residui di frutta e verdura del mercato ortofrutticolo generale di Novoli, forniti già grossolanamente tritati.

La fermentazione spontanea dei residui vegetali è stata effettuata in condizioni di anaerobiosi, in assenza di luce e alla temperatura di 30-35 °C. Sono state effettuate due fermentazioni, la prima a partire dai residui vegetali forniti nel mese di aprile 2006 e la seconda a partire dai residui vegetali del mese di ottobre 2006. Entrambe i processi di acidogenesi sono stati condotti dai microrganismi autoctoni presenti sui residui vegetali, ma utilizzando due diversi rapporti di concentrazione dei residui stessi e due tipi diversi di fermentatore.

La prima fermentazione è stata effettuata utilizzando 5 kg dei rifiuti vegetali tritati immessi in un reattore da 10 L di capacità totale e portato a volume con acqua distillata. Dopo sei giorni la fermentazione è cessata, probabilmente a causa dell'esaurimento dei substrati facilmente fermentescibili presenti nei residui vegetali.

Il fermentato liquido così ottenuto è risultato contenere: acido lattico 13,3 g L<sup>-1</sup>; acido acetico 2,2 g L<sup>-1</sup>; etanolo 3,4 g L<sup>-1</sup>. È stata inoltre determinata la presenza di ammonio in concentrazione pari a 0,38 g L<sup>-1</sup>. Il pH è variato, nell'arco dei sei giorni, da un valore di 3,9 a 3,5.

La seconda fermentazione è stata condotta in un fermentatore costituito da un contenitore di circa 50L di volume contenente 35 L di H<sub>2</sub>O deionizzata e da una cartuccia forata di acciaio inox, di circa 10 L di volume e contenente circa 16 chili di residui vegetali, rivestita da una membrana filtrante che permettesse il rilascio nell'acqua della parte solubile del fermentato. La

concentrazione di acidi organici nel fermentatore è risultata diversa in funzione della frazione analizzata. Sono stati riscontrati nella frazione alta del fermentatore  $3,2 \text{ g L}^{-1}$  di acido lattico,  $0,55 \text{ g L}^{-1}$  di acido acetico mentre nella frazione di fondo sono stati rinvenuti  $6,5 \text{ g L}^{-1}$  di acido lattico e  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  di acido acetico.

Per procedere alle prove di produzione di  $\text{H}_2$  è stato necessario portare il pH della soluzione derivante da fermentazione al valore di 6,8, essendo questo il valore ottimale per la produzione di idrogeno con i batteri rossi non sulfurei. Questo trattamento di neutralizzazione ha causato però la variazione del colore del fermentato, il quale ha virato da un colore giallo/marrone relativamente trasparente a un colore blu/nero. Questo cambiamento ha reso la soluzione non più trasparente, ostacolando così il passaggio della luce e impedendo quindi l'attività di fotoevoluzione di  $\text{H}_2$  dei BRNS. Per ovviare a questo problema e alle problematiche connesse con l'alta concentrazione di ammonio presente nel fermentato, sono state allestite prove preliminari qualitative di produzione di  $\text{H}_2$  con *R. palustris* 42OL utilizzando il substrato diluito in varie proporzioni.

### *Produzione di $\text{H}_2$ su brodo di fermentazione*

Sono state effettuate due serie di prove con il brodo di fermentazione diluito in modo da ottenere una concentrazione iniziale di acido lattico e acetico rispettivamente di circa  $2,5$  e  $0,6 \text{ g L}^{-1}$ .

Le due serie differivano tra loro per il brodo di fermentazione utilizzato, il quale proveniva da due distinti processi fermentativi dei residui organici vegetali.

Il primo brodo di fermentazione era stato ottenuto a partire dai residui vegetali forniti nel mese di aprile 2006, mentre la seconda fermentazione era stata effettuata su residui vegetali del mese di ottobre 2006. I due processi di acidogenesi erano stati condotti entrambi dai microrganismi autoctoni, ma utilizzando due diversi rapporti di concentrazione dei residui vegetali e due diversi tipi di fermentatore (vedi sopra).

La prima serie di esperimenti è stata effettuata con una concentrazione cellulare iniziale di circa  $0,93 \text{ g L}^{-1}$  e con una intensità luminosa di  $130 \text{ micromoli (fotoni) m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Il tasso di produzione medio è stato di circa  $15,6 \text{ mL}$  di idrogeno per  $\text{L}$  di coltura per ora.

L'efficienza di conversione degli acidi organici in idrogeno è stata di circa il 43,4%; parte del substrato organico è stata infatti utilizzata per la crescita,



Fig. 5 Fotobioreattore da 11 L operante con *Rp palustris* 42OL in produzione di idrogeno su fermentato vegetale

essendo aumentato il peso secco della coltura finale fino a circa  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ . La crescita era certamente dovuta alla presenza di ammonio nel brodo di fermentazione, il quale ha favorito, nella fase iniziale della coltura, l'utilizzazione del substrato consumato per la crescita cellulare a discapito della produzione di idrogeno. Una volta consumato l'ammonio presente, le cellule possono utilizzare il substrato organico per la produzione di idrogeno. La durata della fase di produzione di idrogeno è stata di circa 5/6 giorni e ha portato al consumo totale degli acidi organici presenti.

La seconda serie di esperimenti è stata effettuata con una concentrazione cellulare iniziale di circa  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  e con una intensità luminosa di  $130 \text{ micromoli (fotoni) m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . I risultati ottenuti sono stati comparabili con quelli della prima serie. Il tasso di produzione medio è stato di  $17,0 \text{ mL(H}_2\text{) L}^{-1}\text{h}^{-1}$ , con una produzione totale media di idrogeno di  $612,1 \text{ mL}$  e un tasso di conversione del substrato in idrogeno pari al  $47,4\%$ .

Il tasso di produzione di idrogeno rispetto al peso secco della coltura è stato nel primo esperimento di circa  $10,61 \text{ mL(H}_2\text{) mg}^{-1}\text{h}^{-1}$  e nel secondo di  $10,97 \text{ mL(H}_2\text{) mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

Queste prime prove, effettuate utilizzando residui vegetali reali, hanno dimostrato la fattibilità del sistema a due fasi e l'ottima efficienza del processo di fotoproduzione di idrogeno condotto con il brodo di fermentazione dei residui vegetali come substrato.

Inoltre la produzione di idrogeno sui due brodi di fermentazione si è dimostrata comparabile, evidenziando così che l'utilizzo di residui vegetali di due diverse stagioni non ha influenzato significativamente la produzione di idrogeno.

In una fase successiva, sono state effettuate due prove di fotofermentazione in un bioreattore contenente un volume di coltura pari a  $11 \text{ L}$  (fig. 5).

Entrambe le prove sono state condotte utilizzando il brodo di fermentazione derivante dalla seconda fermentazione dei residui vegetali (vedi sopra), il quale è stato diluito in modo da ottenere una concentrazione iniziale di acido lattico e acetico rispettivamente di circa  $2,5$  e  $0,6 \text{ g L}^{-1}$ , comparabile con quella delle prove di produzione di idrogeno condotte precedentemente.

La prima prova di fotofermentazione è stata condotta con la frazione di fermentato a più alta concentrazione di acidi organici, opportunamente diluita in modo da avere la concentrazione iniziale di acidi organici sopra indicata.

La prima sperimentazione è stata effettuata con una concentrazione cellulare iniziale di circa  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Il tasso di produzione medio è stato di circa  $6,3 \text{ mL}$  di idrogeno per  $\text{L}$  di coltura per ora, mentre il massimo tasso di produzione, sostenuto per circa 1 giorno, è stato di  $17,2 \text{ mL H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ . La



produzione totale di idrogeno è stata di 11,5 L. L'efficienza di conversione degli acidi organici in idrogeno è stata di circa il 24,2 %; parte del substrato organico è stata utilizzata per la crescita, come mostrato dall'incremento di peso secco della coltura, che è arrivata a un peso secco finale di circa 1,4 gL<sup>-1</sup>. La durata della fase di produzione di idrogeno è stata di 6/7 gg e ha portato al consumo totale dell'acido lattico, ma non dell'acido acetico, il quale non è stato utilizzato. La seconda prova è stata effettuata diluendo la frazione 2 del brodo di fermentazione; la concentrazione cellulare iniziale è stata di circa 290 mg L<sup>-1</sup>, mentre la concentrazione cellulare raggiunta a fine della prova è stata di circa 1,5 g L<sup>-1</sup>.

Il tasso di produzione medio di idrogeno è stato di 4,5 mL(H<sub>2</sub>) L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> con un tasso di produzione massimo di 7,7 mL(H<sub>2</sub>) L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> e un tasso di conversione del substrato in idrogeno pari al 33,3 %, con consumo, anche in questo caso, del solo acido lattico. La produzione totale di idrogeno è stata di circa 14 L. Questa seconda prova ha avuto una durata di circa 16 giorni, e può essere suddivisa in tre successive fasi, la prima fase, di circa tre giorni, in cui è stata osservata produzione di idrogeno, seguita da una seconda, di 3 giorni, in cui la produzione di idrogeno era cessata e una ultima fase di produzione di idrogeno, la quale è stata riavviata dall'aggiunta di vitamine e sali minerali al mezzo. I dati sul tasso di produzione sono stati calcolati sui due periodi di produzione (1° e 3° fase).

Il diverso comportamento riscontrato nelle due fotofermentazioni è probabilmente attribuibile all'uso di una frazione diversa del brodo di fermentazione.

La differenza tra le due frazioni è stata definita da una diversa concentrazione di acidi organici, ma è probabilmente associata anche a una diversa concentrazione di altri nutrienti che possono aver avuto una diversa solubilità nelle varie frazioni del brodo di fermentazione, divenendo carenti per il processo di fotoproduzione di idrogeno in questa seconda prova.

Nonostante il diverso andamento nella produzione di idrogeno, le due fotofermentazioni hanno mostrato una produzione totale di idrogeno e una efficienza di conversione dei substrati comparabile.

L'idrogeno prodotto in continuo da *R. palustris* nel fermentatore da 11L, in ambedue le prove effettuate, è stato utilizzato per alimentare una cella a combustibile di tipo PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) capace di produrre energia elettrica (fig. 6).

La cella a combustibile utilizzata era stata prodotta dal Dr Francesco Vizza, dell'Unità di Ricerca ICCOM-CNR partecipante al Progetto *Firenze Hydrolab*. L'unità ICCOM-CNR ha appositamente sintetizzato, nell'am-

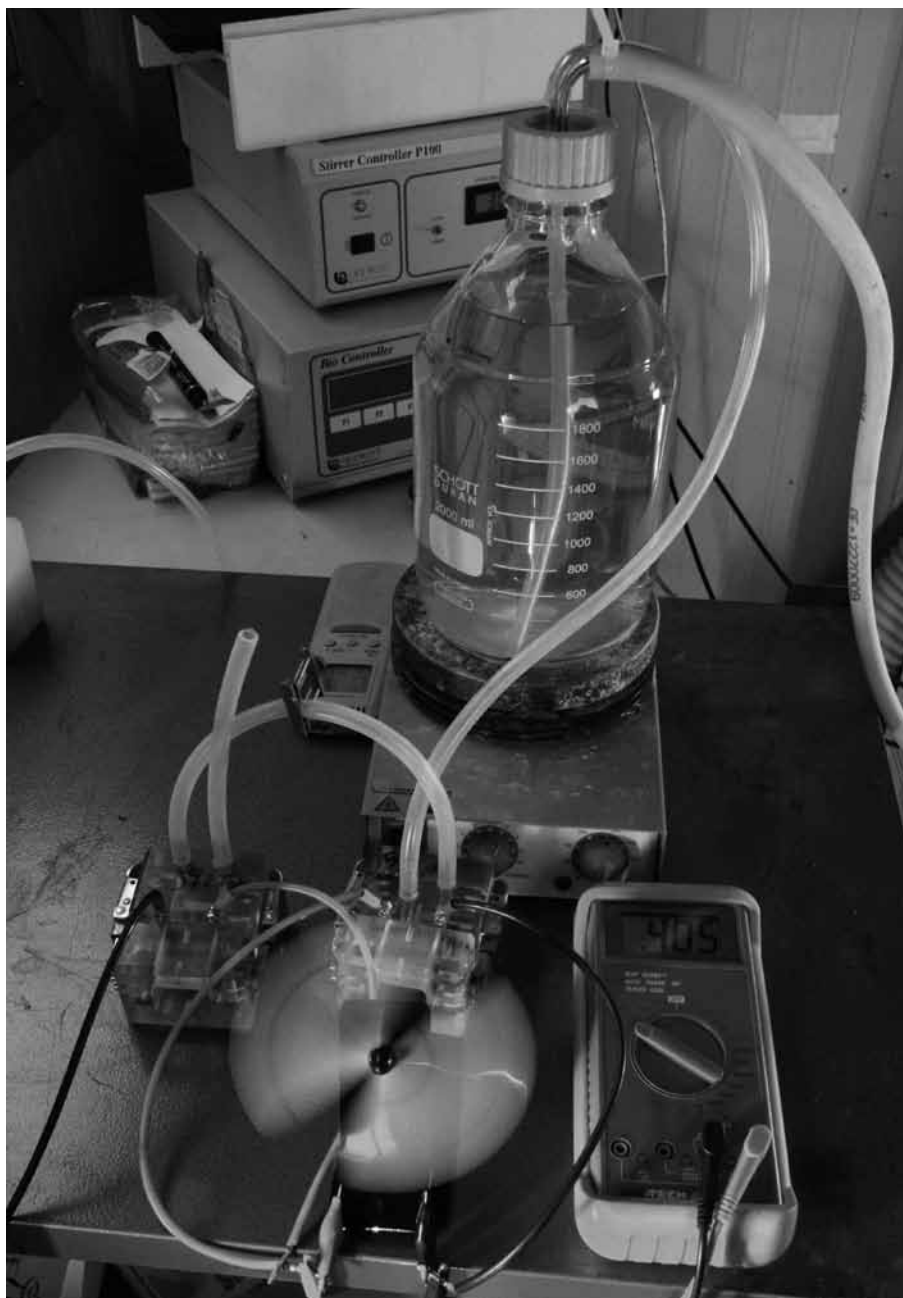


Fig. 6 Cella a combustibile di tipo PEMFC collegata alla coltura di *R. palustris* 42OL in produzione di idrogeno su brodo di fermentazione derivato dalla fermentazione di rifiuti vegetali (cella prodotta dal Dr F. Vizza, ICCOM-CNR)

bito del Progetto *Firenze Hydrolab*, una famiglia di elettrocatalizzatori nanostrutturati per celle a combustibile, formati da leghe binarie e ternarie di metalli di transizione non-nobili (es. Fe, Co, Ni, Sn) e metalli nobili (es. Pt, Pd, Ru). In questi elettrocatalizzatori la quantità di metallo nobile presente, è di gran lunga inferiore rispetto ai catalizzatori per celle a combustibile di arte nota. Questa cella, alimentata in continuo con idrogeno prodotto dal processo di fotofermentazione e da aria, ha operato per alcune ore senza alcun problema sviluppando una densità di potenza massima di circa 60 mW/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente. Dato che le dimensioni degli elettrodi erano di 5 cm<sup>2</sup>, ogni cella produceva 300 mW. Questa sperimentazione ha quindi messo in evidenza la possibilità di produrre energia elettrica tramite l'impiego di una cella a combustibile dotata di elettrocatalizzatori a basso contenuto di platino e alimentata direttamente da idrogeno prodotto per via biologica da residui vegetali.

## CONCLUSIONI

Le attività condotte nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab* hanno consentito di ottenere alcuni importanti risultati che possono essere così riassunti:

- sono stati isolati nuovi ceppi di batteri rossi non sulfurei capaci di produrre idrogeno in grandi quantità (con *Rp. palustris* AV33 sono stati ottenuti tassi giornalieri massimi di circa 1.4 litri di idrogeno per litro di coltura);
- è stata dimostrata la fattibilità dell'integrazione tra fermentazioni condotte al buio con chemoeterotrofi e fermentazioni condotte alla luce con fotoeterotrofi per produrre idrogeno per via biologica. Le sperimentazioni condotte hanno però anche messo in evidenza che il principale aspetto da studiare al fine di ottenere alte rese di conversione del substrato in idrogeno è legato alla presenza di composti azotati nei fermentati derivanti dai chemoeterotrofi;
- è stata dimostrata la possibilità di collegare direttamente una cella a combustibile al fotobioreattore producendo così energia elettrica a partire dal bioidrogeno ottenuto per fotofermentazione di residui vegetali. Questi risultati hanno messo in evidenza la possibilità di sviluppare a medio termine l'uso di questi sistemi.

Nel prossimo futuro, nuovi sforzi di ricerca dovranno essere compiuti nello sviluppo di sistemi integrati, sia per migliorare l'efficienza di ciascuna delle due fasi che per ridurre l'impatto negativo esercitato sui batteri fotoeterotrofi da parte di alcuni dei composti contenuti nei brodi di fermentazione deri-

vanti dalla prima fase. Inoltre, occorrerà lavorare per aumentare l'efficienza di conversione della luce della fase condotta con fotoeterotrofi, miglioramento che potrebbe essere realizzato manipolando geneticamente i BRNS utilizzati oppure ottimizzando la distribuzione della luce nei fotobioreattori.

#### RINGRAZIAMENTI

I risultati riportati in questo lavoro sono frutto dell'attività condotta con entusiasmo e competenza da un gruppo di giovani ricercatori che hanno partecipato, in qualità di borsisti del Progetto *Firenze Hydrolab* o di dottorandi di ricerca, agli studi condotti presso il Dipartimento di Biotecnologie agrarie. In particolare si ringraziano le Dottoresse Lucia Bianchi, Francesca Mannelli e Alessandra Adessi e il Dottor Giovanni Colica, che hanno condotto sperimentalmente la maggior parte degli studi sopra descritti svolti nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab*. Le ricerche sopra riportate sono state oggetto di finanziamento da parte dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab*, (progetto *motu proprio*). Inoltre, le attività sono state in parte cofinanziate dal MIUR, nell'ambito del Programma strategico "Nuovi sistemi di produzione e gestione dell'energia" (fondi FISR del Ministero dell'Università e della Ricerca), e dalla Regione Toscana, nell'ambito del Programma *Ricerca per l'ambiente - PRAA 2004-2006*.

#### RIASSUNTO

Dopo una breve descrizione degli aspetti fondamentali della produzione biologica di idrogeno e dello stato di avanzamento delle ricerche sui diversi sistemi produttivi, vengono esposti i principali risultati ottenuti nell'ambito del Progetto *Firenze Hydrolab*. In particolare, sono stati isolati nuovi ceppi di batteri rossi non sulfurei capaci di produrre idrogeno in grandi quantità. Inoltre, è stata dimostrata la fattibilità dell'integrazione tra fermentazioni condotte al buio con chemoeterotrofi e fermentazioni condotte alla luce con fotoeterotrofi per produrre idrogeno per via biologica da residui vegetali. Infine, è stata dimostrata la possibilità di utilizzare l'idrogeno così prodotto in celle a combustibile collegate direttamente all'ambiente di produzione di idrogeno, mettendo in evidenza le potenzialità di una efficiente applicazione a medio termine di questi sistemi.

#### ABSTRACT

After a brief description of the basic aspects of the biological production of hydrogen and of the researches carried out on the different production systems, the main results

obtained in the framework of the *Firenze Hydrolab* Project are reported. In particular, new purple non sulfur bacterial strains, capable of producing hydrogen in large quantities, have been isolated. It was also demonstrated the feasibility of an integrated system for the biological production of hydrogen that combines dark and photofermentation of vegetable residues. Finally, it has been demonstrated the feasibility of directly using the biohydrogen produced in fuel cells for the production of electricity.

## BIBLIOGRAFIA

- ADESSI A., DE PHILIPPIS R. (2011): *Hydrogen production: photofermentation*, in *Microbial technologies in advanced biofuels production*, a cura di P.C. Hallenbeck, Springer Verlag (in stampa).
- BASAK N., DAS D. (2007): *The prospect of purple non-sulfur (PNS) photosynthetic bacteria for hydrogen production: the present state of the art*, «World J Microbiol Biotechnol», 23, pp. 31-42.
- BIANCHI L., MANNELLI F., VITI C., ADESSI A., DE PHILIPPIS R. (2010): *Hydrogen-producing purple non sulfur bacteria isolated from the trophic lake Averno (Naples, Italy)*, «Int J Hydrogen Energy», 35, pp. 12216-12223.
- DASGUPTA C.N., GILBERT J.J., LINDBLAD P., HEIDORN T., BORVANG S.A., SKJANES K., DAS D. (2010): *Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production*, «Int J Hydrogen Energy», 35, pp. 10218-10238.
- 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*, «J Biotechnol», 131S, S122-S123.
- FRANCHI E., TOSI C., SCOLLA G., PENNA D.G., RODRIGUEZ F., PEDRONI M.P. (2004): *Metabolically engineered Rhodobacter sphaeroides RV strains for improved biohydrogen photoproduction combined with disposal of food wastes*, «Marine Biotechnology», 6, pp. 552-565.
- GADHAMSHETTY V., SUKUMARAN A., NIRMALAKHANDAN N. (2011): *Photoparameters in photofermentative biohydrogen production*, «Critical Rev Environ Science Technol», 41, pp. 1-51.
- HALLENBECK P.C. (2009): *Fermentative hydrogen production: principles, progress, and prognosis*, «Int J Hydrogen Energy», 34, pp. 7379-7389.
- HALLENBECK P.C., GHOSH D. (2009): *Advances in fermentative biohydrogen production: the way forward?*, «Trends Biotechnol», 27, pp. 287-297.
- KARS G., GÜNDÜZ U., RAKHELY G., YÜCEL M., EROĞLU I., KOVACS L.K. (2008): *Improved hydrogen production by hydrogenase deficient mutant strain of Rhodobacter sphaeroides O.U.001*, «Int J Hydrogen Energy», 33, pp. 3056-3060.
- KIM M.S., BAEK J.S., LEE J.K. (2006): *Comparison of  $H_2$  accumulation by Rhodobacter sphaeroides KD131 and its uptake hydrogenase and PHB synthase deficient mutant*, «Int J Hydrogen Energy», 31, pp. 121-127.
- 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. (2004): *Complete genome sequence of the metabolic versatile photosynthetic bacterium Rhodospseudomonas palustris*, «Nature Biotechnol», 22, 55-61.

- LEE H.S., VERMAAS W.F.J., RITTMANN B.E. (2010): *Biological hydrogen production: prospects and challenges*, «Trends Biotechnol», 28, pp. 262-271.
- McKINLAY J.B., HARWOOD C.S. (2010): *Photobiological production of hydrogen gas as a biofuel*, «Curr Opin Biotechnol», 21, pp. 244-251.
- MELNICKI M.R., BIANCHI L., DE PHILIPPIS R., MELIS A. (2008): *Hydrogen production during stationary phase in purple photosynthetic bacteria*, «Int J Hydrogen Energy», 33, pp. 6525-6534.
- OOSHIMA H., TAKAKUWA S., KATSUDA T., OKUDA M., SHIRASAWA T., AZUMA M., KATO J. (1998): *Production of hydrogen by a hydrogenase deficient mutant of Rhodobacter capsulatus*, «J Ferment Bioeng», 85, pp. 470-475.
- ÖZGÜR E., MARS A.E., PEKSEL B., LOUWERSE A., YÜCEL M., GÜNDÜZ U., CLAASSEN P.A.M., EROĞLU I. (2010): *Biohydrogen production from beet molasses by sequential dark and photofermentation*, «Int J Hydrogen Energy», 35, pp. 511-517.
- ÖZTÜRK Y., YÜCEL M., DALDAL F., MANDACI S., GÜNDÜZ U., TÜRKER L., EROĞLU I. (2006): *Hydrogen production by using Rhodobacter capsulatus mutants with genetically modified electron transfer chains*, «Int J Hydrogen Energy», 31, pp. 1545-1552.
- REDWOOD M.D., PATERSON-BEEDLE M., MACASKIE L.E. (2009): *Integrating dark and light bio-hydrogen production strategies: towards the hydrogen economy*, «Rev Environ Sci Biotechnol», 8, pp. 149-185.
- RUPPRECHT J., HANKAMER B., MUSSGNUG J.H., ANANYEV G., DISMUKES C., KRUSE O. (2006): *Perspectives and advances of biological  $H_2$  production in microorganisms*, «Appl Microbiol Biotechnol», 72, pp. 442-449.
- SASIKALA K., RAMANA C.V., RAGHUVeer RAO P., SUBRAHMANYAM M. (1990): *Effect of gas phase on the photoproduction of hydrogen and substrate conversion efficiency in the photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides O.U. 001*, «Int J Hydrogen Energy», 15, pp. 795-797.
- THAUER R. (1977): *Limitation of microbial  $H_2$ -formation via fermentation*. In *Microbial energy conversion*, a cura di Schlegel, H.G., Barnea, J. Pergamon, Oxford, pp. 201-204.
- VIGNAIS P.M. (2008): *Regulation of hydrogenase gene expression*, in *Advances in Photosynthesis and Respiration*, Vol 28: *The Purple Phototrophic Bacteria*, a cura di Hunter, C.D., Daldal, F., Thurnauer, M.C., Beatty, J.T. Springer, The Netherlands, pp. 743-757.
- VINCENZINI M., MARCHINI A., ENA A., DE PHILIPPIS R. (1997):  *$H_2$  and poly- $\beta$ -hydroxybutyrate, two alternative chemicals from purple non sulfur bacteria*, «Biotechnol Lett», 19, pp. 759-762.
- YOKOI H., MORI S., HIROSE J., HAYASHI S., TAKASAKI Y. (1998):  *$H_2$  production from starch by a mixed culture of Clostridium butyricum and Rhodobacter sp. M-19*, «Biotechnol Lett», 20, pp. 895-899.
- YOKOI H., MAKI R., HIROSE J., HAYASHI S. (2002): *Microbial production of hydrogen from starch-manufacturing wastes*, «Biomass Bioenergy», 22, pp. 389-395.

## Produzione fotobiologica d'idrogeno da fonti rinnovabili (acqua e energia solare) attraverso l'uso di microalghe

### INTRODUZIONE

Secondo le previsioni della commissione europea, la richiesta di energia per il 2030 dovrebbe salire del 30% rispetto al 2005. Il contributo delle energie rinnovabili al maggiore fabbisogno energetico dovrebbe salire a oltre il 90% rispetto a oggi. Entro il 2020 la quota dell'energie rinnovabili si stima raggiunga il 12,7%, un obiettivo ancora lontano rispetto al target del 20%, fissato dall'EU. Una sorgente di energia rinnovabile (RES) deve avere le seguenti caratteristiche: 1) sostenibilità (evitare cambiamenti climatici); 2) sicurezza nel rifornimento; 3) competitività. In particolare la sostenibilità nel settore dei trasporti deve consentire un riduzione nell'emissione di gas serra del 35%, che dovrebbe incrementare al 50% entro il 2017 e al 60% per nuove installazioni.

La Terra riceve 176.000 terawatt di energia incidente, mentre il tasso mondiale di consumo di energia è di circa 13,5 terawatt, pari a circa 0,01% dell'energia solare ricevuta dalla Terra. Sebbene l'energia solare arriva sulla Terra in modo disperso, la Natura ha messo a disposizione un efficace sistema di cattura dell'energia luminosa per mezzo della fotosintesi. La fotosintesi immagazzina oltre 10 volte l'energia che ogni anno è correntemente utilizzata dall'umanità. Nel corso della storia dell'uomo la fotosintesi ha sostenuto l'attività umana attraverso varie vie, produzione di ossigeno da respirare, alimenti di cui nutrirsi, legno per le costruzioni, e i carburanti che usiamo. Con l'avvento della rivoluzione industriale, il legno ha rappresentato negli anni 1740-1885 il combustibile per sostenere la richiesta di energia. Negli anni successivi al 1850 il carbone rimpiazzò il massiccio uso del legno come combustibile, che a sua volta venne

\* *Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Sezione di Firenze*

rimpiazzato dal petrolio intorno agli anni 1950. L'energia nucleare entrò in uso intorno al 1950. Complessivamente, le centrali nucleari nel mondo producono 352 gigawatt, pari al 16% del rifornimento globale d'energia. L'Europa soddisfa mediamente il 35% del proprio fabbisogno energetico interno tramite l'uso di centrali nucleari. Sul dato medio però, pesano fortemente i reattori nucleari francesi. Nonostante i dati favorevoli al nucleare (soprattutto la situazione francese) secondo l'IAEA (International Atomic Energy Agency) il peso dell'energia nucleare rispetto alle altre fonti di energia è destinato a ridursi entro il 2020. L'energia nucleare, infatti, non è considerabile rinnovabile e al corrente tasso di consumo dell'energia, insieme al petrolio si prevede potrà sostenere la richiesta di energia per circa un altro secolo al massimo. Il mondo attualmente usa l'energia a un tasso di circa 200 miliardi di barili equivalenti per giorno, ma la domanda per il 2050 potrebbe raggiungere circa 30 terawatt cioè circa 2,5 volte più elevata rispetto al consumo attuale. Si stima che il picco della produzione mondiale di petrolio verrà raggiunto entro il 2020. Il livello di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera (387 ppm nella primavera del 2008), ai correnti tassi di produzione, potrebbe raggiungere 600 ppm entro il 2035. Questa situazione spinge a trovare vie alternative per la produzione di energia. Fortunatamente esistono varie opzioni per la produzione di energia alternative, ad es. il fotovoltaico, geotermica, solare, termico ecc. Tra le fonti rinnovabili per eccellenza può essere inclusa la produzione biologica di idrogeno. L'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Sezione di Firenze, ha negli anni recenti dato un notevole impulso alle ricerche sulla produzione fotobiologica d'idrogeno attraverso il progetto Idrobio ([www.idrobio.it](http://www.idrobio.it)) finanziato dal MIUR a cui hanno preso parte altri istituti CNR, l'Enea, e l'Università di Firenze, Verona e Padova. Il progetto ha avuto lo scopo di esplorare la fattibilità e di individuare i punti critici del processo. Gli argomenti di cui si intensivamente concentrata l'attività di ricerca dell'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi- Sezione di Firenze, del Consiglio Nazionale delle Ricerche, ha riguardato 3 importanti aspetti: 1) La selezione di ceppi di microalghe per la produzione d'idrogeno; 2) Lo sviluppo di fotobioreattori su scala di laboratorio e ottimizzazione della produzione d'idrogeno; 3) Prove di produzione d'idrogeno all'esterno ovvero in condizioni di luce solare. In questa comunicazione vengono riassunti i principali risultati ottenuti.

#### I. SELEZIONE DI CEPPI MUTANTI DI «CHLAMYDOMONAS REINHARDTII»

Per quanto riguarda questo primo punto, l'ISE-FI ha collezionato un numero di mutanti di *Chlamydomonas reinhardtii*, la specie universalmente usata per



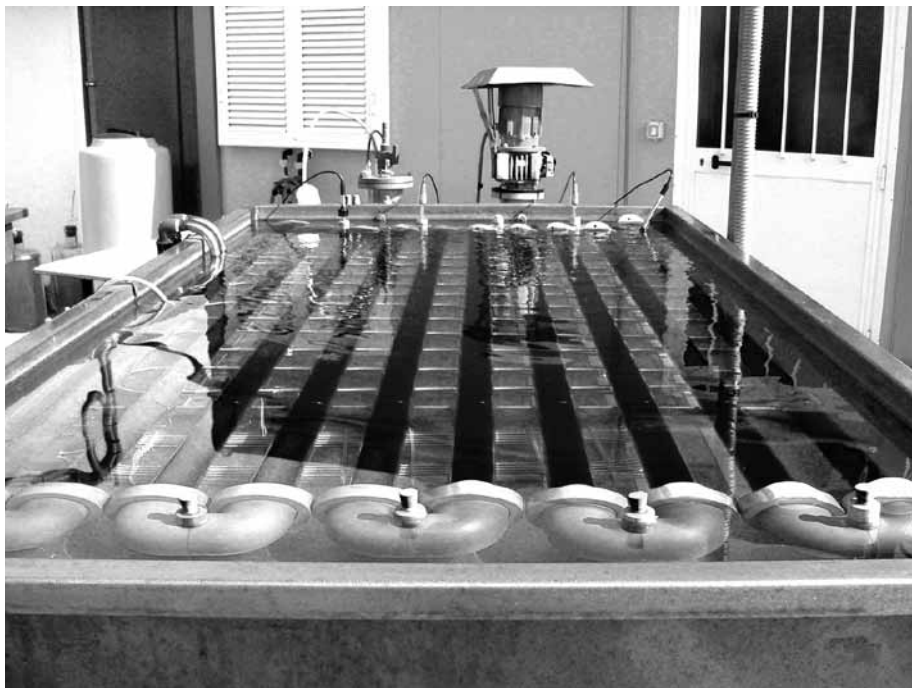


Fig. 1 Collezione di ceppi di *C. «reinhardtii»* recanti una mutazione a livello della proteina D1

le prove di produzione di idrogeno (fig. 1). Tutti i mutanti sono caratterizzati da una o più sostituzioni aminoacidiche, o delezioni, localizzate fra la terza e quarta elica della proteina D1, una proteina facente parte del core del fotosistema II dove svolge un ruolo cruciale nel trasporto elettronico. L'ISE-FI attualmente dispone di una collezione di 54 ceppi di *Chlamydomonas reinhardtii* ed è considerata un vero e proprio patrimonio dell'Istituto. Durante il periodo del progetto è stata confrontata la produttività di oltre 24 ceppi scelti per differenti regioni interessate alla mutazione. I risultati di produttività ottenuti sono stati confrontati rispetto al wild type (WT) e al ceppo CC124 universalmente studiato da tutti i laboratori che si occupano di produzione fotobiologica di idrogeno da microalghe (Melis et al., 2000; Kosourov e Seibert 2008; Kruse et al., 2005).

Per condurre gli esperimenti, le cellule sono state prima cresciute su mezzo di coltura completo (Tris-Acetato-Fosfato, TAP), e successivamente sono state trasferite in mezzo di coltura privo di zolfo, in modo da indurre l'abbassamento dell'attività fotosintetica e l'anaerobiosi, per permettere la sintesi e il funzionamento dell'enzima idrogenasi, deputato alla produzione di idrogeno,

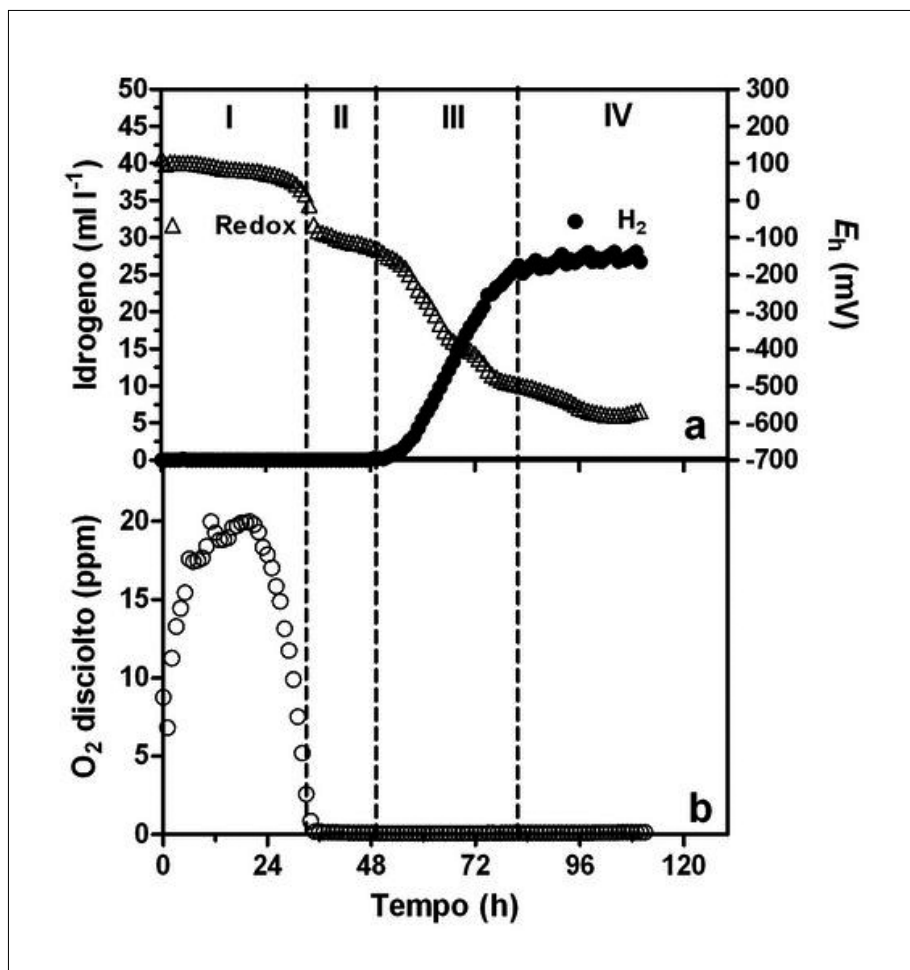


Fig. 2 Andamento dei parametri culturali durante la produzione di idrogeno nel ceppo wild type di «*Chlamydomonas reinhardtii*». Pannello a: idrogeno prodotto ( $\square$ ), potenziale redox ( $\Delta$ ); pannello b: concentrazione dell'ossigeno disciolto nella coltura ( $\square$ ). Le linee verticali indicano le diverse fasi del processo durante la privazione di zolfo: I) fase aerobica; II) fase di latenza; III) fase di produzione di idrogeno; IV) fine della produzione di idrogeno

estremamente sensibile all'ossigeno. Le colture private di zolfo, sono state allestite in fotobioreattori chiusi ermeticamente in modo da permettere il raggiungimento dell'anaerobiosi, nel momento in cui il tasso di evoluzione di ossigeno eguagliava quello della respirazione. In particolare durante la privazione di zolfo si possono distinguere diverse fasi: 1) fase aerobica, che corri-

CEPPI	FASE AEROBICA	FASE DI LATENZA	PERIODO DI PRODUZIONE	VOLUME TOTALE DI H <sub>2</sub> PRODOTTO	TASSO DI PRODUZIONE MEDIO	TASSO DI PRODUZIONE MASSIMO
	(h)	(h)	(h)	(ml l <sup>-1</sup> )	(ml l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	(ml l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
WT	34 ± 1	16 ± 5	55 ± 5	26 ± 5	0.47 ± 0.11	1.25 ± 0.13
D240	2 ± 1	26 ± 4	207 ± 40	318 ± 23	1.54 ± 0.31	3.54 ± 0.26
D239-40	3 ± 2	30 ± 1	183 ± 30	475 ± 50	2.60 ± 0.18	7.10 ± 1.10
L159I/N230Y	0.0	37 ± 6	285 ± 53	504 ± 22	1.81 ± 0.35	6.01 ± 0.24
CC124	20 ± 1	1 ± 0.5	53 ± 4	99.7 ± 11.5	1.51 ± 0.04	2.23 ± 0.32

Tab. 1 *Produzione d'idrogeno ottenuta con il wild type (WT), e con alcuni ceppi di mutanti D1 di «C. reinhardtii». A titolo di comparazione è riportata anche la produzione d'idrogeno ottenuta con il ceppo CC124 normalmente usato per esperimenti di produzione d'idrogeno in differenti laboratori nel mondo. Sono mostrati i valori della deviazione standard (±SD)*

sponde al periodo di tempo necessario per raggiungere l'anaerobiosi; 2) fase di latenza, prima che inizi il processo di produzione di idrogeno, una volta raggiunta l'anaerobiosi; 3) fase di produzione di idrogeno (fig. 2).

I risultati hanno chiaramente dimostrato la netta superiorità nella produzione di idrogeno ottenuta con alcuni mutanti D1. In alcuni casi (es. ceppo L159I-N230Y) la produttività è aumentata di oltre un ordine di grandezza rispetto al WT e di oltre 5 volte rispetto al CC124. In tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti con alcuni ceppi mutanti che hanno mostrato le migliori prestazioni in termini di produzione di idrogeno. Le produttività ottenute con i ceppi mutanti sono confrontati con il wild type, e con il ceppo CC124. I ceppi dotati di elevata produttività sono stati caratterizzati fenotipicamente rispetto al WT. Essi sono caratterizzati da: 1) capacità di accumulare elevate quantità di carboidrati utilizzabili per la produzione d'idrogeno per via fermentativa; 2) un sistema di fotoprotezione più efficiente (elevata induzione del ciclo delle xantofille); 3) un contenuto più elevato di proteina D1; 4) una più elevata capacità fotosintetica e respiratoria (Torzillo et al., 2009; Faraloni e Torzillo, 2010).

## 2. SVILUPPO DI FOTOBIOREATTORI SU SCALA DI LABORATORIO E OTTIMIZZAZIONE DELLA PRODUZIONE DI IDROGENO

Un altro aspetto particolarmente studiato ha riguardato l'ottimizzazione delle condizioni colturali per l'ottenimento di elevate rese in idrogeno in ben definite condizioni di laboratorio. Allo scopo di ottimizzare la produzione di idrogeno sono state studiate differenti combinazioni fra intensità luminosa incidente e concentrazioni di clorofilla della coltura. Gli esperimenti sono

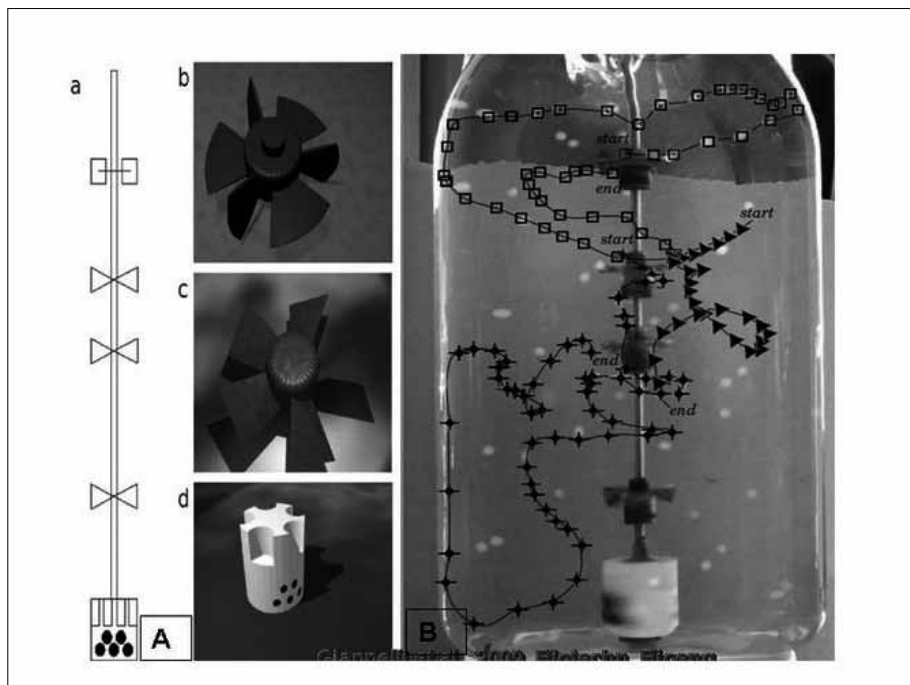


Fig. 3 A. Schema della girante utilizzata per il rimescolamento delle colture a) vista laterale, b, d. turbine rushton, c. turbina a pale inclinate. B. Esempio di traiettorie percorse da particelle sottoposte a mescolamento dalla turbina calcolate usando tecniche di analisi d'immagine. (from Giannelli et al., (2009) with permission)

stati compiuti paragonando due sistemi di agitazione della coltura. Uno ottenuto utilizzando il sistema classico dell'ancorina magnetica sul fondo della bottiglia, l'altro utilizzando una girante dotata di turbine appropriatamente disegnate in grado di sottoporre le cellule a un adeguato ciclo luce-buio in modo da migliorare l'efficienza di conversione della luce in idrogeno (fig. 3). Secondo i nostri calcoli idrodinamici, le cellule sono sottoposte a cicli luce-buio sufficientemente corti (circa 50 ms) in modo da utilizzare almeno parzialmente l'effetto flash (Giannelli et al., 2009). Entrambi i reattori, volume 1.1 litri, sono stati connessi a un sistema completamente computerizzato per il controllo dei parametri colturali e la rilevazione *on-line* dell'idrogeno prodotto (fig. 4). I risultati di questi esperimenti sono mostrati in tabella 2.

Risulta evidente che la migliore combinazione fra intensità di luce incidente e contenuto in clorofilla della coltura è risultata  $140 \pm 140 \mu\text{mol fotoni m}^{-2} \text{s}^{-1}$  irradiati su entrambe le facce del reattore, in combinazione con  $24 \text{ mg l}^{-1}$  di clorofilla. In base alle misure di assorbanza della coltura, con concentrazioni di



Fig. 4 Apparato utilizzato nello studio di produzione di idrogeno con microalghe. Si possono osservare: fotobioreattore; bottiglia intermedia per la conversione gas ( $H_2$ ) liquido; bottiglia per l'accumulo del liquido (acqua); sonde il monitoraggio e memorizzazione dei parametri colturali e interfaccia; bilancia elettronica per la misura dell'equivalente idrogeno prodotto

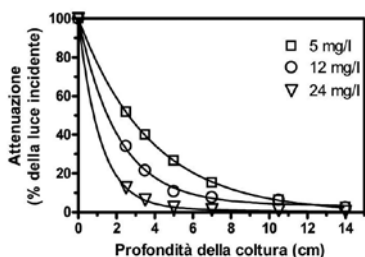


Fig. 5 Misure di attenuazione della luce effettuate in colture di «*Chlamydomonas reinhardtii*» (ceppo CC124) con differenti concentrazioni di clorofilla

clorofilla di  $24 \text{ mg l}^{-1}$ , il 90% della luce incidente è assorbita entro 2,5 cm dello spessore del reattore (5 cm) (fig. 5). Questa condizione ottimale ha permesso di innalzare di oltre il 50% la resa in idrogeno (Giannelli et al., 2009).

Dai risultati riassunti in tabella 3, risulta evidente che la più alta efficienza è ottenuta con colture con più elevata concentrazione di clorofilla oppure

CONDIZIONI CULTURALI		SISTEMA DI AGITAZIONE DELLA CULTURA	PRODUTTIVITÀ TOTALE (REATTORE I LITRO )	PRODUTTIVITÀ ORARIA (ml h <sub>2</sub> l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )		PRODUTTIVITÀ ORARIA (ml h <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> chl h <sup>-1</sup> )	
PFD (μmol fotoni m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	CHL (mg l <sup>-1</sup> )			MEDIA	MASSIMA	MEDIA	MASSIMA
70 + 70	12	ancorina	99.7 ± 11	0.99 ± 0.11	2.23 ± 0.32	82.5 ± 9.2	185.8 ± 27
	12	girante	87.2 ± 8	1.39 ± 0.04	2.44 ± 0.23	115.8 ±3.3	203.3 ± 19
70 +70	24	ancorina	82.1 ± 26	0.98 ± 0.34	1.90 ± 0.07	40.8 ± 14.2	79.2 ± 3
	24	girante	132.9 ± 18	2.05 ± 0.28	2.87 ± 0.51	85.4 ± 11.7	119.6 ± 21
140 + 140	12	ancorina	48.8 ± 29	0.78 ± 0.39	1.61 ± 0.12	65.0 ± 32.5	134 ± 10
	12	girante	95.0 ± 26	1.35 ±0.38	2.38 ± 0.18	112.5 ± 32	198.3 ± 15
140 + 140	24	ancorina	118.9 ± 2	2.49 ± 0.04	3.72 ± 0.30	103.8 ± 1.7	155 ± 16
	24	girante	167.6 ± 17	4.02 ± 0.21	5.66 ± 0.05	167.5 ± 8.5	236 ± 2.1

Tab. 2 Riassunto delle produttività di idrogeno osservate in differenti combinazioni fra intensità luminosa incidente e concentrazione di clorofilla della coltura. I dati rappresentano la media di 4-10 indipendenti esperimenti ( ±SD)

CONDIZIONI CULTURALI		VALORI MEDI DI EFFICIENZA (%)		VALORI MASSIMI DI EFFICIENZA (%)	
PFD (μmol fotoni m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	CONTENUTO IN CLOROFILLA (mg l <sup>-1</sup> )	SISTEMA DI AGITAZIONE		SISTEMA DI AGITAZIONE	
		ANCORINA	TURBINA	ANCORINA	TURBINA
70 + 70	12	0.468	0.547	1.26	1.42
70 + 70	24	0.477	0.965	1.10	1.67
140 + 140	12	0.150	0.265	0.46	0.69
140 + 140	24	0.563	0.805	1.08	1.64

Tab. 3 Efficienza di conversione dell'energia luminosa in idrogeno misurata in colture di «Chlamydomonas reinhardtii» ceppo CC124 in differenti condizioni di luce e contenuto in clorofilla

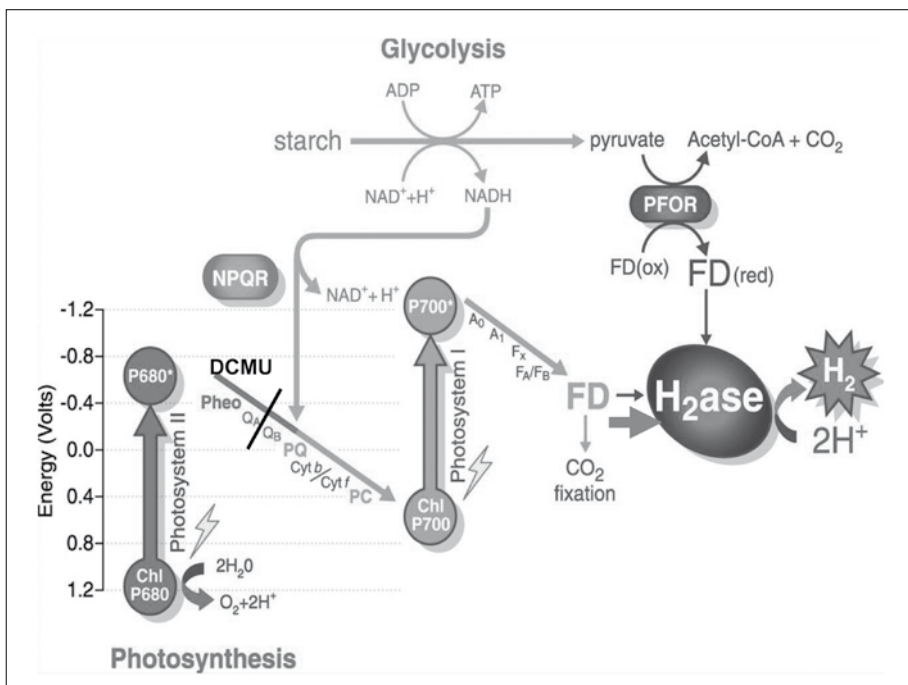


Fig. 6 Possibili vie metaboliche utilizzate dalla microalga «*Chlamydomonas reinhardtii*» per la produzione di idrogeno. La produzione di idrogeno attraverso la fotosintesi diretta può essere bloccata dall'aggiunta dell'erbicida DCMU che blocca il trasporto elettronico fra in semichinone  $Q_A$  al  $Q_B$

esponendo le colture a bassa illuminazione, in entrambi i casi le colture sono nella fase fotolimitata di attività fotosintetica. Comunque, il raggiungimento di una elevata efficienza fotosintetica per sé non è una condizione sufficiente a realizzare elevate produzioni di idrogeno. Per questo motivo sono state sperimentate illuminazioni superiori a quelle necessarie per saturare la fotosintesi in combinazione con elevate concentrazioni. È importante osservare che il mantenimento di una elevata efficienza passando da  $70+70 \mu\text{mol fotoni m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (0.965 %) a  $140+140 \mu\text{mol fotoni m}^{-2} \text{s}^{-1}$  (0.805 %), è ottenuto con colture agitate con il sistema a turbina in grado di realizzare appropriati cicli luce-buio nello spessore della coltura. I risultati hanno anche messo in evidenza che con il ceppo CC124 è possibile realizzare livelli di efficienza fotosintetica pari a circa 1,64 % (Giannelli et al., 2009).

Deve essere inoltre fatto osservare che i valori riportati sono stati ottenuti con colture sottoposte a privazione di zolfo, secondo il metodo Melis et al. (2000), con attività residua del fotosistema II ridotta a circa il 10% del valore

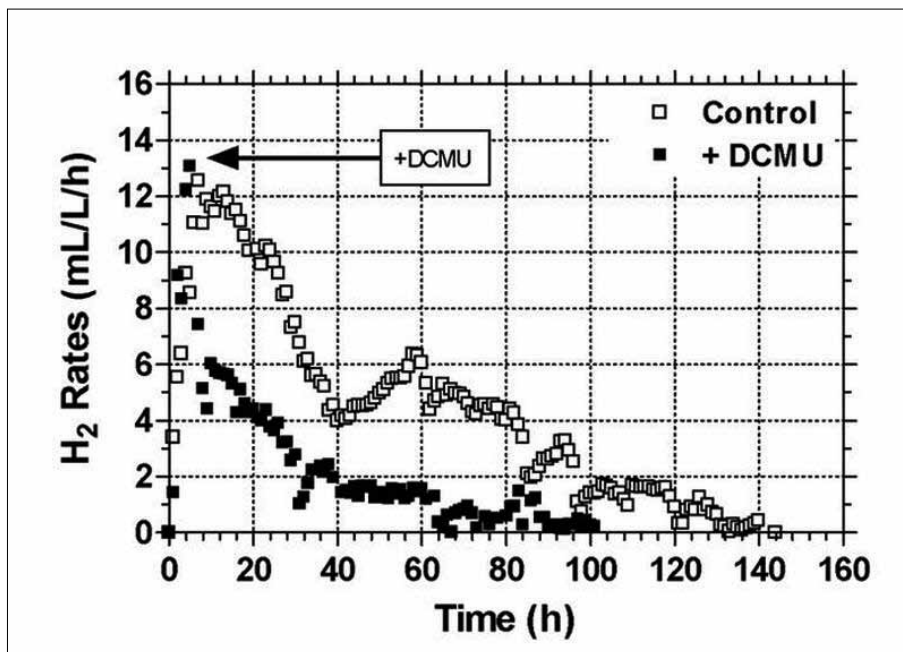


Fig. 7 Effetto dell'aggiunta di DCMU sui tassi di produzione di idrogeno in L159I-N230Y.  $T_0$  = inizio produzione di idrogeno. L'area sottostante il tracciato contrassegnato con i quadrati pieni ( $\blacksquare$ ) indica il contributo della fotofermentazione nella produzione d'idrogeno, mentre l'area compresa fra il tracciato rappresentato da quadrati vuoti e pieni indica il contributo del fotosistema II

potenziale. Come è noto, la privazione di zolfo e la conseguente riduzione di attività del fotosistema II, in mancanza di una idrogenasi resistente all'ossigeno, rappresenta per ora l'unica via praticabile per produrre idrogeno in modo apprezzabile.

### 2.1 Fotosintesi diretta e indiretta: il contributo diretto del PSII

La produzione di idrogeno in *Chlamydomonas reinhardtii* si realizza sia attraverso il contributo diretto del fotosistema II (attraverso la scissione dell'acqua) che indiretto attraverso il metabolismo dei carboidrati accumulati durante la fase aerobica di privazione di zolfo (fig. 6). Anche la degradazione delle proteine contribuisce a generare potere riducente successivamente utilizzato per la produzione di idrogeno, ma il loro contributo è nettamente inferiore rispetto a quello dei carboidrati. È di notevole importanza sia dal



punto di vista scientifico che applicativo valutare il contributo delle due vie. Il diverso contributo diretto del PSII alla produzione di idrogeno è stato valutato nel ceppo L159I-N230Y, il più produttivo presente nella nostra collezione di ceppi di *Chlamydomonas reinhardtii*. Questo ceppo è in grado di accumulare notevoli quantità di carboidrati durante la fase aerobica di privazione di zolfo che precede la produzione d'idrogeno. L'esperimento è stato messo a punto aggiungendo DCMU (concentrazione finale  $10^{-5}$  M) al momento del raggiungimento dei tassi massimi. Il DCMU è un inibitore specifico della fotosintesi che blocca il passaggio degli elettroni a monte del plastochinone, riducendo la produzione di idrogeno alla sola via fermentativa. Non appena il DCMU è stato addizionato alla coltura, la fluorescenza ( $F_v/F_m$ ) è crollata a zero nel giro di pochi secondi (dati non mostrati). L'addizione di DCMU ha causato un repentino abbassamento del tasso di produzione di  $H_2$  di oltre il 50% (da 13 a 6 ml  $H_2$  l $^{-1}$  h $^{-1}$ ) riducendo la produzione totale del 60% (da 622 a 244 ml  $H_2$  l $^{-1}$ ) (fig. 7). I risultati ottenuti hanno dimostrato come il PSII rivesta un ruolo chiave per l'ottenimento di elevati tassi di produzione e quindi più alte produttività totali. Il contributo del PSII alla produzione totale di idrogeno trovato da noi, è risultato del 50%, valore significativamente inferiore a quello riportato da Ghirardi et al. (2000) utilizzando il ceppo CC124 (80%). È evidente che il contributo del PSII può variare da ceppo a ceppo in funzione della capacità di accumulo di carboidrati.

## 2.2 Produzione di idrogeno da biomasse di *Chlamydomonas reinhardtii* cresciute su acque di vegetazione pretrattate

La possibilità di produrre idrogeno con *Chlamydomonas reinhardtii* attraverso il metabolismo dei carboidrati rappresenta una interessante prospettiva in quanto questo organismo in condizioni di carenze nutrizionali (in particolare azoto) indirizza l'attività fotosintetica principalmente verso la sintesi di carboidrati. L'accumulo di carboidrati incrementa ulteriormente se alla carenza di nutrienti è accoppiata la presenza di un eccesso di sostanze organiche a basso peso molecolare, quali acetato, malato, e zuccheri semplici.

Una prospettiva per la crescita di colture microalgali è rappresentata dall'utilizzo di acque reflue di varia provenienza (reflui oleari, industriali, civili) che risultano ricche di substrati organici, quali zuccheri, acidi volatili, polialcol e grassi. Sono infatti noti studi sulla crescita delle microalghe *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* e *Chlorella* su acque reflue, per la rimozione di nutrienti presenti

COMPOSIZIONE		TAP	TAP-OMW
Carboidrati	% su peso secco	18.8 ± 1.9	32.6 ± 1.3
Proteine		68.44 ± 2.32	53.87 ± 1.25
Chl/DW ratio	%	3.9 ± 0.04	3.5 ± 0.02
Composizione elementare			
C	%	53.55 ± 0.03	52.22 ± 1.08
N		10.95 ± 0.37	8.62 ± 0.20
H		7.11 ± 0.20	7.08 ± 0.01
S		3.37 ± 0.38	4.34 ± 0.60
O		25.01 ± 0.76	27.74 ± 0.68
C/N ratio		4.81 ± 0.03	6.06 ± 0.02
Grado di riduzione		43.4 ± 1.53	43.0 ± 0.97

Tab. 4 *Caratterizzazione biochimica di cellule di «Chlamydomonas reinhardtii» cresciute su mezzo standard (TAP) e acque reflue olearie diluite al 50 % con TAP (TAP-OMW), in fase esponenziale di crescita. Ogni valore rappresenta la media di tre diversi esperimenti (± SD)*

in eccesso, quali azoto e fosforo, e per la produzione di biomassa a elevato valore aggiunto (Aziz et al., 1992; Kong et al., 2010; Hodaifa et al., 2008; Pinto et al., 2008).

In particolare è risultato interessante utilizzare per la crescita di *C. reinhardtii* acque di vegetazione olearie trattate (OMW). Questi reflui, essendo ricchi di composti organici, tra i quali glucosio, fruttosio, e acidi organici (acido acetico, lattico, malico, succinico, citrico), e con una scarsa quantità di azoto totale, sono caratterizzati da un elevato rapporto carbonio-azoto (C/N). Le acque di vegetazione pre-trattate sono state utilizzate per la crescita del ceppo CC124 di *C. reinhardtii*, allo scopo di ottenere della biomassa da utilizzare per la produzione di idrogeno. Le colture sono state cresciute su un mezzo di coltura ottenuto diluendo al 50% il mezzo standard usato per la crescita di *C. reinhardtii* (TAP) con acqua di vegetazione olearia trattata, precedentemente diluita con acqua distillata, per ottenere un COD di circa 5000, mantenendo un elevato rapporto C/N di 268. La composizione del mezzo così ottenuto ha influenzato il metabolismo cellulare, che durante la crescita è stato diretto verso la produzione di carboidrati. La biomassa cresciuta utilizzando TAP diluito con OMW è risultata particolarmente arricchita in carboidrati di circa il 30 % in più, rispetto alle colture cresciute in mezzo TAP (32,6% e 18,8% di carboidrati su peso secco, rispettivamente) (tab. 4). Queste cellule, poste in condizioni di privazione di zolfo, hanno mostrato una miglior resa in termini sia di tassi di produzione che di volume totale di biogas (150 ml H<sub>2</sub> in TAP(50%)-OMW(50%) e 100 ml (100% TAP)) (fig. 8). Il maggior contenuto in

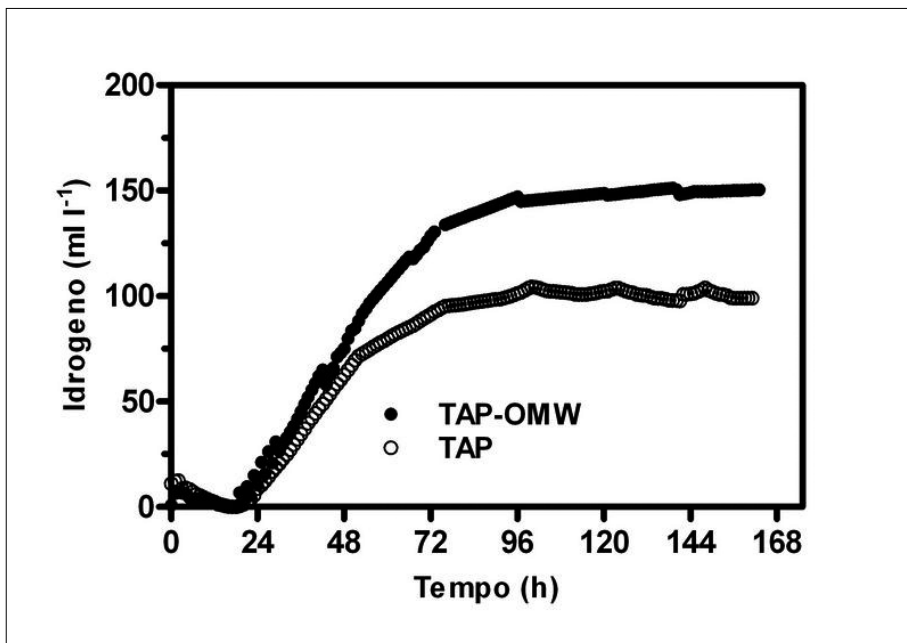


Fig. 8 Andamento della produzione di idrogeno nel ceppo di «*Chlamydomonas reinhardtii*» CC124 con cellule cresciute in mezzo composto da acque di vegetazione olearie diluite al 50% con mezzo standard (TAP-OMW) e nelle colture di controllo (TAP)

carboidrati in queste colture, costituendo il substrato della respirazione, ha contribuito alla minor durata della fase aerobica, con una anticipata induzione della fase di produzione di idrogeno, rispetto alla coltura di controllo. Inoltre, la fase produttiva è stata più lunga, sempre per il maggior contributo dei carboidrati che hanno mantenuto l'anaerobiosi, e hanno fornito potere riducente per la produzione di idrogeno (biofotolisi indiretta).

Alla fine del processo produttivo, il consumo totale di carboidrati è risultato maggiore nelle colture precedentemente cresciute su TAP diluito con OMW, evidenziando che la maggior produzione di idrogeno in queste colture è stata sostenuta dal contributo dei carboidrati.

### 3. SPERIMENTAZIONE ALL'APERTO IN FOTOBIOREATTORI

Una parte importante dell'attività di ricerca condotta dall'ISE-FI ha riguardato lo scale-up della produzione di idrogeno da prototipi di fotobioreattori laboratorio del volume di 1 litro fino a volumi di 50-100 litri. La sperimen-



Fig. 9 Colture di «*Chlamydomonas reinhardtii*» durante la crescita in condizioni di laboratorio

tazione è stata in un primo tempo effettuata in fotobioreattori convenzionali opportunamente riadattati per la produzione di idrogeno e successivamente utilizzando fotobioreattori appositamente disegnati con caratteristiche costruttive completamente nuove.

### 3.1 Crescita delle colture per l'inoculo del reattore

L'inoculo per il fotobioreattore all'esterno è stato inizialmente cresciuto in laboratorio. La prima fase di crescita è stata effettuata come di consueto in colonne di vetro con volume di 400 ml. Le colture sono state cresciute in mezzo TAP completo, esposte a una irradiazione costante di  $70 \mu\text{mol fotoni m}^{-2} \text{s}^{-1}$  per lato (lampade OSRAM, Dulux L), alla temperatura di  $28^\circ\text{C}$ . L'agitazione delle colture è stata realizzata mediante insufflazione di una miscela di aria/ $\text{CO}_2$  (98,5/1,5; v/v). In seguito, la coltura è stata scalata in bottiglioni di vetro Pyrex dal volume di 5 e 10 litri. In questo caso, la luce è stata incrementata a circa  $600 \mu\text{mol fotoni m}^{-2} \text{s}^{-1}$  per lato e la  $\text{CO}_2$  è stata aumentata al 3%. Queste ultime fasi di crescita sono state necessarie per incrementare la biomassa al fine di ottenere un volume di coltura sufficiente per l'inoculo del reattore all'esterno. Tutti i passaggi sono stati compiuti salvaguardando la sterilità della coltura. Alcune immagini descrittive di questa fase di crescita sono riportate in figura 9.



Fig. 10 *Fotobioreattore tubolare utilizzato per la crescita e produzione d'idrogeno all'esterno con colture di «Chlamydomonas» reinhardtii*

### *3.2 Esperimenti di produzione d'idrogeno in fotobioreattore tubolare da 50 litri*

Il PBR tubolare, è costituito da una serie di 10 tubi paralleli in Pyrex, della lunghezza di 2 metri ciascuno (diametro interno 4,85 cm), connessi da delle curve in PVC a formare un circuito lungo complessivamente 23 metri. Il fotobioreattore è posto orizzontalmente dentro una vasca (300 litri) in acciaio (misure 120-240-20 cm) piena d'acqua per la termostatazione della coltura. La circolazione della coltura è realizzata con una pompa centrifuga a palette a basso numero di giri appositamente disegnata allo scopo di ridurre il più possibile il danneggiamento delle cellule. Una visione generale del fotobioreattore è riportato in figura 10.

Il monitoraggio e controllo dei parametri colturali durante gli esperimenti è stato effettuato utilizzando un software sviluppato da Chemitec (Scandicci, Firenze), precedentemente sperimentato con colture di laboratorio, grazie al quale parametri colturali pH, ossigeno disciolto, potenziale redox, temperatura e produzione di biogas sono stati registrati in continuo.

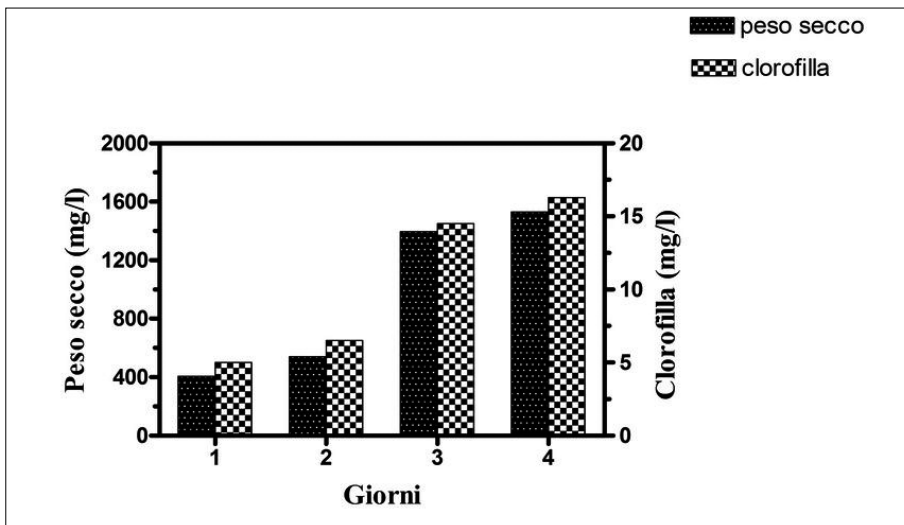


Fig. 11 Curva di crescita di una coltura di «*C. reinhardtii*» mutante L159I-N230Y secondo il peso secco e la clorofilla cresciuta all'aperto in fotobioreattore tubolare

### 3.2.1 Crescita del ceppo L159I-N230Y di *C. reinhardtii* all'aperto

La sperimentazione all'esterno è stata condotta utilizzando vari ceppi. Qui di seguito sono mostrati i risultati della sperimentazione con il ceppo L159I-N230Y, uno dei ceppi mutanti di *C. reinhardtii* più produttivi in esperimenti di laboratorio. Una curva di crescita all'esterno in biomassa e clorofilla del ceppo mutante di *C. reinhardtii* L159I-N230Y è mostrata in figura 11.

Dopo 4 giorni di crescita è stato raggiunto un peso di  $1,6 \text{ g l}^{-1}$ , nello stesso intervallo di tempo il contenuto in clorofilla (Chl) ha raggiunto è pari a circa  $16 \text{ mg l}^{-1}$ . Il contenuto percentuale di clorofilla rispetto al peso secco è stato circa l'1%. Questo valore è inferiore alle colture cresciute in laboratorio e dimostra che all'aperto le colture si acclimatano all'alta luce diminuendo il contenuto di clorofilla. Questo è un vantaggio in quanto la riduzione di clorofilla per unità di peso secco e per cellula permette una migliore penetrazione della luce nello spessore della coltura (Torzillo et al., 2009).

### 3.2.2 Esperimenti di produzione di idrogeno con il ceppo L159I-N230Y

I risultati di un esperimento di produzione di idrogeno nel fotoibioreattore di 50 litri sono mostrati in figura 12. Durante la notte le colture sono state

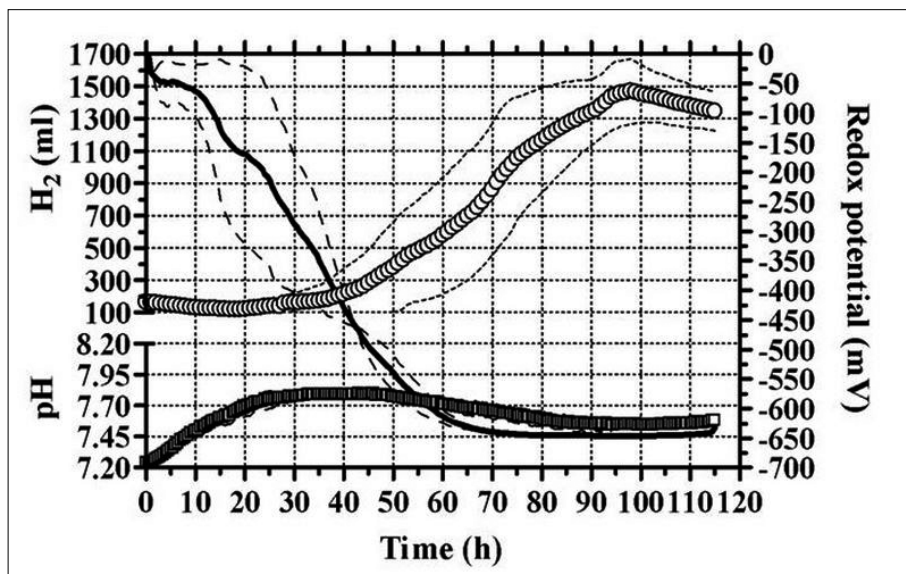


Fig. 12 Cambiamenti culturali caratteristici in una coltura di «*C. reinhardtii*» del mutante L159I-N230Y durante la produzione di idrogeno (coltura a  $6 \text{ mg l}^{-1}$  di chl). Durante la notte la coltura è stata irradiata con  $200 \mu\text{mol foton m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Quadrato vuoto, pH; cerchio vuoto, idrogeno; linea continua, potenziale redox. La linea tratteggiata indica la deviazione standard

illuminate con luce artificiale allo scopo di non interrompere la produzione d'idrogeno.

La produzione di idrogeno è iniziata alla 40esima ora dall'inoculo e ha raggiunto 1500 ml, pari a  $0,5 \text{ ml l}^{-1}$  coltura  $\text{h}^{-1}$ . La produttività della coltura all'esterno è risultata pari a circa il 30% di quella realizzabile in laboratorio con la stessa coltura. Vari fattori giustificano le minori prestazioni delle colture all'esterno. Rispetto alle colture di laboratorio le colture sono illuminate in modo variabile, con valori di intensità luminosa che oscillano da valori in eccesso alla saturazione della fotosintesi nel mezzo del giorno, fino a diventare foto limitante la mattina e nel pomeriggio. L'illuminazione della coltura in fotobioreattori all'aperto è meno omogenea interessando solo una faccia del reattore. Al contrario in piccoli dispositivi di laboratorio le colture sono illuminate da entrambe le facce. Inoltre, in fotobioreattori tubolari (lunghi 23 metri) il tempo di miscelazione della coltura è relativamente lungo (1 ora), e ciò prolunga il tempo necessario per l'eliminazione dell'ossigeno e di conseguenza il tempo per il raggiungimento dell'anaerobiosi (Scoma et al., in press). Durante il processo il sistema di mescolamento della coltura generalmente effettuato con pompe può essere responsabile di danni alle cellule dovuti al loro continuo passaggio attraverso le valvole delle pompe.

## CONCLUSIONI

Gli studi sulla produzione fotobiologica d'idrogeno effettuati nel corso di 3 anni del progetto idrobio hanno permesso di raggiungere le seguenti conclusioni.

1) La selezione di ceppi di *Chlamydomonas reinhardtii* e in particolare di mutanti recanti sostituzioni aminoacidiche al livello della proteina D1 del fotosistema II si è rivelata particolarmente efficace per migliorare la produzione d'idrogeno. Sono stati selezionati alcuni mutanti capaci di produrre quantità d'idrogeno di un ordine di grandezza superiori al ceppo selvaggio.

2) La caratterizzazione fenotipica di questi mutanti ha messo in evidenza alcune peculiarità importanti per la produzione di idrogeno. Essi sono in genere caratterizzati da un contenuto in pigmenti più basso che permette di aumentare la penetrazione della luce, e da un più elevato contenuto di carboidrati il cui metabolismo contribuisce fino al 50% nella produzione d'idrogeno.

3) Gli esperimenti hanno messo in evidenza che certe acque di scarico, caratterizzate da un elevato rapporto carbonio –azoto (es. acque di vegetazione pretrattate), rappresentano substrati ideali per la produzione di biomasse ricche in carboidrati che successivamente vengono degradati per produrre idrogeno. Questi risultati aprono interessanti prospettive future.

3) La produzione di idrogeno all'esterno sotto luce artificiale è risultata pari a circa il 30% di quella realizzata in laboratorio. La disomogeneità dell'illuminazione delle colture sembra la ragione più importante che ne limita la produttività. Sotto questo aspetto la ricerca è appena all'inizio essendo le prove presentate in questa comunicazione le prime effettuate a livello mondiale.

4) La necessità di effettuare le prove di produzione di idrogeno con colture private di zolfo, per garantire l'anaerobiosi, condizione essenziale per il funzionamento dell'enzima idrogenasi, limita fortemente il processo produttivo specialmente all'esterno in cui i volumi di coltura da trattare per eliminare lo zolfo sono notevoli.

In conclusione, mentre il limite teorico di efficienza per la produzione fotosintetica d'idrogeno è fissato intorno al 10% della luce solare totale, i migliori ceppi a disposizione, in laboratorio, hanno raggiunto circa l'1.35%. Detta efficienza cala a meno dell'1% in condizioni di coltura all'esterno. La causa principale che determina la scarsa efficienza delle colture è la necessità di usare colture private di zolfo che abbassano l'efficienza del PSII a meno del 10% delle sue potenzialità.

Sono in corso prove presso il nostro istituto per ridurre il forte gap tuttora esistente fra produzione teorica ed effettiva progettando un nuovo disegno di fotobioreattore in grado di illuminare uniformemente le colture.



## RINGRAZIAMENTI

Le ricerche condotte presso l'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi del CNR sono state finanziate dal MIUR, Progetto FISR, Hydrobio, contratto numero 1756. Parziale supporto è stato ottenuto dall'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto Firenze Hydrolab, (progetto *motu proprio*).

## RIASSUNTO

La produzione di idrogeno mediante l'uso di microalghe può essere considerata una via sostenibile per la produzione di energia rinnovabile. La selezione di ceppi della microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, mutati a livello della proteina D1 del fotosistema II, ha permesso di innalzare la produzione d'idrogeno di un ordine di grandezza rispetto al ceppo selvaggio. Inoltre, sono stati effettuati esperimenti di produzione di biomasse di microalghe utilizzando come substrato di crescita le acque di vegetazione preventivamente trattate allo scopo di eliminare i polifenoli. I risultati hanno messo in evidenza un incremento del 50% della produzione di idrogeno. Le biomasse cresciute su acque di vegetazione pretrattate hanno mostrato un elevato contenuto in carboidrati che sono stati successivamente fermentati contribuendo in tal modo al significativo aumento di produttività. La produzione di idrogeno è stata anche studiata in fotobioreattori di relativamente elevato volume (50-100 litri). La produzione d'idrogeno è risultata pari a circa il 30% di quella realizzata in fotobioreattori a scala di laboratorio. L'obiettivo futuro è quello di ridurre il forte gap tuttora esistente fra produzione teorica ed effettiva progettando un nuovo disegno di fotobioreattore in grado di illuminare uniformemente le colture.

## ABSTRACT

The photobiological production of hydrogen is considered a renewable source of energy. The screening of strains of the microalga *C. reinhardtii* carrying mutations at the level of D1 protein of photosystem II has allowed to increase the hydrogen productivity by an order of magnitude with respect to the wild type. Other experiments have shown a 50% increase in the production of hydrogen, using cells grown on pretreated olive mill waste waters (OMWW). The OMWW are characterized by a high carbon to nitrogen ratio, which represents an optimal condition for the production of microalgal biomass rich in carbohydrates, which can be fermented to sustain the hydrogen production. Encouraging results of hydrogen production were also obtained in large scale reactors (50-100 litres). However, the production was approximately 30% of than achieved in laboratory photobioreactors. The non homogeneous illumination of the cultures seems to be one of the most important reasons limiting hydrogen output. The future goal is to reduce the gap still existing between theoretical and actual hydrogen production by planning a new design of photobioreactor which can evenly illuminate the cultures.

## BIBLIOGRAFIA

- AZIZ M.A. AND NG W.J. (1992): *Feasibility of wastewater treatment using the activated-algae process*, «Bioresource Technology», 40, pp. 205-208.
- FARALONI C., TORZILLO G. (2010): *Phenotypic characterization and hydrogen production in Chlamydomonas reinhardtii  $Q_B$  binding D1 protein mutants under sulfur starvation: changes in chlorophyll fluorescence and pigment composition*, «Journal of Phycology», 46 (4), pp. 788-799.
- GIANNELLI L., SCOMA A., TORZILLO G. (2009): *Interplay between light intensity, chlorophyll concentration and culture mixing on the hydrogen production in sulphur-deprived Chlamydomonas reinhardtii cultures grown in laboratory photobioreactors*, «Biotechnol. Bioeng.», 104, pp. 76-90.
- KONG Q., LI L., MARTINEZ B., CHEN P., RUAN R. (2010): *Culture of microalgae Chlamydomonas reinhardtii in wastewaters for biomass feedstock production*, «Appl Biochem Biotechnol», 160, pp. 9-18.
- HODAIFA G., MARTINEZ M.E., SÁNCHEZ S. (2008): *Use of industrial wastewater from olive-oil extraction for biomass production of Scenedesmus obliquus*, «Biores Biotechnol», 99, pp. 1111-1117.
- PINTO G., POLLIO A., PREVITERA L., STANZIONE M., TEMUSSI F. (2003): *Removal of low molecular weight phenols from olive oil mill wastewater using microalgae*, «Biotechnol Lett.», 25, pp. 1657-1659.
- TORZILLO G., SCOMA A., FARALONI C., ENA A., JOHANNINGMEIER U. (2009): *Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived Chlamydomonas reinhardtii D1 protein mutant*, «Int. J. Hydrogen Energy», 34, pp. 4529-4536.
- KOSOurov S., SEIBERT M. (2008): *Hydrogen photoproduction by nutrient-deprived Chlamydomonas reinhardtii cells immobilized within alginate films under aerobic and anaerobic conditions*, «Biotechnol. Bioeng.», 102, pp. 50-58.
- KRUSE O., RUPPRECHT J., BADER K.P., THOMAS-HALL S., SCHENK P.M., FINAZZI G., HANKAMER B. (2005): *Improved Photobiological  $H_2$  Production in Engineered Green Algal Cells*, «J. Biol. Chem.», 280 (40), pp. 34170-34177.
- MELIS A., ZHANG L., FORESTIER M., GHIRARDI M.L., SEIBERT M. (2000): *Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga Chlamydomonas reinhardtii*, «Plant Physiol.», 122, pp. 127-136.
- SCOMA A., GIANNELLI C., TORZILLO G. (2011): *Outdoor hydrogen production in a 50-L tubular photobioreactor by means of a sulfur-deprived culture of the microalga Chlamydomonas reinhardtii*, «J. Biotechnol.» (in press).

## Metodi innovativi per la sintesi di idrogeno basati su pressione e fotoattivazione

### I. INTRODUZIONE

La crescente richiesta di energia a livello mondiale pone grossi problemi in termini di disponibilità, approvvigionamento e sostenibilità ambientale delle fonti energetiche. Una delle principali sfide per la ricerca scientifica è infatti rappresentata dalla ricerca di fonti energetiche alternative agli idrocarburi fossili, rinnovabili e a basso impatto ambientale. L'idrogeno, in particolare, è considerato il vettore energetico del futuro per la sua reazione di ossidazione in presenza di ossigeno, dalla quale si ottengono energia e acqua, senza emissione di inquinanti o gas responsabili dell'effetto serra.

L'idrogeno può essere sintetizzato a partire da idrocarburi leggeri, carbone, biomasse e acqua. Attualmente la maggior parte dell'idrogeno prodotto è sintetizzato a partire da reforming di gas naturale. Oltre a essere economicamente dispendioso e a produrre gas nocivi, questo processo si basa sull'impiego di fonti non rinnovabili. Lo studio di metodi innovativi per la sintesi di idrogeno assume quindi un'importanza fondamentale sotto il profilo energetico e ambientale. In particolare la sintesi di idrogeno a partire dalla dissociazione dell'acqua rappresenterebbe una soluzione al problema sia in termini di approvvigionamento che in termini ambientali. La ricerca in questo campo è attualmente focalizzata sullo studio di metodi fotoelettrolitici, basati sull'impiego di catalizzatori in grado di rendere il processo di dissociazione dell'acqua accessibile mediante l'assorbimento di luce solare.

Negli studi presentati in questo lavoro si è deciso di adottare un approccio diverso al problema, studiando la possibilità di sfruttare le condizioni di

\* *LENS - European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy*

elevata densità, realizzabili ad alta pressione, per sintetizzare idrogeno a partire da miscele di sistemi molecolari semplici e acqua. Alcuni studi in cella a incudine di diamante (DAC) hanno infatti messo in evidenza la possibilità di sfruttare le condizioni di alta pressione per indurre reazioni chimiche estremamente efficienti in sistemi molecolari semplici. Nei sistemi molecolari la riduzione delle distanze intermolecolari in seguito all'applicazione di pressioni che arrivano fino alle centinaia di GPa, come quelle generate dalla DAC, offre la possibilità di esplorare regioni della superficie di potenziale intermolecolare dove le molecole si comportano in modo non convenzionale. Per pressioni sufficientemente alte il potenziale di interazione intermolecolare diventa infatti confrontabile con quello intramolecolare. In queste condizioni le molecole diventano instabili e il sistema evolve verso una ridistribuzione della densità elettronica caratterizzata dalla trasformazione chimica delle molecole iniziali verso i prodotti di reazione. Processi di questo tipo possono avvenire in modo reversibile al rilascio della pressione, come ad esempio nel caso dell'oligomerizzazione di  $O_2$  a  $O_8$  (Lundegaard et al., 2006), dell'amorfizzazione della  $CO_2$  (Santoro et al., 2006) per dare un solido esteso con struttura tipo silice e della polimerizzazione di  $N_2$  (Eremets et al., 2004). In altri casi la ricostruzione dei legami avviene in modo irreversibile, con formazione di prodotti di reazione recuperabili a condizioni ambiente, come ad esempio nelle polimerizzazioni, oligomerizzazioni o amorfizzazioni di idrocarburi contenenti legami insaturi (Schettino et al., 2005) o nella sintesi di materiali inorganici amorfi e cristallini (Hubert et al., 1998). Le modalità di ricostruzione dei legami chimici ad alta pressione seguono meccanismi diversi rispetto a condizioni ambiente. Ad alta pressione le molecole sono infatti soggette ai vincoli imposti dall'elevata densità. In fase cristallina questi vincoli definiscono barriere energetiche che individuano percorsi di reazione preferenziali, secondo il principio topochimico, in base al quale risultano favoriti meccanismi in cui il riarrangiamento tra le molecole di reagente e quelle di prodotto è minimo (Boldyreva et al., 1999, Cohen et al., 1964). Inoltre l'attivazione della reazione è regolata dai fononi reticolari della fase cristallina che sono responsabili per il raggiungimento istantaneo delle distanze intermolecolari efficaci (Ciabini et al., 2007).

L'importanza dello studio di questi processi è legata ad aspetti di carattere fondamentale, come l'avanzamento della conoscenza sul comportamento della materia in condizioni estreme di pressione e temperatura, ma anche a potenziali risvolti applicativi per quanto riguarda la messa a punto di nuovi metodi sintetici tra cui la sintesi di materiali innovativi di interesse energetico e tecnologico recuperabili a condizioni ambiente.

Sebbene la possibilità di sintetizzare materiali innovativi di interesse energetico e tecnologico renda questi processi estremamente interessanti, il raggiungimento di pressioni superiori a 1 GPa rappresenta attualmente un limite per le tecnologie industriali, che lavorano su grandi volumi e operano tipicamente al di sotto di tale limite. Tuttavia in alcuni casi il popolamento degli stati elettronici eccitati delle molecole è in grado di abbassare notevolmente la pressione di reazione e di attivare reazioni chimiche in modo estremamente efficiente, rendendo questi processi accessibili alle attuali tecnologie industriali. Ad esempio, impiegando lunghezze d'onda nel visibile e nel vicino UV, è possibile indurre la polimerizzazione selettiva e quantitativa di butadiene (Citroni et al., 2002) ed etilene (Ceppatelli et al., 2004), rispettivamente a trans-polibutadiene e polietilene altamente cristallino a elevata densità, a temperatura ambiente e per pressioni inferiori al GPa, in totale assenza di solventi, catalizzatori e iniziatori radicalici. Il polietilene così ottenuto, in particolare, è un materiale di elevato interesse tecnologico in vista di un suo potenziale impiego nelle protesi mediche da impianto. L'efficienza di questi processi è legata ai cambiamenti conformazionali della molecola nello stato eccitato e alla riduzione delle barriere rotazionali per riarrangiamenti interni, che sono in grado di ridurre le distanze intermolecolari e favorire la propagazione della reazione.

In questo studio abbiamo pensato di sfruttare gli effetti combinati di pressione e fotoeccitazione per studiare sistemi di interesse energetico. In particolare è stata esplorata la possibilità di sintetizzare idrogeno molecolare a partire da sistemi costituiti da acqua e altre molecole semplici, che diano luogo a fasi fluide o a clatrati idrati. Questi ultimi sono solidi cristallini costituiti da acqua e altre molecole di piccole dimensioni, chiamate molecole ospite. In questi solidi le molecole d'acqua danno luogo, attraverso legami a idrogeno, a una struttura tridimensionale caratterizzata dalla presenza di cavità di varie dimensioni in cui trovano posto le molecole ospite, creando così condizioni ottimali per quanto riguarda la miscibilità dei reagenti. I clatrati idrati sono sistemi molto diffusi nell'universo, sia in ambienti terrestri, come il permafrost polare o le profondità oceaniche, che in ambienti spaziali, come corpi celesti, comete o altro materiale interstellare. Esistono stime in base alle quali la quantità di carbonio presente sulla Terra sotto forma di clatrati idrati di gas naturale sarebbe due volte superiore alla quantità di carbonio immagazzinata nei giacimenti fossili. Lo studio di questi sistemi riguarda molteplici aspetti: interessi energetici ed economici legati allo sfruttamento di tali depositi, studi scientifici sull'evoluzione chimica dell'universo, possibili applicazioni tecnologiche (trasporto, immagazzinamento e sequestro di gas nocivi), soluzione di

problematiche di carattere industriale (ostruzione delle linee estrattive) e implicazioni di carattere ambientale (impatto sul riscaldamento globale dovuto alla decomposizione dei clatrati idrati di gas naturale).

L'attività di ricerca si è focalizzata sulla possibilità di indurre reattività in questi sistemi sfruttando il carattere dissociativo degli stati elettronici dell'acqua in condizioni di elevata densità, dove le distanze intermolecolari sono ridotte e la probabilità che le specie eccitate siano coinvolte in un evento reattivo diventa statisticamente significativa rispetto a quella della loro ricombinazione. In questo modo l'acqua, una molecola ricca di idrogeno, abbondante, economica e a bassissimo impatto ambientale, agisce sia da reagente che da attivatore fotochimico della reazione. Il meccanismo di reazione procede attraverso la generazione di radicali  $\dot{\text{O}}\text{H}$  estremamente reattivi in grado di attivare reazioni chimiche anche in molecole estremamente stabili.

Sono stati scelti sistemi  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ , in modo da studiare la reattività fotoindotta ad alta pressione sia su molecole già intrinsecamente reattive, come il CO, che su molecole estremamente stabili, come  $\text{N}_2$ . Inoltre è stata studiata la reattività in clatrati idrati di idrocarburi semplici, che rappresentano sistemi modello in chimica organica e sono relativamente ricchi di idrogeno. Acetilene, etilene e etano sono infatti i sistemi più semplici contenenti rispettivamente un triplo, un doppio e un singolo legame tra atomi di carbonio, mentre il propilene è la molecola organica più semplice contenente un legame singolo e uno doppio.

La reattività di questi sistemi è stata studiata per mezzo di tecniche di spettroscopia vibrazionale FTIR e Raman, che consentono un monitoraggio diretto sulla modalità di ricostruzione dei legami chimici.

## 2. STRUMENTAZIONE

Gli studi sono stati condotti usando celle a incudine di diamante di tipo pneumatico equipaggiate con diamanti IIa con diametro di 400-600  $\mu\text{m}$ , selezionati per emissioni di fluorescenza ultra-basse. Il campione è stato confinato lateralmente mediante guarnizioni metalliche di acciaio o renio. Le dimensioni della zona campione nei vari esperimenti sono tipicamente quelle di un cilindro del diametro di 150-300  $\mu\text{m}$  e altezza 50  $\mu\text{m}$ . La pressione è stata misurata con il metodo della fluorescenza del rubino (Syassen, 2008). I campioni sono stati caricati nella DAC per mezzo di strumentazione appositamente progettata e sviluppata, che consente la condensazione separata dell'acqua e dei gas sulle facce piccole dei diamanti, con la cella montata

all'interno di un criostato a ciclo chiuso. La deposizione viene eseguita per mezzo di un capillare inserito tra i diamanti della cella, distanziati di ~2 mm. Il capillare è collegato a una linea di deposizione esterna che viene tenuta sotto vuoto per alcune ore prima del caricamento. L'acqua è stata condensata a 120 K, usando He come gas di trasporto. Gli altri componenti della miscela sono stati depositati a temperature inferiori alla loro temperatura di solidificazione. L'intero processo può essere seguito attraverso un microscopio, in modo da avere una stima qualitativa della quantità di prodotti depositati. Una volta caricato il campione, la cella viene chiusa meccanicamente e viene applicata pressione ai diamanti facendo entrare He nella membrana. Il campione viene riportato a temperatura ambiente avendo cura di non fare aumentare la pressione nella membrana.

Gli spettri FTIR sono stati registrati usando uno spettrometro Bruker IFS-120 HR modificato per eseguire misure su campioni in cella a incudine di diamante (Bini et al., 1997). Gli spettri Raman sono stati registrati in configurazione di back scattering, usando le lunghezze d'onda a 647.1 nm e 752.5 nm di una sorgente laser a ioni Kr, con potenze tra 40-250 mW. La radiazione raccolta è stata dispersa usando un reticolo con 900 solchi per millimetro montato sull'ultimo stadio di un monocromatore triplo e rivelata attraverso un CCD raffreddato ad azoto liquido, con una risoluzione di 0.7 cm<sup>-1</sup>. La reattività fotochimica è stata indotta usando l'emissione multiriga centrata a 350 nm di un laser a ioni Ar.

### 3. PROPRIETÀ FOTOCHIMICHE E FOTOFISCHE DELL'ACQUA

I primi stati elettronici eccitati dell'acqua A (<sup>1</sup>B<sub>1</sub>), B (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>), C (<sup>1</sup>B<sub>1</sub>), D (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) si trovano a 7.447 eV (166.5 nm), 9.672 eV (128.2 nm), 10.011 eV (123.8 nm) e 10.163 eV (122 nm) rispetto allo stato elettronico fondamentale X (<sub>1</sub>A<sup>1</sup>) (Williams et al., 1976 e Mota et al., 2005). Al primo di questi stati corrisponde un assorbimento molto largo che inizia a 7.069 eV (175.4 nm). È riportato in letteratura che l'eccitazione di molecole d'acqua con energie superiori a 6.5 eV (191 nm), mediante processi di assorbimento a uno o due fotoni, dà luogo alla formazione di specie transienti identificate come OH, H, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ed e<sup>-</sup><sub>hyd</sub> (elettrone idrato). L'elettrone idrato in particolare è molto studiato poiché ha uno spettro di assorbimento caratteristico che si estende nel visibile e nell'infrarosso (1-3.5 eV) (Thomsen et al., 1999). I meccanismi di fotodissociazione dipendono dall'energia dell'eccitazione, dallo stato elettronico interessato dalla transizione, dalla forma e posizione delle superfici di

potenziale degli stati elettronici e dalla presenza di intersezioni coniche tra questi ultimi. I modelli proposti per spiegare i meccanismi di fotodissociazione dell'acqua sono due (Reuther et al., 1996). Il primo prevede la formazione di un radicale  $\dot{\text{O}}\text{H}$  e di un atomo di idrogeno eccitato, che reagisce con una molecola d'acqua per generare uno ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{e}^-_{\text{hyd}}$ . Il secondo prevede il trasferimento di uno ione  $\text{H}^+$  da una molecola d'acqua fotoeccitata a un'altra molecola d'acqua, con formazione di una specie  $\text{H}_3\text{O}^+$  e di uno ione  $\text{OH}^-$  in uno stato elettronico eccitato. Nell'acqua pura i tempi di vita di queste specie transienti, la cui formazione risulta completa dopo 500-600 fs, possono arrivare fino ai  $\mu\text{s}$ , anche se risultano notevolmente ridotti in presenza di alte concentrazioni di soluto. Nei nostri esperimenti è stata impiegata l'emissione multiriga di un laser a ioni Ar centrata a 350 nm (3.54 eV) per accedere al primo stato eccitato attraverso un meccanismo di assorbimento a due fotoni secondo la transizione  $\text{A} (^1\text{B}_1) \leftarrow \text{X} (^1\text{A}^1)$ .

#### 4. RISULTATI

##### 4.1 $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$

A temperatura ambiente per pressioni superiori a 0.15 GPa acqua e azoto danno luogo alla formazione di un clatrato idrato con struttura SII (NH-I). La formazione del clatrato idrato può essere osservata direttamente al microscopio attraverso la comparsa di una fase cristallina, in condizioni termodinamiche dove entrambi i componenti dovrebbero essere liquidi (Ceppatelli et al., 2009b, 2011). In queste condizioni il campione ha un aspetto eterogeneo e appare formato da una fase fluida trasparente e da una fase solida cristallina (fig. 1). Gli spettri Raman registrati nella fase cristallina rivelano la presenza di un doppietto nella regione dello stretching dell'azoto, dovuto all'occupazione delle due cavità del clatrato da parte delle molecole di azoto, mentre la fase fluida trasparente è costituita essenzialmente dall'azoto fluido in eccesso.

Irraggiando il campione per 1 h con una potenza di 500 mW per pressioni comprese tra 0.6 e 0.9 GPa, gli spettri IR e Raman non mostrano alcun segno di reattività. Rilasciando la pressione fino a 0.1 GPa si osserva la decomposizione del clatrato con la formazione di due fasi fluide, una ricca in azoto e l'altra ricca in acqua. Irraggiando il campione in queste condizioni (500 mW, 3 h) si osserva formazione di bolle all'interno del campione. Gli spettri Raman rivelano la comparsa delle caratteristiche bande rotazionali dell'idrogeno e di altri segnali attribuibili alla presenza di specie chimiche contenenti legami di



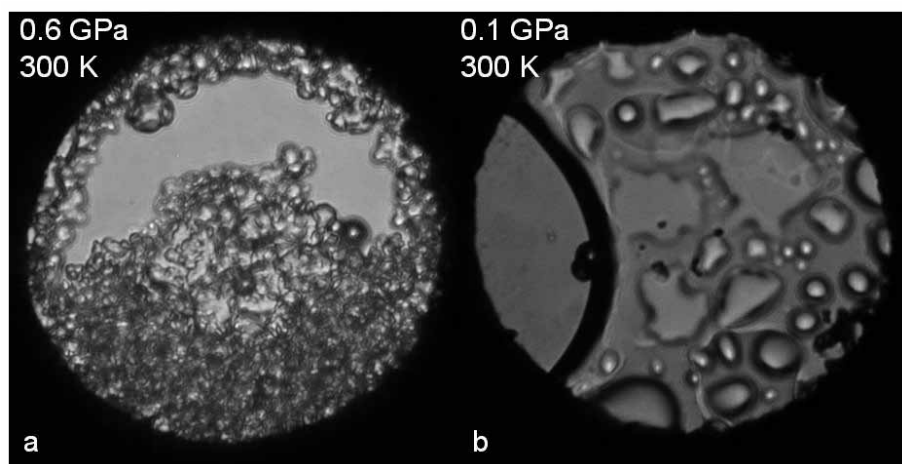


Fig. 1 Fotografie al microscopio di un campione costituito  $N_2/H_2O$  a 0.6 GPa (a) prima dell'irraggiamento, in cui si osserva la presenza dei cristalli del clatrato idrato di  $N_2$ , e a 0.1 GPa (b) dopo la reazione fotoindotta, in cui si osserva la decomposizione del clatrato e la formazione di bolle contenenti i prodotti di reazione

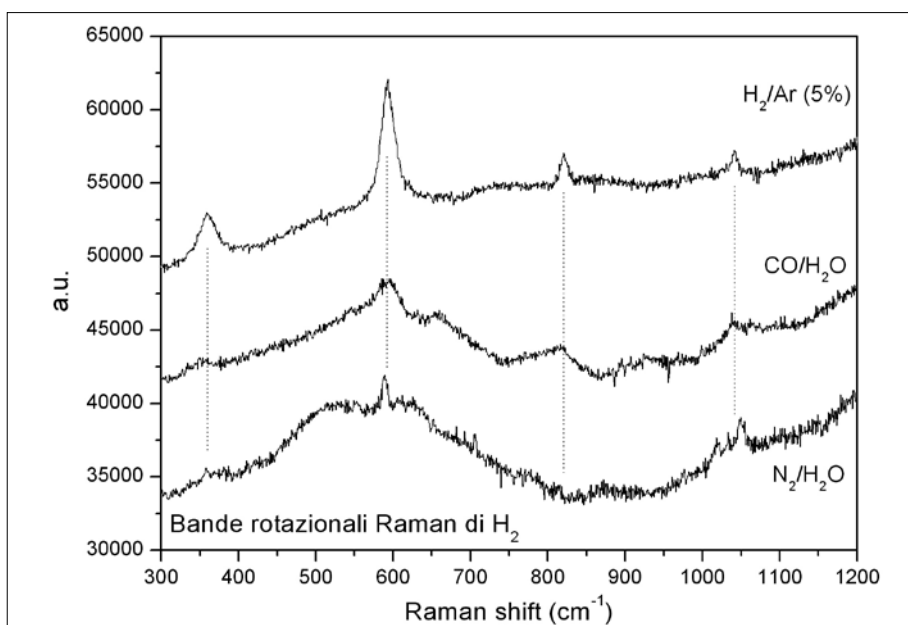


Fig. 2 Spettro Raman da cui si osserva la formazione di  $H_2$  in un campione di  $N_2/H_2O$  (traccia inferiore) e  $CO/H_2O$  (traccia intermedia). La traccia superiore rappresenta un campione di riferimento costituito da  $H_2$  in Ar (5% in moli)

tipo  $\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}-\text{O}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  che indicano la rottura incompleta del triplo legame della molecola di azoto (fig. 2).

Anche il campione di  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  appare costituito da una fase fluida trasparente e da una fase cristallina (Ceppatelli et al., 2009b, 2011). Gli spettri Raman misurati nelle due zone rivelano che la zona fluida, dove è presente una sola banda nella regione dello stretching del CO, è composta essenzialmente da CO, mentre quella cristallina, dove sono presenti due bande, è costituita dal clatrato di CO. In questo caso l'irraggiamento del campione a temperatura ambiente e a pressioni comprese tra 0.4 e 0.6 GPa è in grado di indurre reattività chimica nel clatrato. Nonostante il CO puro mostri reattività fotoindotta in fase fluida, la presenza dell'acqua favorisce notevolmente la trasformazione chimica, aumentando la quantità dei prodotti di reazione (Ceppatelli et al., 2009b). Al microscopio il campione appare costituito da un materiale solido di colore rosso scuro e da bolle di varie dimensioni. Gli spettri Raman all'interno delle bolle indicano la formazione di idrogeno molecolare (fig. 2) e  $\text{CO}_2$  e la diminuzione del CO. Il materiale rosso scuro è estremamente fluorescente ed è stato possibile caratterizzarlo solamente per mezzo di spettroscopia FTIR. Lo spettro di questo materiale appare simile al prodotto di reazione recuperato dalla reazione chimica del CO puro ad alta pressione (Ceppatelli et al., 2009a).

## 4.2 *Clatrati idrati di idrocarburi*

### 4.2.1 Acetilene/ $\text{H}_2\text{O}$

L'acetilene puro polimerizza spontaneamente a temperatura ambiente per pressioni superiori a 3 GPa dalla fase cristallina ortorombica. La reazione si propaga lungo la diagonale della faccia cristallina bc, dove le orientazioni e le distanze intermolecolari risultano favorite. Le caratteristiche del polimero sono fortemente dipendenti dalla natura policristallina del campione e dal suo irraggiamento, che provocano la ramificazione delle catene e l'interruzione della coniugazione estesa (Ceppatelli et al., 2000).

L'acetilene forma con l'acqua un clatrato idrato con struttura SI, in cui sono presenti due tipi di cavità di diverse dimensioni. A pressione ambiente e 143 K le cavità piccole sono parzialmente occupate, mentre quelle grandi risultano interamente occupate. La formazione del clatrato idrato nei nostri campioni può essere osservata direttamente al microscopio dall'aspetto del campione, nel quale si ha una evidente formazione di cristalli, in condizioni

in cui sia l'acqua che l'acetilene dovrebbero essere liquidi. Inoltre gli spettri Raman tra 0.1-0.6 GPa mostrano la presenza di una struttura di triplesso nella regione dello stretching  $C\equiv C$  ( $\nu_2$ ), dove per l'acetilene liquido è attesa una singola banda (Ceppatelli et al., 2011). Le due componenti a frequenza più alta sono correlabili con l'occupazione delle cavità del caltrato. Nel caso di una piena occupazione delle cavità il valore teorico del rapporto tra le intensità delle componenti relative a cavità grandi e piccole è 3. Mentre a pressione ambiente questo rapporto è 5, dai nostri spettri a 0.1 GPa si ricava un valore di 3.5, vicino al valore teorico per un'occupazione completa, che indica come l'aumento della pressione favorisca il riempimento delle cavità piccole.

Sono stati preparati campioni con differenti composizioni e sono stati eseguiti irraggiamenti impiegando differenti lunghezze d'onda. La reazione chimica è stata seguita mediante spettroscopia FTIR attraverso la diminuzione in intensità delle bande dei reagenti e la comparsa delle bande dei prodotti. La presenza di specie fluorescenti tra i prodotti di reazione non consente infatti l'utilizzo della spettroscopia Raman. Si è osservato che solamente fotoni a 350 nm sono in grado di indurre reattività nel sistema (Ceppatelli et al., 2009c, 2011). I risultati più interessanti riguardano i due casi limite in cui l'acqua e l'acetilene sono uno in largo eccesso rispetto all'altro. Nel caso di un eccesso di acetilene, irraggiando il campione si osserva che la reazione procede finché è presente acqua nel campione, esaurita la quale ulteriori irraggiamenti non sono in grado di far procedere la reazione. L'attivazione della reazione da parte dell'acqua risulta ancora più evidente dal campione in cui è essa è presente in largo eccesso rispetto all'acetilene. In questo caso pochi minuti di irraggiamento sono in grado di indurre la completa scomparsa delle bande dell'acetilene. Nonostante la formazione di idrogeno molecolare non possa essere direttamente rilevata, la formazione di una grande quantità di  $CO_2$  e la bassa intensità delle bande corrispondenti a legami C-H, lasciano supporre la presenza di  $H_2$  tra i prodotti di reazione.

#### 4.2.2 Etilene/ $H_2O$

L'etilene puro reagisce a temperatura ambiente per pressioni superiori a 3 GPa dalla fase cristallina monoclinica, con formazione di polietilene (Chelazzi et al., 2005). La pressione di reazione può essere abbassata fino a pochi decimi di GPa irraggiando il campione con lunghezze d'onda a 350 nm (Chelazzi et al., 2005). Nel sistema  $C_2H_4/H_2O$  si ha quindi una competizione tra i processi attivati dalla fotodissociazione dell'acqua e la polimerizzazione indotta dal popolamento degli stati elettronici eccitati dell'etilene.

A temperatura ambiente e poche centinaia di bar etilene e acqua danno luogo alla formazione di un clatrato idrato con struttura cubica SI (EH-I) stabile fino a 1.6 GPa. Per pressioni tra 1.6 e 2.0 GPa si ha la formazione della fase EH-II e per pressioni superiori a 2.0 GPa la formazione della fase EH-III, stabile fino a 3.0 GPa, dove si verifica la polimerizzazione dell'etilene. Irraggiando il campione a pressioni comprese tra 0.3 e 0.5 GPa, gli spettri IR mostrano la comparsa delle bande caratteristiche del polietilene e la formazione di quantità di CO<sub>2</sub> estremamente ridotte, indicando che il meccanismo di polimerizzazione dell'etilene risulta favorito rispetto alla reazione con i radicali prodotti dalla fotodissociazione dell'acqua (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

#### 4.2.3 Etano/H<sub>2</sub>O

A temperatura ambiente l'etano forma clatrati idrati per pressioni superiori a 0.1 GPa. Sono stati eseguiti numerosi irraggiamenti a 0.6 GPa e temperatura ambiente con potenze comprese tra 100 e 600 mW. Nonostante l'etano sia un idrocarburo saturo molto stabile la fotoattivazione delle molecole d'acqua è in grado di indurre una reazione chimica che può essere seguita dagli spettri FTIR, in cui si osserva la diminuzione in intensità delle bande dell'etano e la comparsa di assorbimenti nelle regioni del bending e dello stretching antisimmetrico della CO<sub>2</sub>, che indicano l'ossidazione degli atomi di carbonio dell'etano a opera delle specie eccitate generate dalla fotodissociazione dell'acqua (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

#### 4.2.4 Propilene/H<sub>2</sub>O

Il propilene puro reagisce spontaneamente comprimendo la fase fluida. A temperatura ambiente la reazione è stata osservata a 2.5 GPa, con formazione di oligomeri liquidi e solidi (Citroni et al., 2005). La pressione di reazione può essere abbassata fino a 0.7 GPa irraggiando il campione con lunghezze d'onda a 350 nm. In questo caso si osserva anche un aumento della quantità di propilene trasformato. In letteratura non sono presenti dati relativi alla formazione di un clatrato idrato di propilene ad alta pressione, tuttavia dagli spettri IR si osserva una diminuzione in intensità delle bande dell'acqua a ~ 0.7 GPa che, in analogia con quanto osservato in altri casi, può essere interpretata con la formazione di tale composto. Le bande dell'acqua si in-

tensificano nuovamente in seguito alla reazione a causa della decomposizione del clatrato. La reazione fotoindotta nel clatrato di propilene è in grado di trasformare completamente il campione usando la metà della potenza e un tempo di irraggiamento tre volte inferiore rispetto alla reazione fotoindotta nel propilene puro. Il coinvolgimento dell'acqua nella reazione è confermato anche dalla presenza della bande della  $\text{CO}_2$  tra i prodotti di reazione (Ceppatelli et al., 2009b, 2011).

## 5. DISCUSSIONE

La sintesi idrogeno a partire dalla fotodissociazione dell'acqua rappresenta un obiettivo molto ambizioso. La fotodissociazione dell'acqua con radiazioni di lunghezza d'onda inferiore a 200 nm è alla base di molte reazioni chimiche che avvengono nello spazio e riguardano ghiacci misti e idrati di varie molecole. Processi di questo tipo sono considerati gli stadi iniziali di reazioni che hanno portato alla formazioni di molecole protobiotiche. Mao et al. (Mao et al., 2006) hanno riportato la possibilità di indurre una dissociazione diretta dell'acqua in  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  ad alta pressione irraggiando cristalli di ghiaccio a 2.6 GPa con raggi X ad alta energia (10 KeV). L'impiego di tali pressioni e lunghezze d'onda risulta tuttavia di difficile applicazione pratica. Abbiamo pertanto pensato di impiegare condizioni di reazione meno drastiche, sfruttando le proprietà dissociative degli stati elettronici eccitati dell'acqua in presenza di altre molecole in grado di reagire con i radicali OH prodotti dalla fotodissociazione dell'acqua e favorire in questo modo la formazione di  $\text{H}_2$ . I risultati degli esperimenti condotti hanno mostrato che a temperatura ambiente e pressioni di alcuni decimi di GPa il primo stato elettronico eccitato dell'acqua può essere popolato per assorbimento a due fotoni con lunghezze d'onda a 350 nm, generando specie eccitate estremamente reattive. L'efficacia del metodo è stata testata sia su molecole già intrinsecamente reattive come il CO, che su molecole estremamente stabili, come la molecola di  $\text{N}_2$ , rivelando in entrambi i casi la formazione di idrogeno molecolare e di altri prodotti di reazione di interesse chimico. Nel caso di clatrati idrati di idrocarburi semplici la presenza di idrogeno non può essere osservata direttamente mediante spettroscopia Raman a causa della intensa emissione di fluorescenza di composti contenenti atomi di carbonio insaturi formatisi nel corso della reazione. Tuttavia l'elevata quantità di  $\text{CO}_2$  e la bassa intensità delle bande dovute ai legami C-H negli spettri IR lasciano supporre la formazione di  $\text{H}_2$ .

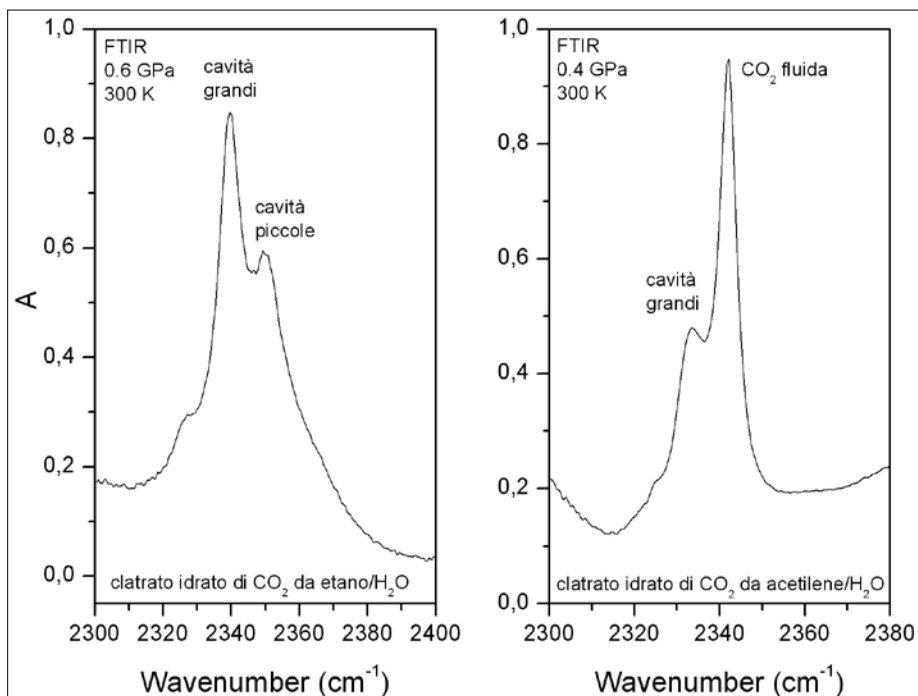


Fig. 3 *Regioni dello spettro FTIR nella zona dello stretching antisimmetrico della  $\text{CO}_2$  in un campione etanol/acqua (a sinistra) e acetilenel/acqua (a destra), dalle quali si osserva la formazione di un clatrato idrato di  $\text{CO}_2$*

Oltre alla formazione di idrogeno, un risultato particolarmente rilevante che emerge dagli studi condotti su sistemi contenenti acqua e atomi di carbonio, riguarda la possibilità di sequestrare direttamente nell'ambiente di reazione la  $\text{CO}_2$  prodotta sotto forma di clatrato idrato. Nel caso dei sistemi  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$  Il profilo di assorbimento infrarosso nella regione dello stretching antisimmetrico della  $\text{CO}_2$  mostra infatti una struttura a più componenti interpretabile con la formazione di un clatrato idrato di  $\text{CO}_2$ . L'analisi delle posizioni in frequenza e delle intensità relative delle singole componenti può essere usata per ottenere informazioni sulla struttura del clatrato e sull'occupazione delle cavità (fig. 3).

Futuri sviluppi riguardano la messa a punto di tecniche Raman per la rivelazione di  $\text{H}_2$  anche in campioni fluorescenti, impiegando lunghezze d'onda maggiori, come ad esempio a 785 nm, oppure sviluppando strumentazione per l'acquisizione di spettri Raman con sorgenti impulsate, in modo da separare temporalmente il segnale Raman dall'emissione di fluorescenza.

L'efficienza dei processi reattivi può essere inoltre aumentata utilizzando

campioni costituiti da clatrati idrati stechiometrici, per i quali ci si può aspettare che la formazione di idrogeno risulti massimizzata, minimizzando contemporaneamente la formazione di prodotti fluorescenti.

## 6. CONCLUSIONI

In tutti i sistemi studiati la generazione di specie eccitate per assorbimento a due fotoni nel vicino UV da parte delle molecole d'acqua si è rivelata un metodo molto efficace per attivare reazioni chimiche in miscele acquose di molecole semplici. La formazione di idrogeno molecolare è stata osservata direttamente nei sistemi  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$ , e può essere ipotizzata per via indiretta nelle miscele contenenti idrocarburi. Nel caso di queste ultime i metodi impiegati offrono l'opportunità di sequestrare in situ la  $CO_2$  prodotta sotto forma di clatrato idrato, in vista di un suo possibile immagazzinamento ed eventuale successivo trattamento. Inoltre i processi reattivi sono stati indotti in totale assenza di solventi, catalizzatori o iniziatori radicalici, utilizzando solamente pressione e fotoeccitazione. Le basse pressioni di reazione e le lunghezze d'onda impiegate suggeriscono un possibile impiego di questi metodi sintetici per applicazioni su grandi volumi sfruttando l'energia solare.

## RINGRAZIAMENTI

Le ricerche condotte presso il Laboratorio Europeo di Spettroscopie non Lineari (LENS) sono state oggetto di finanziamento da parte dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto Firenze Hydrolab, (progetto motu proprio).

## RIASSUNTO

Questo studio ha messo in evidenza la possibilità di sintetizzare idrogeno molecolare a partire da miscele di sistemi molecolari semplici e acqua attraverso l'impiego combinato di pressione e fotoeccitazione, in totale assenza di solventi, catalizzatori e iniziatori radicalici. I metodi di sintesi presentati si basano sul carattere dissociativo degli stati elettronici eccitati dell'acqua, popolati attraverso meccanismi di assorbimento a due fotoni con lunghezza d'onda nel vicino UV. Le reazioni sono state studiate per mezzo di spettroscopia FTIR e Raman. Sfruttando le condizioni di elevata densità, realizzate mediante celle a incudine di diamante, è stato possibile indurre la formazione di idrogeno molecolare nei

sistemi  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$ . Inoltre lo studio di sistemi costituiti da idrocarburi e acqua ha mostrato la possibilità di intrappolare in situ la  $CO_2$  prodotta durante la reazione sotto forma di clatrato idrato.

#### ABSTRACT

This study showed the possibility of synthesizing molecular hydrogen from mixtures of simple molecular systems and water using the combined effects of pressure and photoexcitation, in total absence of solvents, catalysts and radical initiators. The presented synthetic methods are based on the dissociative character of the excited electronic states of water, populated by two photon absorption mechanisms with near UV wavelengths. The reactions were studied by means of FTIR and Raman spectroscopy. Exploiting the high density conditions generated by diamond anvil cells, it was possible to induce the formation of molecular hydrogen in the  $N_2/H_2O$  e  $CO/H_2O$  systems. The study of systems composed by hydrocarbons and water showed also the possibility of in situ sequestering the  $CO_2$  produced during the reaction as a clathrate hydrate.

#### BIBLIOGRAFIA

- BINI R., BALLERINI R., PRATESI G., JODL H.J. (1997): *Experimental setup for Fourier transform infrared spectroscopy studies in condensed matter at high pressure and low temperatures*, «Review of Scientific Instruments», 68, pp. 3154-3160.
- BOLDYREVA E.V., BOLDYREV V.V. (1999): *Reactivity of Molecular Solids*, Wiley, Chichester.
- CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2000): *Fourier transform infrared study of the pressure and laser induced polymerization of solid acetylene*, «Journal of Chemical Physics», 113, pp. 5991-6000.
- CEPPATELLI M., SERDYUKOV A., BINI R., JODL H.J. (2009a): *Pressure Induced Reactivity of Solid CO by FTIR Studies*, «Journal of Physical Chemistry B», 113, pp. 6652-6660.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2009b): *High-pressure photodissociation of water as a tool for hydrogen synthesis and fundamental chemistry*, «Proceedings of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America», 106, pp. 11454-11459.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2009c): *High-Pressure Reactivity of Model Hydrocarbons Driven by Near-UV Photodissociation of Water*, «Journal of Physical Chemistry B», 113, pp. 14640-14647.
- CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2011): *High-pressure reactivity of clathrate hydrates by two-photon dissociation of water*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 13, pp. 1264-1275.
- CHELAZZI D., CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2004): *High-pressure synthesis of crystalline polyethylene using optical catalysis*, «Nature Materials», 3, pp. 470-475.
- CHELAZZI D., CEPPATELLI M., SANTORO M., BINI R., SCHETTINO V. (2005): *Pressure-Induced Polymerization in Solid Ethylene*, «Journal of Physical Chemistry B», 109, pp. 21658-21663.



- CIABINI L., SANTORO M., GORELLI F.A., BINI R., SCHETTINO V., RAUGEI S. (2007): *Triggering dynamics of the high-pressure benzene amorphization*, «Nature Materials», 6, pp. 39-43.
- CITRONI M., CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2002): *Laser-Induced Selectivity for Dimerization Versus Polymerization of Butadiene Under Pressure*, «Science», 295, pp. 2058-2060.
- CITRONI M., CEPPATELLI M., BINI R., SCHETTINO V. (2005): *High-pressure reactivity of propene*, «Journal Of Chemical Physics», 123, pp. 194510-1/9.
- COHEN M.D., SCHMIDT G.M.J (1964): *Topochemistry. Part I. A survey*, «Journal Of The Chemical Society», pp. 1996-2000.
- EREMETS M.I., GAVRILIUK A.G., TROJAN I.A., DZIVENKO A.D., BOEHLER R. (2004): *Single-bonded cubic form of nitrogen*, «Nature Materials», 3, pp. 558-563.
- HUBERT H., DEVOUARD B., GARVIE L.A.J., O'KEEFFE M., BUSECK P.R., PETUSKEY W.T., MCMILLAN P.F. (1998): *Icosahedral packing of  $B_{12}$  icosahedra in boron suboxide ( $B_6O$ )*, «Nature», 391, pp. 376-378.
- LUNDEGAARD F.S., WECK G., MCMAHON M.I., DESGRENIERS S., LOUBEYRE P. (2006): *Observation of an  $O_8$  molecular lattice in the  $\epsilon$  phase of solid oxygen*, «Nature», 443, pp. 201-204.
- MAO W.L., MAO H.K., MENG Y., ENG P.J., HU M.Y., CHOW P., CAI Y.Q., SHU J., R. J. HEMLEY R.J. (2006): *X-ray-Induced Dissociation of  $H_2O$  and Formation of an  $O_2-H_2$  Alloy at High Pressure*, «Science», 314, pp. 636-638.
- MOTA R., PARAFITA R., GIULIANI A., HUBIN-FRANSKIN M.J., LOURENCO J.M.C., GARCIA G., HOFFMANN S.V., MASON N.J., RIBEIRO P.A., RAPOSO M., LIMA-VIEIRA P. (2005): *Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation*, «Chemical Physics Letters», 416, pp. 152-159.
- REUTHER A., LAUBEREAU A., NIKOGOSYAN D.N. (1996): *Primary Photochemical Processes in Water* «Journal of Physical Chemistry», 100, pp. 16794-16800.
- SANTORO M., GORELLI F.A., BINI R., RUOCCO G., SCANDOLO S., CRICHTON W.A. (2006): *Amorphous silica-like carbon dioxide*, «Nature», 441, pp. 857-860.
- THOMSEN C.L., MADSEN D., KEIDING S.R., THOGENSEN J., CHRISTIANSEN O. (1999): *Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy*, «Journal of Chemical Physics», 1999, 110, pp. 3453-3462.
- SCHETTINO V., BINI R., CEPPATELLI M., CIABINI L., CITRONI M. (2005): *Chemical reactions at very high pressure*, in *Advances in Chemical Physics*, Ed. S.A. Rice, Wiley, New York, Vol. 131, pp 105-242.
- SYASSEN K. (2008): *Ruby under pressure*, «High Pressure Research», 28, pp. 75-126.
- WILLIAMS F., VARMA S.P., HILLENUS S. (1976): *Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor*, «Journal of Chemical Physics», 64, pp. 1549-1554.



## Sistemi d'immagazzinamento dell'idrogeno: problematiche e materiali innovativi

### I. INTRODUZIONE

Da circa un secolo, grazie alla scoperta e alla diffusione delle applicazioni industriali del petrolio, si è andata diffondendo l'erronea convinzione che sia possibile disporre di sorgenti energetiche efficienti, illimitate, e a basso costo. In effetti, la scoperta che i distillati leggeri del petrolio potevano essere utilizzati come combustibili risale al 1850 (Edwin Drake) mentre, nel 1853, Eugenio Barsanti e Felice Matteucci brevettano, e costruiscono, il primo motore a scoppio endotermico per applicazioni industriali [memoria depositata presso l'Accademia dei Georgofili il 5 Giugno 1853]. Pochi anni dopo, il primo pozzo di petrolio fu trivellato a Titusville in Pennsylvania. Era il 1859, e anche se probabilmente nessuno se n'era reso conto, era iniziata l'era del petrolio.

Da allora è stato un crescendo di scoperte e applicazioni industriali. Nel 1876, N.A. Otto e E. Langen costruiscono un motore a gas, a quattro tempi, simile a quello di Barsanti e Matteucci, e ne producono 50.000 esemplari. Nel 1883, G. Daimler utilizza per la prima volta la benzina nei motori a ciclo Otto, mentre nel 1885 G. Daimler e K. Benz utilizzano indipendentemente il motore a scoppio per l'autotrazione: è nata l'automobile. Pochi anni dopo, nel 1892, Rudolf Diesel brevetta il motore a scoppio con autoaccensione. Nel frattempo, dilaga la ricerca e lo sfruttamento delle risorse petrolifere. I motori a combustione interna divengono sempre più potenti ed efficienti. Nel 1900 il transatlantico Deutschland effettua la traversata dell'atlantico in 5 giorni. Tre anni dopo, nel 1903, Orville e Wilbur Wright effettuano il primo volo

\* *Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto dei Sistemi Complessi, Polo Scientifico e Tecnologico, Sesto Fiorentino*

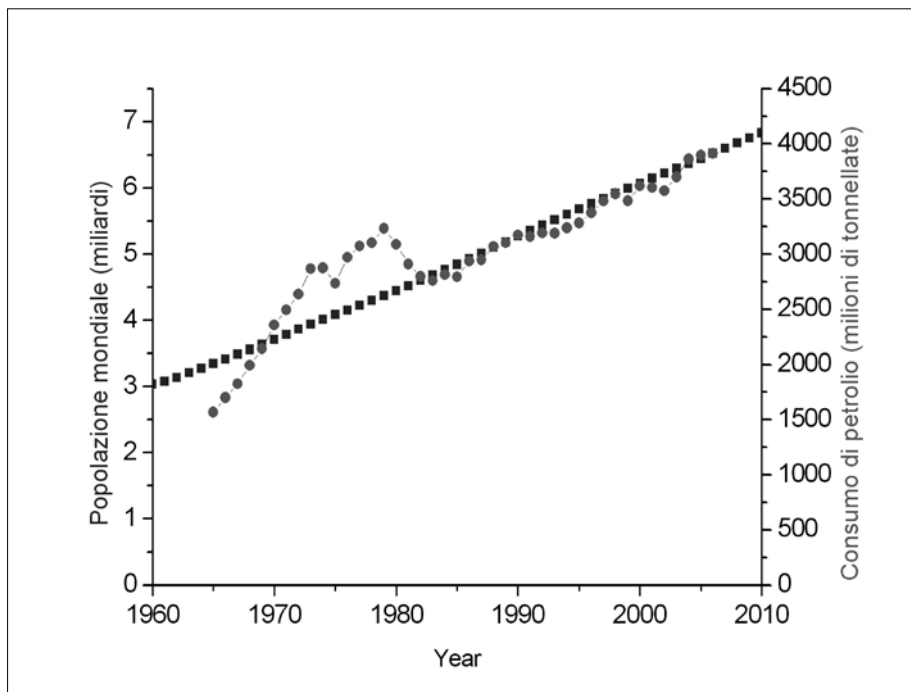


Fig. 1 *Relazione intercorrente tra la crescita della popolazione mondiale (quadrati neri) e la crescita del consumo mondiale di petrolio (cerchi grigi). La similarità del tasso di crescita osservato negli ultimi 25 anni è impressionante*

con un mezzo più pesante dell'aria. Nel 1927 Charles Lindberg effettua la traversata dell'Atlantico pilotando lo "Spirit of Saint Louis" da New York a Parigi. Nel 1935 inizia un regolare trasporto aereo di passeggeri e nel 1939 il 90% dei passeggeri americani vola su aerei DC2 o DC3. Nel 1957 nasce il Boeing 707, che vola da New York a Londra in 6 ore. Arriviamo, finalmente, al 1979, con il Concorde che copre la stessa distanza in 2 ore e 58 minuti.

Ma il petrolio non serve soltanto alla produzione di carburanti per auto-trazione. Con il petrolio si producono fertilizzanti, materiali e solventi per l'industria chimica, mobili e oggetti di uso quotidiano, come tessuti e materiali plastici che vengono utilizzati da milioni di persone nella vita di tutti i giorni. Infine, sempre con il petrolio (o comunque con idrocarburi di origine fossile, il cosiddetto gas naturale) si alimentano le centrali per la produzione di elettricità: la linfa vitale su cui si basa il nostro stile di vita "occidentale".

C'è solo un problema. I giacimenti di petrolio che noi stiamo sfruttando così alacremente si sono formati sulla Terra oltre 500 milioni di anni fa. Da

allora, il processo di formazione del petrolio si è rallentato, se addirittura non si è fermato. Stiamo quindi dando fondo a una riserva petrolifera che, seppure grande, prima o poi finirà. E tutto quello a cui siamo abituati, e che inconsciamente pensiamo sia sempre esistito, finirà tragicamente in un nulla che, se non faremo niente, ci riporterà all'era preindustriale degli inizi del 1800. Ovvero trazione animale, lavoro manuale e un prevedibile crollo della popolazione mondiale dai livelli attuali (vicino ai 7 miliardi di persone) ai livelli di due secoli fa (circa 1 miliardo di persone). Una transizione drammatica rispetto alla quale le catastrofi bibliche divengono poco più che barzellette.

Quanto tempo abbiamo? Purtroppo questa è una domanda cui non siamo in grado di rispondere. Da un lato c'è un problema di carattere tecnologico: su quanto velocemente saremo in grado di sostituire i combustibili fossili con adeguate sorgenti d'energia alternative. Dall'altro c'è un problema di carattere sociale-planetario dovuto al fatto che la stragrande maggioranza della popolazione mondiale, che si trova in condizioni di privazione e sottosviluppo, ambisce giustamente a migliorare le proprie condizioni di vita e a guadagnare un certo grado di benessere che nessun essere umano, moralmente responsabile, può negare. Resta comunque il fatto che le riserve energetiche d'idrocarburi sono limitate, mentre il consumo medio pro capite cresce, a livello mondiale, così come cresce la popolazione del pianeta Terra (vedi fig. 1).

Ma torniamo alle riserve petrolifere. La figura 2 mostra l'evoluzione della produzione di petrolio negli Stati Uniti a partire dal 1920 fino al 2010 (linea scura). Appare chiaro che lo sfruttamento delle riserve petrolifere USA ha superato il picco di produzione negli anni '70 e che adesso sta inesorabilmente diminuendo. Questo, ovviamente, non significa che nel 2040 i pozzi petroliferi degli USA saranno totalmente esauriti. La diminuzione della produzione interna è certamente imputabile anche ad altri fattori come, per esempio, la crescita dei costi d'estrazione. Resta il fatto, però, che quest'andamento è sintomatico di una tendenza e che un tale comportamento può essere ragionevolmente applicato a qualunque giacimento di petrolio su scala mondiale, inclusi i bacini mediorientali e quelli del centro e Sud America. Infatti, vale il principio innegabile che se una sorgente non viene ricostituita questa, prima o poi, si esaurisce.

Non credo valga la pena mettersi a disquisire sull'entità effettiva delle riserve mondiali di petrolio, oppure sul numero d'anni che ci restano prima che il petrolio si esaurisca. Ogni persona ragionevole spera che questo duri il più a lungo possibile, ma è bene convincersi, quanto prima, che esiste un tempo non molto lontano in cui questo accadrà e che i nostri figli, o i nostri nipoti, si troveranno sulle spalle un bel problema che noi gli abbiamo lasciato in eredità.

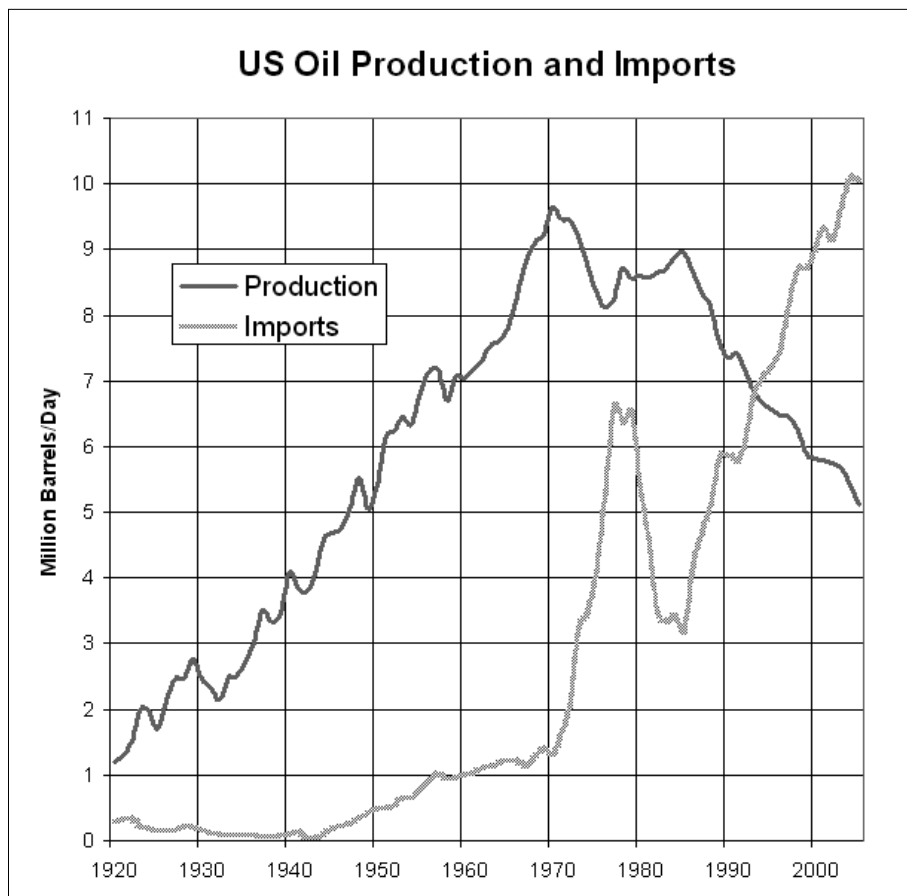


Fig. 2 Andamento della produzione interna (linea scura) e dell'importazione (linea chiara) di petrolio negli Stati Uniti d'America dal 1920 a oggi. Il picco di produzione interna è stato superato nel 1970

## 2. SORGENTI ENERGETICHE ALTERNATIVE

Negli ultimi anni, specialmente in Italia, sta riemergendo l'ipotesi nucleare. Questa opzione è stata pesantemente sfruttata da alcune nazioni che, sull'onda della guerra fredda, se ne sono servite per costituire rilevanti arsenali nucleari, oltre che per mitigare i costi di importazione del petrolio. Tralasciando fattori etici o pacifisti, e non considerando per niente il problema dello smaltimento delle scorie nucleari, resta il fatto che l'uranio, come il petrolio, esiste sulla terra in quantitativi limitati. Pertanto, la sostituzione del petrolio con l'uranio serve solo a spostare il problema nel tempo, ma non a risolverlo.

Un'ultima considerazione, non meno importante, riguarda l'ipotesi della fusione nucleare. Molti progressi sono stati effettuati in questo campo ma ancora, purtroppo, non è stata dimostrata la sua applicabilità in maniera efficace. Visto che gli anni passano, e le riserve di energetiche diminuiscono, forse varrebbe la pena analizzare di nuovo i nostri modelli di sviluppo, provando a cambiare drasticamente il nostro punto di vista e facendo uno sforzo di fantasia che vada oltre le sorgenti energetiche tradizionali.

La prima domanda che una persona sensata e non prevenuta si deve porre è se esistono davvero possibili sorgenti energetiche alternative a quelle tradizionali: fossili e/o nucleari. Se ci guardiamo intorno, ci rendiamo conto di abitare un pianeta dove l'uomo, di tanto in tanto, viene letteralmente sbattacchiato dalle forze della natura. Queste possono essere classificate in due categorie generali. Da un lato ci sono le forze endogene del pianeta: i vulcani, i terremoti, le maree. Dall'altro ci sono le forze, non meno potenti, legate ai venti e alle piogge, ai cicli naturali e stagionali che generano la crescita della flora e della fauna planetaria, ovvero degli elementi che, a loro volta, rappresentano i mezzi primari di sostentamento per la razza umana. Visto che non appare sensato andare a perturbare le forze della prima categoria (con l'eccezione, forse, delle maree), per il semplice motivo che esse non sono ben controllabili e che noi, esseri viventi, ci siamo seduti sopra, consideriamo allora quelle della seconda categoria, per le quali il motore principale, cioè chi fornisce l'energia primaria, è il sole.

La produzione globale di energia, per l'anno 2009, è stata valutata in 130.000 miliardi di kWh (BP, 2010). Per confronto, l'energia solare che giunge sulla terra è stimabile in 416 milioni di miliardi di kWh all'anno, con un rapporto risultante di 1:3200. Se ne deducono quindi due conseguenze: la prima è che il carico energetico cui è sottoposto il pianeta, a causa dell'attività umana, non è trascurabile rispetto a quello naturale e che, di conseguenza, un suo aumento sensibile potrebbe avere conseguenze difficilmente valutabili e, possibilmente, anche catastrofiche; la seconda è che utilizzando una frazione molto piccola dell'energia naturale, che ci arriva gratis dal sole, potremmo risolvere i nostri problemi di approvvigionamento energetico, una volta per tutte. Il fatto è che seppure l'energia primaria di origine solare è gratis, il suo sfruttamento, in termini di sviluppo di nuove tecnologie, ha un costo elevato e questo viene sentito come una limitazione al suo utilizzo. D'altra parte, occorre considerare che, per lo sviluppo di nuove metodologie è necessario un grosso investimento in termini d'attività di ricerca scientifica e tecnologica, anch'esso quantificabile sotto forma di energia. Apparirebbe pertanto logico effettuare quest'investimento fintanto che l'energia disponibile non raggiun-

ga costi esorbitanti. L'alternativa sarebbe quella di essere costretti, in un futuro non troppo lontano, a dedicare porzioni sostanziali di energia, che a quel momento avranno costi molto maggiori di quelli attuali, per la risoluzione di un problema non più prorogabile. Inoltre, si deve prendere in considerazione che con l'aumento indiscriminato dei costi energetici, potrebbero aumentare i rischi di tensioni internazionali le cui conseguenze potrebbero favorire una possibile deriva dell'umanità verso un nuovo Medio Evo, con una conseguente perdita della diffusa conoscenza tecnico-scientifica che caratterizza l'era attuale. In altre parole, se la razza umana non deciderà di convertirsi in tempi ragionevoli alle energie rinnovabili, esiste un rischio non trascurabile che questa sia destinata a tornare, prima o poi, ai cavalli e alle candele.

Esempi di sorgenti energetiche rinnovabili sono quelli delle centrali idroelettriche (ben note da molti decenni), le sorgenti eoliche (anch'esse ben note dai tempi dei mulini a vento) e quelle fotovoltaiche, che già da qualche tempo si stanno faticosamente sviluppando grazie anche agli incentivi governativi che ne compensano la scarsa efficienza energetica. Fin'ora, l'energia prodotta da tali fonti alternative è stata principalmente riversata nella rete elettrica nazionale. In altre parole, i produttori italiani d'energia elettrica, con generatori eolici e/o fotovoltaici, hanno venduto la loro produzione in eccesso alle compagnie elettriche nazionali, che però sembrano essere arrivate a un punto di saturazione, probabilmente per problemi di carattere tecnologico, tant'è che, recentemente, si è addirittura ventilata l'ipotesi di diminuire drasticamente gli incentivi governativi per questo tipo di produzione alternativa d'energia elettrica.

Appare quindi chiaro che il collo di bottiglia, che frena lo sviluppo della produzione alternativa d'energia, non ostante la più o meno ampia manifestazione di buona volontà da parte dei nostri governanti, risiede nella mancata possibilità di immagazzinare energia elettrica, in maniera efficiente, sul luogo di produzione. In effetti, a oggi, se si esclude il pompaggio d'acqua nei bacini idroelettrici, l'immagazzinamento diretto di energia elettrica in accumulatori risulta poco efficiente, in quanto l'unico mezzo ancor oggi praticamente utilizzabile consiste nelle batterie al piombo le quali, purtroppo, costano molto e durano poco. Per il futuro, sembra abbastanza chiaro che la strada maestra sarà rivolta nella direzione di batterie elettriche ad alta efficienza ed elevata capacità, per esempio, sul tipo dei mini-accumulatori che sono comunemente utilizzati sui telefoni cellulari e sui computer portatili. D'altra parte, questi apparati hanno ancora un costo elevato ma, soprattutto, non permettono di immagazzinare gli elevati quantitativi d'energia che sono necessari, per esempio, ai bisogni di un'abitazione dal tramonto all'alba del giorno dopo,



oppure a un'automobile per percorrere una distanza ragionevole stimata in 350-400 chilometri. Inoltre, occorre ricordare che una batteria elettrica, per quanto efficiente possa risultare, tende a scaricarsi nel tempo. Pertanto questa soluzione non appare praticabile per risolvere problemi di immagazzinamento energetico su tempi lunghi. Infine, il trasporto dell'energia sotto forma di batterie elettriche appare estremamente inefficiente, specie se si considera il peso dell'accumulatore rapportato all'energia immagazzinata ed espresso in kg/kWh.

### 3. IL RUOLO DELL'IDROGENO

Mettiamo subito in chiaro, una volta per tutte, che l'idrogeno non è una fonte d'energia. Per produrlo, dalla scissione dell'acqua, occorre spendere energia e, se siamo veramente bravi ed evitiamo gli sprechi, al massimo possiamo ottenere indietro una grossa frazione (stimabile attorno al 50%) dell'energia che abbiamo speso. Quindi, l'utilizzo dell'idrogeno per immagazzinare energia comporta sempre e comunque un costo energetico elevato. D'altra parte, se l'energia solare è gratis, questo non appare un problema insormontabile. In realtà, l'idrogeno permette anche vantaggi d'altro tipo. Infatti è possibile conservarlo per tempi indefiniti senza perdite apprezzabili e, considerata l'eccezionale situazione in cui si trova l'Italia, grazie all'esistente rete di distribuzione del metano, il suo trasporto capillare appare possibile, seppur a costo di investimenti non trascurabili.

Nella figura 3 viene mostrato lo schema di principio del ciclo del vettore idrogeno. La fonte primaria d'energia è rappresentata dal sole, che irradia la Terra con un ampio spettro di onde elettromagnetiche, genericamente rappresentabile con la radiazione di un corpo nero alla temperatura di circa 5800 K. Una frazione di questa radiazione è utilizzata per alimentare dei reattori in grado di scindere la molecola d'acqua nei suoi componenti: idrogeno e ossigeno. A questo scopo, sono disponibili diverse tecniche sia fisiche (alta temperatura) che chimiche (scissione catalitica), che biologiche (bioreattori). L'ossigeno viene rilasciato in atmosfera, dove la sua concentrazione naturale si aggira attorno al 21% (il componente maggioritario è l'azoto con una concentrazione del 78%). L'idrogeno, invece, viene immagazzinato a parte e può essere trasportato alla destinazione di utilizzo. Attraverso la ricombinazione controllata d'idrogeno e ossigeno è possibile ottenere energia sotto varie forme. Tramite le celle a combustibile si può ottenere, da questa ricombinazione, direttamente energia elettrica. Alternativamente, per lo stesso scopo, possono

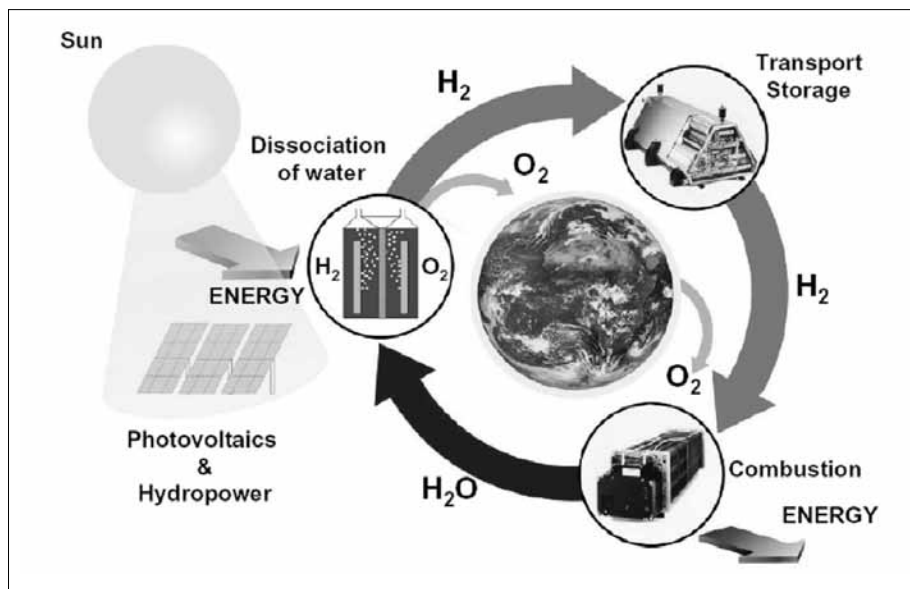


Fig. 3 Schema concettuale che mostra il ciclo energetico del vettore idrogeno. Il sole è la sorgente primaria di energia, la quale viene utilizzata per la scissione dell'acqua (termica, fotochimica, o elettrochimica), in idrogeno e ossigeno. L'ossigeno viene reimmesso direttamente in atmosfera mentre l'idrogeno viene immagazzinato o trasportato alla destinazione di utilizzo. Qui, attraverso la ricombinazione controllata di idrogeno e ossigeno, con pile a combustibile, turbine a gas, oppure combustione diretta, viene riformata la molecola acqua ottenendo elettricità, nei primi due casi, o calore, nel terzo. Vale la pena sottolineare che l'acqua di combustione così prodotta è purissima e quindi può essere utilizzata per applicazioni speciali, sia industriali che biologiche

essere utilizzate delle turbine a gas. Infine, se è necessaria energia sotto forma di calore (per esempio, per la cottura dei cibi) è possibile ricorrere alla combustione diretta dell'idrogeno.

Un importante sottoprodotto della riconversione energetica dell'idrogeno è rappresentato proprio dal prodotto di reazione, ovvero dall'acqua. Questa, infatti, è prodotta con un elevato grado di purezza che la rende adatta a scopi particolari, come per esempio acqua distillata per applicazioni biologiche o chimiche, oppure semplicemente per produrre acqua potabile con la semplice aggiunta d'acqua di mare in proporzioni opportune. Se si considera che, in generale, nei luoghi a elevata insolazione esiste anche una corrispondente carenza d'acqua potabile, si può cominciare a immaginare la possibilità di una centrale solare, localizzata in un deserto, dove la fornitura di acqua risulterebbe garantita come sottoprodotto della produzione di energia elettrica.

Mentre il processo di produzione solare dell'idrogeno può essere localizzato su un impianto fisso, il suo utilizzo deve essere necessariamente programmato su postazioni che possono essere sia fisse (installazioni industriali oppure singole abitazioni) che mobili (autotrazione). In ogni caso, appare sufficientemente plausibile ipotizzare che, in generale, il luogo d'utilizzo dell'idrogeno possa essere diverso da quello di produzione e che, pertanto, sia necessario provvedere al trasporto dell'idrogeno prodotto. Ovviamente, nel caso che la produzione venga effettuata a livello privato, per esempio con un impianto fotovoltaico di tipo familiare che alimenta una cella elettrolitica per la produzione di idrogeno, l'immagazzinamento dell'idrogeno può essere effettuato su scala locale e si rende necessario per utilizzare, di notte o d'inverno, l'energia che è stata prodotta di giorno o d'estate, riducendo, conseguentemente, i consumi elettrici tradizionali.

Risulta evidente, quindi, che il problema dell'immagazzinamento dell'idrogeno assume un'importanza di carattere fondamentale, sia per quanto riguarda il piccolo produttore (e/o utilizzatore) su scala familiare, che il grande utilizzatore istituzionale. E qui nascono i problemi. Infatti, fino a qualche anno fa, l'unica maniera efficace di immagazzinare idrogeno era quella di comprimere il gas in bombole d'acciaio alla pressione di 200 bar. Basta fare due conti per scoprire che questa tecnica d'immagazzinamento risulta estremamente inefficiente rispetto ai combustibili liquidi ai quali siamo abituati, in particolare, per esempio, alla benzina. Infatti, il contenuto di un serbatoio da 50 litri di benzina pesa 36.7 kg e contiene un quantitativo di energia equivalente di 270 kWh. Per ottenere lo stesso contenuto in energia sono necessari *soltanto* 6.82 kg di idrogeno che però, in forma gassosa, occupa uno spazio molto più grande. Infatti, se questo stesso quantitativo di idrogeno venisse mantenuto alla pressione ambiente (1.0 bar) sarebbe necessario un volume di quasi 76 metri cubi, mentre se si utilizzano bombole di acciaio a 200 bar di pressione, il volume necessario si ridurrebbe a 467 litri (circa 10 bombole). Appare quindi chiaro che, a causa del peso dei contenitori, esiste il problema di un immagazzinamento efficiente dell'idrogeno. La ricerca sulle metodologie e sui materiali in grado di provvedere un efficace immagazzinamento dell'idrogeno costituisce una possibile soluzione a questo problema.

#### 4. TECNICHE E MATERIALI AVANZATI PER L'IMMAGAZZINAMENTO DELL'IDROGENO

Abbiamo già visto che le tecniche classiche d'immagazzinamento dell'idrogeno (a pressione ambiente, oppure in bombole d'acciaio a 200 bar) non sono molto

efficienti. Negli anni recenti, sono stati sviluppati dei contenitori compositi (alluminio e fibra di carbonio) che possono contenere idrogeno compresso a 700 bar. In questo caso, i soliti 270 kWh equivalenti di idrogeno occuperebbero un volume di 172 litri che, ammettendo un volume/bombola di 5 litri, implica il rispettabile numero di 34 bombole. Ovviamente esistono possibili soluzioni a questo problema. La prima consiste nell'immagazzinare l'idrogeno allo stato liquido in contenitori mantenuti a bassa temperatura. La tecnologia è nota e risale agli inizi dell'era spaziale, quando i grandi vettori delle missioni lunari erano alimentati a idrogeno liquido. In questo caso, il solito quantitativo di idrogeno, equivalente a 270 kWh di contenuto energetico, potrebbe essere immagazzinato in un contenitore di capacità leggermente inferiore a 100 litri, ovvero soltanto doppia di quella della benzina. Purtroppo, esiste un rovescio della medaglia, anzi due. Infatti, la liquefazione dell'idrogeno ha un costo energetico valutabile nel 30%, circa, della quantità immagazzinata d'energia. Inoltre, dato che la temperatura dell'idrogeno liquido è prossima a 20 K, e che le perdite termiche per irraggiamento vanno con la quarta potenza della differenza tra la temperatura ambiente e quella dell'idrogeno liquido ( $\approx 275$  gradi), le perdite risultanti risultano molto grandi e quindi l'utilizzo dell'idrogeno liquido viene riservato a quei casi dove grandi quantità di combustibile devono essere utilizzate in tempi relativamente brevi. Esempi tipici di applicazioni sono l'aeronautica e la missilistica.

Esistono però altre tecniche d'immagazzinamento dell'idrogeno che appaiono molto promettenti. Infatti, alcuni materiali solidi hanno la proprietà di assorbire elevati quantitativi d'idrogeno in condizioni di temperatura e pressione non dissimili da quelle dell'ambiente. In termini semplificativi, possiamo distinguere questi materiali in tre grandi gruppi. Nel primo gruppo si pongono quei materiali in grado di *adsorbire* idrogeno, in virtù dell'elevata superficie specifica (migliaia metri quadri per grammo) del materiale. Appartengono a questa categoria tutti quei materiali, poco densi e nanostrutturati, che sono caratterizzati da un'elevata porosità a livello microscopico/molecolare. Un esempio tipico è dato dai nanotubi di carbonio e da tutte le possibili variazioni che ne sono state derivate negli anni recenti, come le nanofibre e i cosiddetti nanofusi di carbonio. A questa categoria appartengono anche le zeoliti, che sono ben note ai chimici per le loro proprietà catalitiche, alcuni tipi di vetri nanostrutturati, le reti dei materiali metallorganici o MOF (Metal Organic Framework) e i clatrati idrati di idrogeno.

In questo primo gruppo, le molecole d'idrogeno diffondono nelle cavità che si trovano all'interno del materiale e si attaccano alle pareti di queste cavità grazie alle deboli forze di Van der Waals. Queste forze, che nascono

dall'interazione attrattiva dei dipoli indotti molecolari, sono molto deboli e, quindi, l'idrogeno non viene legato chimicamente ma può mantenere una certa libertà di movimento. Il vantaggio di tutto questo è che le forze attrattive di Van der Waals compensano parzialmente quelle repulsive molecolari (che generano la pressione) e pertanto è possibile, a parità di pressione applicata, aumentare il numero di molecole d'idrogeno per unità di volume. Naturalmente, dal momento che la pressione cresce con la temperatura (infatti, con la temperatura cresce l'agitazione molecolare) questi materiali risultano tanto più efficaci quanto più bassa è la temperatura del substrato. Sostanze di questo tipo, alla temperatura dell'azoto liquido, hanno mostrato delle performance eccezionali, non troppo dissimili da quelle che si possono ottenere con i materiali più complessi che descriveremo di seguito.

Il secondo gruppo di materiali è formato dagli idruri metallici. In questo caso, la molecola d'idrogeno si rompe e gli atomi si legano chimicamente con il materiale ospitante formando nuove specie molecolari. Questa classe di materiali è molto ampia e variegata. Infatti, si passa dagli idruri metallici, cosiddetti interstiziali, dove l'idrogeno diffonde in forma atomica nel reticolo cristallino del metallo che lo ospita (p. es. idruri di palladio, oppure di vanadio), agli idruri stechiometrici che sono costituiti da specie molecolari ben definite che formano legami covalenti, o ionici, con l'idrogeno. In questo caso, si parla d'idruri binari, per le combinazioni dell'idrogeno con i metalli alcalini ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ , ...), con i metalli alcalino-terrosi ( $\text{BeH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ , ...), e addirittura con l'alluminio ( $\text{AlH}_3$ ) e con il titanio ( $\text{TiH}_2$ ). Passando agli idruri ternari, si distinguono due classi principali di composti: i boroidruri e gli alluminoidruri (o alanati). Nel primo caso, i composti sono del tipo  $\text{M}_\text{I}\text{BH}_4$ , dove  $\text{M}_\text{I}$  rappresenta un metallo alcalino (primo gruppo), oppure del tipo  $\text{M}_\text{II}(\text{BH}_4)_2$ , dove  $\text{M}_\text{II}$  rappresenta un metallo alcalino-terroso (secondo gruppo), oppure altri composti di caratteristiche similari. Nel secondo caso vengono annoverati composti del tipo  $\text{M}_\text{I}\text{AlH}_4$  (alanati del primo gruppo) oppure  $\text{M}_\text{II}(\text{AlH}_4)_2$  (alanati del secondo gruppo), oppure altri composti similari. Gli idruri metallici interstiziali mostrano interessanti caratteristiche di reversibilità. D'altra parte, a causa dell'elevato peso atomico del metallo, appaiono poco adatti al trasporto. Per questo scopo gli idruri stechiometrici presentano caratteristiche più interessanti e pur esibendo qualche problema di reversibilità, per risolvere il quale la comunità scientifica ha impegnato e sta impegnando pesantemente sofisticate campagne di ricerca, si presentano come buoni candidati per la reidrogenazione in loco del materiale. In altre parole, il fine ultimo è quello di sintetizzare un materiale dal quale si possa estrarre idrogeno, al momento dell'utilizzo, e nel quale si possa immagazzi-

nare idrogeno, quando disponibile, in maniera analoga alle operazioni che si effettuano con una bombola di gas.

Del terzo gruppo fanno parte i cosiddetti idruri chimici. In questo caso, la reidrogenazione in loco appare proibitiva e l'eventuale serbatoio, una volta svuotato dell'idrogeno, deve essere restituito a un impianto, dove il materiale viene riprocessato, e scambiato con uno carico. Di questa classe, fanno parte i composti della famiglia dell'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e dell'ammonio-borano ( $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ ). A parte la sostanziale differenza insita in questi composti, il cui utilizzo appare più complesso, nel senso che il materiale *scarico* deve essere conferito a un impianto che provvede alla sua rigenerazione, i processi industriali relativi a quest'operazione appaiono abbastanza costosi, da un punto di vista energetico, dal momento che, durante il prelievo di idrogeno, devono essere rotti dei legami chimici covalenti e che questi legami devono essere ricostituiti durante la rigenerazione. D'altra parte, appare scontato che lo spettro di utilizzo dell'idrogeno è talmente vasto che ogni materiale può trovare un'applicazione efficiente, in dipendenza del processo utilizzato. Pertanto, risulta chiaro che la ricerca scientifica e tecnologica deve coprire tutto lo spettro dei possibili materiali utilizzabili per immagazzinare e trasportare l'idrogeno (Celli et al., 2009).

#### *a. Il ruolo delle tecniche diagnostiche spettroscopiche: la spettroscopia vibrazionale*

La spettroscopia vibrazionale si basa su un processo fisico molto semplice. Una particella sonda, d'energia ben definita, incide sul campione e può essere assorbita o diffusa. Le transizioni vibrazionali sono caratterizzate da uno spettro energetico che si estende, tipicamente, tra 100 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  (12-500 meV). Pertanto, nel caso della radiazione elettromagnetica, queste possono essere rivelate con l'assorbimento di un fotone nello spettro infrarosso (spettroscopia IR), oppure con la corrispondente perdita d'energia di un fotone ottico (spettroscopia Raman). Si ricorda che, in generale, le transizioni attive per assorbimento infrarosso (IR-active transitions) non lo sono per scattering Raman (Raman-active transitions) e viceversa. Così che la combinazione delle due tecniche può dare una descrizione completa dello spettro vibrazionale di una sostanza (Decius e Exter, 1977).

Diverso è il caso dei neutroni. In questo caso, non valgono le regole di selezione per le transizioni di dipolo elettrico, come nel caso dei fotoni, e attraverso la tecnica IINS (Incoherent Inelastic Neutron Scattering) è possibile misurare tutte le transizioni vibrazionali della sostanza con l'ulteriore vantaggio che, grazie all'elevato potere di penetrazione dei neutroni, si pos-

sono misurare agevolmente sostanze opache alla radiazione elettromagnetica. Naturalmente, i fatti sono nella realtà un po' più complessi e anche i neutroni presentano qualche problema di carattere sperimentale (Mitchell et al., 2005). In ogni caso, sia che si utilizzi la spettroscopia IR, quella ottica Raman, oppure quella neutronica, la determinazione sperimentale dello spettro vibrazionale completo (ovvero di una sua parte consistente) di una sostanza rappresenta, come nel caso dello spettro di diffrazione di Bragg, l'equivalente spettroscopico delle impronte digitali.

*b. Materiali nanoporosi: nanotubi di carbonio e MOF's*

Tra i materiali del primo gruppo, i nanotubi di carbonio sono quelli che sono stati studiati per primi. In realtà, l'idea di immagazzinare idrogeno su un substrato di carbonio attivo è abbastanza datata (Carpentis e Peschka, 1976; Chahine e Bose, 1994). Addirittura, nei primi tempi successivi alla sintesi dei nanotubi di carbonio, era stato riportato, per questi materiali, un valore di capacità d'immagazzinamento di oltre il 10% (Dillon, 1997). Con il progresso delle tecniche di produzione e la disponibilità sempre maggiore di campioni meglio caratterizzati, la misura della capacità d'immagazzinamento, effettuata da diversi laboratori in ambito internazionale, ha confermato risultati molto più bassi che, sebbene molto meno eccitanti appaiono più realistici. Per ulteriori dettagli su questi materiali e sull'evoluzione della misura delle loro caratteristiche, si rimanda alla rassegna di Giannasi e Zoppi (Giannasi e Zoppi, 2007). In quest'ambito, il nostro gruppo ha fornito diversi contributi originali effettuando misure sperimentali di diffrazione e spettroscopia. A questo proposito, si ricorda la misura di spettroscopia neutronica, effettuata con lo spettrometro TOSCA a ISIS, su campioni di nanotubi prodotti dall'Università di Salford (UK) mirante a ottenere informazioni sulle modalità di occupazione del sito di adsorbimento da parte della molecola d'idrogeno (Georgiev et al., 2004). A questa misura, hanno fatto seguito altri esperimenti, volti alla caratterizzazione di campioni di nanotubi di carbonio *single walled*. Si ricordano, a questo proposito, l'esperimento di caratterizzazione, tramite la diffrazione neutronica, di nanotubi forniti dall'Università di Montpellier (F) (Giannasi et al., 2007) e le misure Raman effettuate su campioni di nanotubi prodotti dall'Università di Salford (UK) (Seifi et al., 2007). Più recentemente, in collaborazione con i colleghi fiorentini di ICCOM-CNR, abbiamo collaborato alla caratterizzazione spettroscopica di nanotubi di carbonio *multi-walled* funzionalizzati con nitroni ciclici (Giambastiani et al., 2011).

Quasi contemporaneamente ai nanotubi, sono emersi alla ribalta, grazie anche al lavoro pionieristico di Omar Yaghi, materiali nanoporosi più complessi ma che promettevano un più ampio ventaglio di applicazioni, in dipendenza delle diverse composizioni. Questi materiali complessi, i cosiddetti MOF's (Metal Organic Frameworks), sono stati infatti proposti come possibili substrati per l'immagazzinamento di innumerevoli sostanze gassose, tra cui anche l'idrogeno. Negli anni, la produzione di MOF's è cresciuta a dismisura e questi sono stati studiati in maniera sempre più approfondita da innumerevoli laboratori. Anche in quest'ambito, il gruppo di ricerca fiorentino dell'ISC-CNR ha contribuito alla caratterizzazione spettroscopica di questi materiali. Si citano, a titolo d'esempio, un lavoro di caratterizzazione in collaborazione con l'Università di Nottingham (Lin et al., 2009) e un lavoro, tuttora in corso, con i colleghi dell'ICCOM (Rossin et al., 2011).

*c. Materiali nanostrutturati: i clatrati idrati di idrogeno*

I clatrati idrati d'idrogeno rappresentano un caso particolare all'interno del primo gruppo dei materiali nanoporosi. Infatti, per questi materiali particolari, è più corretto parlare di intrappolamento di idrogeno piuttosto che di adsorbimento su pareti di dimensione nanoscopica. I clatrati idrati sono sostanze nelle quali le molecole ospiti sono intrappolate in un reticolo cristallino formato dalle molecole d'acqua. Queste gabbie, che sono formate da un reticolo di strutture poliedriche regolari, si costituiscono grazie all'azione del legame idrogeno, e possono ospitare al loro interno un'ampia varietà di molecole (Sloan e Koh, 2008). Recentemente, queste strutture sono assunte all'attenzione dei ricercatori per la loro capacità di creare problemi di carattere tecnologico. Infatti, grosse formazioni di clatrati idrati di metano, in grado di cioè di limitare la sezione efficace dei gasdotti, sono stati trovati nei metanodotti siberiani. In ogni caso, vale la pena ricordare che i clatrati idrati sono sostanze comuni in natura. Infatti, viene comunemente stimato che i clatrati idrati di metano, presenti nelle profondità oceaniche o nel permafrost delle regioni siberiane e mongoliche, possano costituire una riserva energetica considerevole. I clatrati idrati sono stati recentemente proposti come materiali per un efficace immagazzinamento dell'idrogeno (Mao et al., 2002; Lee et al. 2005). Infatti, i clatrati semplici di idrogeno si formano spontaneamente a temperatura leggermente superiore a 0°C e con una pressione del gas di circa 2 kbar. D'altra parte, una volta formato il cla-



trato, questo può essere stabilizzato, a pressione ambiente, alla temperatura dell'azoto liquido ( $T=77\text{ K}$ ). Clatrati idrati binari, ovvero composti da idrogeno e da una seconda specie molecolare (oltre, naturalmente, all'acqua), possono essere sintetizzati a pressione inferiore. In effetti, clatrati idrati binari d'idrogeno e tetraidrofurano (THF) si formano a pressioni attorno a 50 bar (Florusse, 2004).

I clatrati idrati di idrogeno permetterebbero una capacità di assorbimento, in peso, stimata al 3.8%. Infatti, questi materiali formano un reticolo cubico composto da una combinazione di dodecaedri (solidi regolari formati da 12 pentagoni) che costituiscono le cosiddette gabbie piccole del clatrato, e di esakaidecaedri (solidi regolari formati da 12 pentagoni e quattro esagoni) che costituiscono le gabbie grandi. Le prime contengono una molecola d'idrogeno, mentre nelle seconde possono trovare posto fino a quattro molecole d'idrogeno. Nei clatrati binari, la molecola di THF trova posto nelle gabbie grandi, stabilizzando la struttura del clatrato, così che le gabbie piccole restano disponibili per l'idrogeno. Pertanto, la diminuzione di pressione di formazione del clatrato (da 2000 a 50 bar) viene pagata con la perdita di capacità di immagazzinamento di idrogeno (dal 3.8 all'1% in peso). Ovviamente cambiando le combinazioni delle molecole, cambia la struttura del clatrato e la sua capacità d'immagazzinamento. Comprendere bene quali sono i parametri importanti che determinano queste variazioni e sperimentare nuove combinazioni molecolari rappresenta un'importante attività di ricerca che viene svolta dal gruppo fiorentino dell'ISC-CNR (Celli et al., 2007; Ulivi et al., 2008a; Ulivi et al., 2008b; Giannasi et al. 2008; Celli et al., 2010).

A lato di quest'attività, di carattere applicativo, ci siamo chiesti quali siano le modalità di formazione di un clatrato. In altre parole, ci siamo chiesti come avviene la transizione da una soluzione di acqua liquida, nella quale è dissolto idrogeno molecolare, alla fase solida che costituisce il clatrato. Per questo scopo, abbiamo studiato, tramite la spettroscopia Raman l'evoluzione, in funzione della pressione, di una soluzione satura di idrogeno in acqua a temperatura ambiente e in un intervallo di pressione tra 1 e 1100 bar (Ziparo et al., 2011a). Questi risultati sono solo preliminari, poiché la pressione di formazione del clatrato necessita di una pressione di 2000 bar. Ciò nonostante, i risultati sperimentali ottenuti ci hanno convinto della bontà dell'idea e stiamo progettando un'attrezzatura sperimentale che ci permetterà di raggiungere pressioni più elevate con una cella per spettroscopia ottica.

#### *d. Idruri metallici stechiometrici*

Il vantaggio di utilizzare idrogeno immagazzinato in matrice solida è consistente. Se torniamo a considerare come riferimento l'esempio prima riportato, di un serbatoio da 50 litri di benzina, ricordiamo che la quantità corrispondente (equienergetica) di idrogeno risulta di 6.82 kg. Questa quantità, a sua volta, equivale a circa 91 kg di alanato di sodio ( $\text{NaAlH}_4$ ), i quali occupano un volume di circa 70 litri, e ben si confrontano con la situazione descritta precedentemente dell'immagazzinamento in fase gassosa e consistente in 10 bombole di acciaio da 50 litri ciascuna (a 200 bar), oppure rispetto ai 170 litri (suddivisi in 34 bombole da 5 litri) del gas compresso a 700 bar. Una situazione simile si ottiene considerando l'idruro di magnesio ( $\text{MgH}_2$ ) che presenta caratteristiche simili sia in termini di capacità gravimetrica che volumetrica. Incidentalmente, osserviamo che, se fosse possibili utilizzare il boroidruro di litio ( $\text{LiBH}_4$ ), per immagazzinare un quantitativo di idrogeno equivalente a 50 litri di benzina, sarebbero sufficienti meno di 37 kg di materiale, per un volume di circa 23 litri.

La domanda è quindi: perché non farlo? Perché non possiamo usare direttamente gli idruri stechiometrici per immagazzinare l'idrogeno? La risposta viene dalla chimica e dalla termodinamica. Per estrarre idrogeno dagli idruri metallici, occorre fornire l'energia necessaria a rompere il legame chimico che lega l'idrogeno al metallo. Questo legame non è molto forte nel caso degli idruri interstiziali, ma lo è abbastanza nel caso degli iduri binari e ternari dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. Inoltre, per ricostituire gli idruri originali e *ricaricare* il contenuto in idrogeno occorre spendere altra energia. Se questo doppio costo energetico risulta una frazione consistente dell'energia immagazzinabile sotto forma d'idrogeno, il processo diviene chiaramente inefficiente e limitativo per l'utilizzo del materiale a questi scopi. Infine, non bisogna mai dimenticare il limite imposto dal secondo principio della termodinamica che stabilisce che l'energia ottenibile da un processo termodinamico è *sempre minore* dell'energia che deve essere spesa per attuare quel processo.

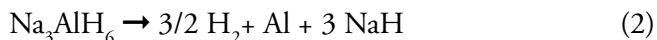
Il fatto è che gli idruri metallici stechiometrici sono generalmente dei composti troppo stabili. Consideriamo, per esempio, l'idruro di magnesio ( $\text{MgH}_2$ ). La sua entalpia di dissociazione è molto alta ( $\Delta H = -74.5$  kJ/mole, il segno meno indica che si deve fornire energia) e quindi, a temperatura ambiente, la pressione di idrogeno in equilibrio con il composto è molto bassa (circa 0.1 Pa) (Stampfer et al., 1960). In effetti, per ottenere una pressione di idrogeno attorno a 1 bar occorre scaldare il composto a 300°C (573 K) e questo comporta un certo dispendio di energia. Al momento della rigenerazione

dell'idruro, il processo di formazione del composto è esotermico, e quindi rilascia energia, ma occorre comunque fornire energia al sistema per permettergli di superare le barriere di potenziale e fare avvenire la reazione chimica. Quindi occorre altra energia e, per il secondo principio della termodinamica, una parte di quest'energia non è recuperabile. Uno dei temi che hanno impegnato maggiormente le attività di ricerca in questo campo è stato, e lo è tutt'ora, quello di trovare delle condizioni sperimentali, se esistono, nelle quali l'idruro possa essere messo in una condizione meno stabile, in maniera da diminuire il dispendio di energia. Per l'idruro di magnesio è stato osservato che varie procedure sono possibili, tra queste ricordiamo il ball milling, la nanomiscelazione con altri materiali (p. es. nanotubi o nanofibre di carbonio) e le miscele solide con altri idruri (Maddalena et al., 2006).

Un secondo esempio di possibile destabilizzazione degli idruri stechiometrici è rappresentato dall'alanato di sodio ( $\text{NaAlH}_4$ ). In questo caso, la reazione di de-idrogenazione della sostanza pura avviene in tre fasi distinte (Zaluska et al., 2000). Nella prima reazione, che avviene a  $185^\circ\text{C}$ , l'idruro ternario si decompone in idrogeno (resa: 3.7% in peso), alluminio, e un secondo idruro intermedio, secondo la reazione:



Una seconda reazione avviene a  $260^\circ\text{C}$ , e l'idruro intermedio si decompone ancora in idrogeno (resa: 1.85% in peso), alluminio, e idruro binario di sodio, secondo la reazione:



La terza reazione, di decomposizione dell'idruro di sodio nei suoi componenti, avviene alla temperatura di  $425^\circ\text{C}$ . Ma poiché questa reazione è praticamente irreversibile (la sua inversa, ovvero la formazione dell'idruro binario a partire dai componenti, sodio e idrogeno, comporta un dispendio eccessivo di energia) questa non viene presa in considerazione in un processo di immagazzinamento dell'idrogeno. Pertanto un processo di rilascio termico che utilizzi l'alanato di sodio comporta il riscaldamento del materiale fino a  $260^\circ\text{C}$ , che non viene considerato eccessivo, con una capacità in peso del 5.5% (= 3.7% + 1.8%). D'altra parte, il processo di reidrogenazione non è semplice. Infatti, il grado di reversibilità viene considerato accettabile se può essere effettuato con idrogeno gassoso a temperatura e pressione non troppo elevate. Il problema è che le reazioni inverse, di re-idrogenazione, producono soltanto tracce

di alanato di sodio, se la temperatura viene limitata a 240°C (a temperatura superiore inizia la dissociazione del NaH) e alla pressione massima di 400 bar. Fortunatamente, è stato scoperto che drogando il materiale con titanio la reazione mostra un grado di reversibilità più favorevole, con una piccola isteresi e una pressione di re-idrogenazione più bassa (Bogdanović e Schwckardi, 1997). Infatti, il processo d'idrogenazione è stato osservato a 180°C con  $p_{\max} = 140$  bar e a 211°C con  $p_{\max} = 170$  bar (Bogdanović e Schwckardi, 1997).

Sebbene il drogaggio con titanio abbia aperto la strada all'utilizzo dell'alanato di sodio come materiale per l'immagazzinamento reversibile dell'idrogeno, esiste ancora un problema che ne limita l'utilizzo. Se consideriamo le reazioni (1) e (2), osserviamo che queste producono alluminio atomico. D'altra parte, l'elevata temperatura delle reazioni favorisce la mobilità atomica e la conseguente clusterizzazione dell'alluminio (ricordiamo che a 185°C, in corrispondenza della prima reazione di rilascio, avviene anche la fusione dell'alanato di sodio). Questo fatto, a sua volta, influisce negativamente sul processo di re-idrogenazione con un decremento della capacità d'immagazzinamento in seguito a diversi cicli di carica e scarica. Il problema consiste, pertanto, nell'impedire che avvenga questo processo di clusterizzazione dell'alluminio.

Dal momento che l'elevata temperatura, e la corrispondente fusione del materiale originario, sono alla base del problema, la soluzione deve essere ricercata in un abbassamento della temperatura di rilascio dell'idrogeno. Questo problema appare insolubile poiché la sua soluzione sembrerebbe implicare una contraddizione della termodinamica. In realtà, occorre considerare che, per effettuare il limite termodinamico, il numero di atomi,  $N$ , deve essere fatto tendere all'infinito. Pertanto se la fenomenologia viene ridotta a un numero piccolo di atomi, ovvero se ci poniamo in condizioni tali che i fenomeni che interessano possano essere ridotti alla scala nano-metrica, le leggi generali della termodinamica divengono meno stringenti e le fenomenologie osservate possono deviare, in maniera sensibile, dal comportamento termodinamico di bulk. Il trucco, se così si può chiamare, consiste pertanto nella preparazione di un composto in cui il materiale attivo (p. es. alanato di sodio) venga disperso finemente in una matrice inerte. Questo si ottiene infiltrando, con alanato di sodio fuso (sotto pressione di idrogeno, in maniera da impedire la de-idrogenazione), una matrice di carbonio attivato tale che il materiale originale venga finemente disperso in piccoli clusters su scala nanometrica. Il materiale risultante, presenta una curva caratteristica di assorbimento molto diversa da quella osservata nel materiale originale (cfr. fig. 4) (Lohstroh et al., 2010).

Si osserva quindi che l'alanato nano-infiltrato evidenzia caratteristiche molto interessanti per quanto riguarda la reversibilità. Infatti, fissata la tem-

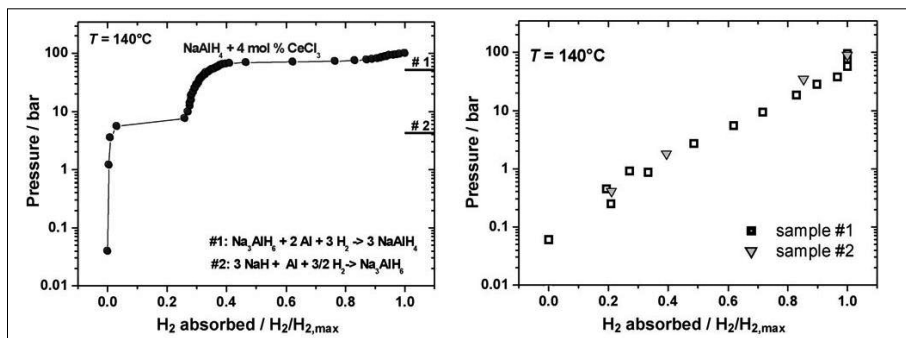


Fig. 4 Reidrogenazione dell'alanato di sodio. A sinistra viene mostrata l'isoterma ( $T=140^{\circ}\text{C}$ ) di ricarica di un campione di alanato di sodio catalizzato con il 4% molare di  $\text{CeCl}_3$ . Si notano: il plateau a circa 6 bar caratteristico della formazione del composto intermedio a partire da  $\text{NaH}$  e  $\text{Al}$  (vedi reazione N. 2 in direzione di ricarica di idrogeno) e un secondo plateau attorno a 80 bar caratteristico della formazione dell'alanato di sodio a partire dal composto intermedio. A destra viene mostrata la ricarica del composto infiltrato, alla stessa temperatura di  $140^{\circ}\text{C}$ . Si noti, in questo secondo caso, la minore pressione necessaria per ottenere la ricarica completa e l'assenza di plateau (Lohstroh et al., 2010)

peratura a  $140^{\circ}\text{C}$ , ovvero ben al di sotto della temperatura di fusione dell'alanato di sodio, la reazione di de-idrogenazione e quella di re-idrogenazione dipendono esclusivamente dalla pressione dell'idrogeno gassoso. Inoltre, la nano-dispersione del materiale attivo, nella matrice di fibre attivate di carbonio, limita la diffusione, e la conseguente aggregazione, dei prodotti di reazione, garantendo una maggiore stabilità del materiale su un elevato numero di cicli successivi di carica e scarica. Su questi composti il nostro gruppo ha effettuato esperimenti di caratterizzazione tramite spettroscopia ottica e neutronica (Colognesi et al., 2011).

Le caratteristiche che abbiamo appena descritto non sono peculiari dell'alanato di sodio ma rivestono una valenza più generale. Esperimenti corrispondenti sono stati effettuati sul boroidruro di magnesio  $[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2]$  fornendo risultati equivalenti che si possono così riassumere: 1) diminuzione della temperatura di rilascio dell'idrogeno e 2) incremento del grado di reversibilità del sistema. In altre parole: destabilizzazione dell'idruro (Fichtner et al., 2009).

Il processo di nanodispersione, d'altra parte, implica qualche problema di carattere diagnostico. Infatti, una delle tecniche diagnostiche più largamente utilizzate in questi casi fa uso della diffrazione dei raggi-X su polveri del campione, analizzate *in-situ* durante l'evoluzione dei processi. Questa tecnica individua i picchi di Bragg caratteristici delle varie fasi che evolvono nel campione e permette, in generale, di seguire in dettaglio l'evoluzione del

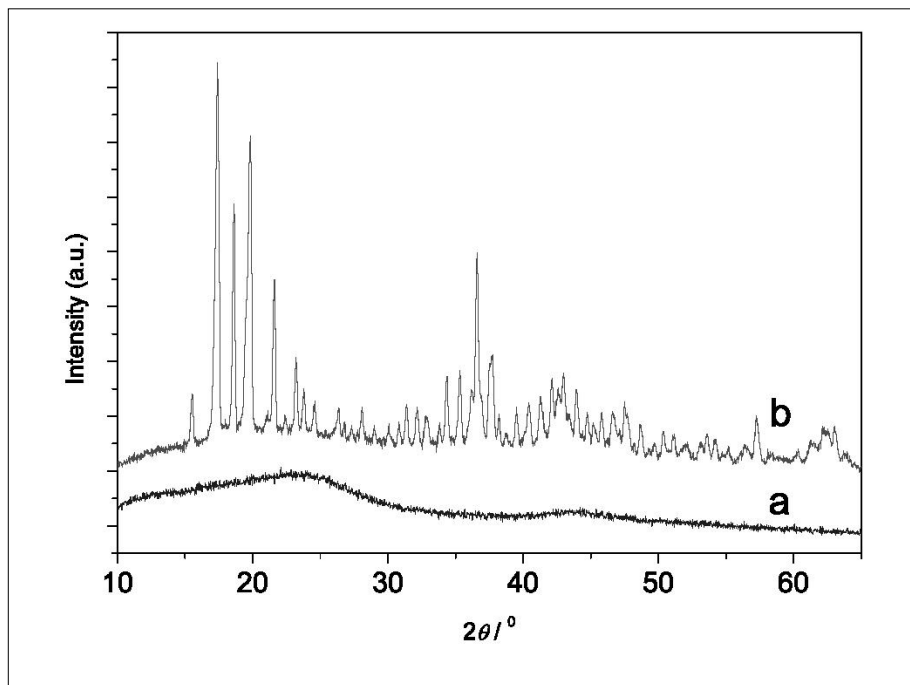


Fig. 5 Confronto delle figure di diffrazione misurate su un campione in polvere (bulk) di boroidruro di magnesio (diffattogramma b, linea superiore) e su un campione in cui la stessa sostanza è stata infiltrata in un supporto di nanofibre di carbonio (diffattogramma a, linea inferiore) (Sartori et al., 2009). La sparizione completa dei picchi di Bragg appare evidente e conferma la nanostrutturazione del  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

processo su scala microscopica. Purtroppo, essendo lo scattering di Bragg un fenomeno di diffusione coerente, quando le dimensioni dei microcristalli diminuiscono al di sotto un certo valore, che generalmente si colloca su una scala nanoscopica, questi picchi tendono ad allargarsi e a scomparire sotto il rumore strumentale.

Il fenomeno appare ben visibile nella figura 5, dove vengono mostrate le figure di diffrazione, misurate con i raggi-X, di un campione di boroidruro di magnesio in polvere (bulk) e la corrispondente figura di diffrazione, della stessa sostanza infiltrata in nanofibre di carbonio (Sartori et al., 2009). Questo problema può essere circoscritto utilizzando tecniche sperimentali diverse. Da un lato, è possibile utilizzare le tecniche di scattering neutronico a basso angolo, che sono in grado di fornire informazioni sulle dimensioni nanometriche dei clusters. Dall'altro, si possono utilizzare le tecniche spettroscopiche (ottiche e/o neutroniche) che consentono di individuare le fasi del campione

senza risentire dei problemi di coerenza tipici dello scattering di Bragg. In questo frangente, divengono molto importanti le tecniche di spettroscopia Raman, che possono essere utilizzate direttamente nel nostro laboratorio.

Il problema si riduce, pertanto, all'identificazione, tramite le tecniche spettroscopiche delle diverse fasi degli idruri coinvolti, e della loro evoluzione in temperatura, allo scopo di determinare la dinamica del sistema, con tecniche *in-situ*, durante i processi termici di assorbimento e desorbimento dell'idrogeno. Naturalmente, in quei casi in cui gli spettri vibrazionali, Raman e neutronici, delle sostanze in gioco non siano stati preventivamente misurati, si rende necessario effettuare esperimenti sul materiale puro allo scopo di determinare l'evoluzione in temperatura delle varie fasi e assegnare a quest'ultime le relative righe vibrazionali. Questa procedura è stata eseguita con successo nel caso del boroidruro di magnesio (Giannasi et al., 2010) e dell'idruro di alluminio (Giannasi et al., 2011).

#### *e. Idruri chimici*

Prima di concludere questo capitolo, dedicato ai materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno, vale la pena spendere qualche parola sulla descrizione degli idruri cosiddetti *chimici* e in particolare sull'ammonio borano. L'ammonio borano  $[\text{NH}_3\text{-BH}_3]$  è un solido molecolare che appare come una polvere bianca ed è stabile a temperatura e pressione ambiente. Questo materiale, sintetizzato nel 1995 all'Università del Michigan, era stato proposto come combustibile solido per i razzi. Recentemente, questa sostanza è stata presa in considerazione per l'immagazzinamento dell'idrogeno. Infatti, come appare dalla formula chimica, ciascuna molecola contiene sei protoni e, inoltre, i due atomi di coordinazione, azoto e boro, sono caratterizzati da un numero di massa relativamente basso, fornendo quindi una capacità teorica per l'immagazzinamento dell'idrogeno del 19.6% in peso.

Negli ultimi anni, sono apparsi innumerevoli lavori scientifici miranti alla caratterizzazione dell'ammonio borano e alla comprensione delle sue caratteristiche al variare della temperatura. La sua struttura molecolare è isoelettronica a quella dell'etano ma le proprietà di singola molecola sono praticamente sconosciute poiché il composto, se riscaldato, si dissocia. Alle condizioni ambientali normali, il materiale è solido e relativamente stabile (tensione di vapore  $< 1 \mu\text{m di Hg}$  a temperatura ambiente). Il punto di fusione è stato determinato a  $107^\circ\text{C}$ , ma la decomposizione del materiale, e il conseguente rilascio d'idrogeno, avviene a temperatura molto più bassa ( $T \approx 70^\circ\text{C}$ ), mentre

la velocità di decomposizione aumenta al crescere della temperatura e diviene molto rapida a 120°C, quando inizia un processo di polimerizzazione con la formazione di  $(\text{NH}_3\text{-BH}_3)_n$ .

Su questo materiale abbiamo recentemente iniziato un'attività di ricerca, mirante alla sua caratterizzazione spettroscopica, tramite spettroscopia Raman, e il lavoro è ancora in corso (Ziparo et al., 2011b).

#### CONSIDERAZIONI FINALI

Nei capitoli precedenti, abbiamo dedicato molto spazio alla discussione delle migliori tecniche d'immagazzinamento dell'idrogeno, prendendo come termine di riferimento il serbatoio di benzina. D'altra parte, occorre anche considerare che tale problema non riguarda solamente il campo dell'autotrazione, ma che esiste un ampio bacino d'utenza legato ai consumi elettrici delle famiglie che utilizzano generatori d'energie alternative (eolico e/o fotovoltaico). In questo caso, ricordiamo che il consumo elettrico medio annuo di una famiglia Italiana è di 2700 kWh, da cui si deduce che l'utilizzo medio giornaliero risulta di 7.4 kWh, corrispondenti a poco più di 2 metri cubi N.P.T. (Pressione e Temperatura Normali:  $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 20^\circ \text{ C}$ ) di idrogeno. Se si considera che una bombola industriale di acciaio, del volume di 50 litri, caricata alla pressione di esercizio di 200 bar, contiene circa 8 metri cubi N.P.T. di idrogeno, si capisce immediatamente che il fabbisogno netto giornaliero familiare rappresenta un quarto di questo contenuto, ovvero una carica della bombola d'idrogeno a una pressione massima di circa 50 bar. Quindi, anche ammettendo una resa elettrica del 50%, la carica di una bombola industriale a 100 bar appare sufficiente a coprire i bisogni giornalieri di una famiglia media.

Ovviamente l'utilizzo statico dell'idrogeno in un ambiente pseudo-familiare rappresenta soltanto una frazione delle possibili applicazioni e le aspettative, in questo campo, sono per lo più rivolte a un utilizzo rivolto alla mobilità (*autotrasporti*) e al trasporto dell'idrogeno. Questo spiega la pressione nella ricerca di materiali innovativi che permettano un immagazzinamento efficiente dell'idrogeno con costi energetici, d'investimento, e di trasporto quanto più possibile ridotti. Lo stesso trasporto di idrogeno in gasdotti non è scevro di difficoltà. Sebbene la tecnica sia nota da circa un secolo (ricordiamo il gas di città, che era composto, essenzialmente, da una miscela d'idrogeno e monossido di carbonio), il trasporto d'idrogeno in tubazioni metalliche può comportare qualche problema, specie sui tempi lunghi, a causa della lenta



diffusione dell'idrogeno nel metallo delle tubature, che lo rendono più fragile e quindi più predisposto a rotture accidentali.

In conclusione, la strada che abbiamo davanti è lunga e irta d'ostacoli. Ma non per questo dobbiamo rinunciare al tentativo di percorrerla a favore di soluzioni che, apparentemente più vantaggiose nell'immediato, potrebbero rivelarsi catastrofiche per il futuro (Fukushima, 2011).

#### RINGRAZIAMENTI

L'autore desidera esprimere la propria gratitudine all'Ente Cassa di Risparmio di Firenze, per il finanziamento del Progetto Firenze Hydrolab, nell'ambito del quale è stata parzialmente finanziata l'attività di ricerca sui materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno svolta presso l'Istituto dei Sistemi Complessi del CNR.

#### RIASSUNTO

In questa comunicazione, l'autore illustra la recente attività di ricerca sui materiali per l'immagazzinamento dell'idrogeno, effettuata presso il CNR-ISC, inquadrandola nel più ampio scenario di una possibile futura transizione dall'attuale Economia del Petrolio a un'Economia dell'Idrogeno.

#### ABSTRACT

In this communication the recent research activity on hydrogen storage materials, carried out at CNR-ISC, is outlined in the more general scenario of a possible transition to a hydrogen-driven economy, as compared to the present oil-driven economy.

#### BIBLIOGRAFIA

- BOGDANOVIĆ B., SCHWCKARDI M. (1997): *Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials*, «Journal of Alloys and Compounds», 253-254, pp. 1-9.
- BP (2010): Statistical Review of World Energy.
- CARPENTIS C. AND PESCHKA W. (1976): *On the storage of hydrogen by use of cryoadsorbents*, in Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference.

- CELLI M., COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M. (2007): *Roto-vibrational dynamics of molecular hydrogen in clathrate hydrates*, «Physical Review B», 76, R-161401.
- CELLI M., COLOGNESI D., ZOPPI M. (2009): *Hydrogen and hydrogen-storage materials*, in *Neutron application in Earth, Energy and Environmental Sciences*, a cura di L. Liang, R. Rinaldi, e H. Schober, Springer, Berlino.
- CELLI M., COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M., GARCIA SAKAI V., RAMIREZ CUESTA A.J. (2010): *Simple and binary hydrogen clathrate hydrates: synthesis and microscopic characterization through neutron and Raman scattering*, «Advances in Science and Technology», 72, pp. 196-204.
- CHAHINE R. AND BOSE T.K. (1994): *Low pressure adsorption storage of hydrogen*, «International Journal of Hydrogen Energy», 19, pp. 161-164.
- COLOGNESI D., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M., RAMIREZ-CUESTA A.J., ROTH A., AND FICHTNER M. (2011): *Raman and inelastic neutron scattering study on a melt-infiltrated composite of sodium aluminum tetrahydride and nano-porous carbon*, «Journal of Physical Chemistry A», Submitted.
- DECIUS J.C., HEXTER R.M. (1977): *Molecular vibrations in crystals*, McGraw Hill, New York.
- DILLON A.C., JONES K.M., BEKKEDAH T.A., KIANG C.H., BETHUNE D.S., HEBEN M.J. (1997): *Storage of hydrogen in single walled carbon nanotubes*, «Nature», 386, pp. 377-379.
- FICHTNER M., ZHAO-KARGER Z., HU J., ROTH A., AND WEIDLER P. (2009): *The kinetic properties of  $Mg(BH_4)_2$  infiltrated in activated carbon*, «Nanotechnology», 20, 204029.
- FLORUSSE L.J., PETERS C.J., SCHOONMAN J., HESTER K.C., KOH C.A., DEC S.F., MARSH K.N., SLOAN E.D. (2004): «Science», 306, pp. 469-471.
- FUKUSHIMA (2011): <http://blog.cleanenergy.org/2011/04/14/april-14-japan-disaster-update/>
- GEORGIEV P.A., ROSS D.K., DEMONTE A., MONTARETTO-MARULLO U., EDWARDS R.A.H., RAMIREZ-CUESTA A.J. AND COLOGNESI D. (2004): *Hydrogen site occupancies in single-walled carbon nanotubes studied by inelastic neutron scattering*, «Journal of Physics: Condensed Matter», 16, L73-78.
- GIAMBASTIANI G., CICCHI S., GIANNASI A., LUCONI L., ROSSIN A., MERCURI F., BIANCHINI C., BRANDI A., MELUCCI M., GHINI G., STAGNARO P., CONZATTI L., PASSAGLIA E., ZOPPI M., MONTINI T., AND FORNASIERO P. (2011): *Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Cyclic Nitrones for Materials and Composites: Addressing the Role of CNT Sidewall Defects*, «Chemistry of Materials», 23, pp. 1923-1938.
- GIANNASI A. E ZOPPI M. (2007): *Single wall carbon nanotubes and hydrogen storage*, in *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, a cura di S. Botti, ISBN: 978-81-7895-282-6.
- GIANNASI A., BOWRON D.T., CELLI M., SAUVAJOL J.L., AND ZOPPI M., (2007): *Structure and purity of single walled carbon nanotube samples*, «Carbon», 45, pp. 943-951.
- GIANNASI A., CELLI M., ULIVI L., ZOPPI M. (2008): *Low temperature Raman spectra of hydrogen in simple and binary clathrate hydrates*, «Journal of Chemical Physics», 129, 084705.
- GIANNASI A., COLOGNESI D., ULIVI L., ZOPPI M., RAMIREZ-CUESTA A.J., BARDAJI E.G., ROEHM E., FICHTNER M. (2010): *High resolution Raman and neutron investigation of  $Mg(BH_4)_2$  in an extensive temperature range*, «Journal of Physical Chemistry A», 114, pp. 2788-2793.
- GIANNASI A., COLOGNESI D., FICHTNER M., ROEHM E., ULIVI L., ZIPARO C., ZOPPI M. (2011): *Temperature behavior of the  $AlH_3$  polymorph by in-situ investigation using high resolution Raman scattering*, «Journal of Physical Chemistry A», 115, pp. 691-699.

- LEE H., LEE J.W., KIM D.Y., PARK J., SEO Y.T., ZENG H., MOUDRAKOVSKI I.L., RATCLIFFE C.I., AND RIPMEESTER J.A. (2005): «Nature», 434, pp. 743-746.
- LIN X., TELEPENI I., BLAKE A.J., DAILLY A., BROWN C.M., SIMMONS J.M., ZOPPI M., WALKER G.S., THOMAS K.M., MAYS T.J., HUBBERSTEY P., CHAMPNESS N.R., AND SCHRÖDER M. (2009): *High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization and Exposed Metal Sites*, «Journal of the American Chemical Society», 131, pp. 2159-2171.
- LOHSTROH W., ROTH A., HAHN H., AND FICHTNER M. (2010): *Thermodynamic Effects in Nanoscale NaAlH<sub>4</sub>*, «ChemPhysChem», 11, pp. 789-792.
- MADDALENA A., PETRIS M., PALADE P., SARTORI S., PRINCIPI G., SETTIMO E., MOLINAS B., LO RUSSO S. (2006): *Study of Mg-based materials to be used in a functional solid state hydrogen reservoir for vehicular applications*, «International Journal of Hydrogen Energy», 31, pp. 2097-2103.
- MAO W.L., MAO H.K., GONCHAROV A.F., STRUZHUKIN V.V., GUO Q., HU J., SHU J., HEMLEY R.J., SOMAYAZULU M., ZHAO Y. (2002): «Science», 297, pp. 2247-2249.
- MITCHELL P.C.H., PARKER S.F., RAMIREZ-CUESTA A.J., TOMKINSON J. (2005): *Vibrational Spectroscopy with Neutrons*, World Scientific, Singapore.
- ROSSIN A., FAIREN-JIMENEZ D., DÜREN T., GIAMBASTIANI G., GIANNASI A., PERUZZINI M., ZIPARO C., ZOPPI M. (2011): In preparazione.
- SARTORI S., KNUDSEN K.D., ZHAO-KARGER Z., GIL BARDAIJ E., FICHTNER M., AND HAUBACK B.C. (2009): *Small-angle scattering investigations of Mg-borohydride infiltrated in activated carbon*, «Nanotechnology», 20, 505702.
- SEIFI M., ROSS D.K., GIANNASI A. (2007): *Raman characterisation of single-walled carbon nanotubes produced by the catalytic pyrolysis of methane*, «Carbon», 45, pp. 1871-1879.
- SLOAN E.D. AND KOH C.A. (2008): *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, III Edizione, Taylor & Francis, New York.
- STAMPFER J.F., HOLLEY C.E., SUTTLE J.F. (1960): *The magnesium-hydrogen system*, «Journal of the American Chemical Society», 82, pp. 3504-3508.
- ULIVI L., CELLI M., GIANNASI A., RAMIREZ-CUESTA A.J., AND ZOPPI M. (2008a): *Inelastic neutron scattering from hydrogen clathrate hydrates*, «Journal of Physics: Condensed Matter», 20, 104242.
- ULIVI L., CELLI M., GIANNASI A., RAMIREZ-CUESTA A.J. AND ZOPPI M. (2008b): *Inelastic neutron scattering and Raman light scattering from hydrogen-filled clathrate hydrates*, «Journal of Physics: Conference Series», 121, 042018.
- ZALUSKA A., ZALUSKI L., STRÖM-OLSEN J.O. (2000): *Sodium alanates for reversible hydrogen storage*, «Journal of Alloys and Compounds», 298, pp. 125-134.
- ZIPARO C., GIANNASI A., ULIVI L., ZOPPI M. (2011a): *Raman spectroscopy study of molecular hydrogen solubility in water at high pressure*, «International Journal of Hydrogen Energy» doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.178.
- ZIPARO C., COLOGNESI D., GIANNASI A., ZOPPI M. (2011b): In preparazione.



FRANCESCO VIZZA\*, MANUELA BEVILACQUA\*, CLAUDIO BIANCHINI\*,  
JONATHAN FILIPPI\*, ALESSANDRO LAVACCHI\*, ANDREA MARCHIONNI\*,  
SIMONETTA MONETTI\*, WERNER OBERHAUSER\*

## Le celle a combustibile: la conversione dell'energia chimica dell'idrogeno in energia elettrica

### INTRODUZIONE

La possibilità di utilizzare sorgenti energetiche naturali e rinnovabili impone limiti legati alle condizioni geografiche, alla densità di popolazione e, in ultima analisi, al costo delle tecnologie necessarie per produrre "energia pulita". L'energia di origine solare, termica, fotovoltaica o eolica, è soggetta a interruzioni e/o fluttuazioni più o meno prevedibili ma comunque certe. La necessità di immagazzinare quindi l'energia di origine solare prodotta, per esempio, di giorno e/o d'estate, per poterla poi utilizzare nei momenti di necessità, per esempio di notte e/o d'inverno, solleva problemi tecnologici non indifferenti. Ma la possibilità di immagazzinare energia sotto forma di idrogeno appare oggi una delle più promettenti e credibili alternative ai combustibili di origine fossile, sia da un punto di vista della produzione-consumo di energia pulita che di efficienza del circuito energetico globale coinvolto nel processo.

Un'economia basata sull'idrogeno dipende tuttavia in misura preminente dall'eco-compatibilità ed economicità della scelta adottata per l'approvvigionamento dell'idrogeno stesso (cioè produzione, distribuzione, accumulo/rilascio). Le attuali tecnologie termochimiche basate sul reforming di idrocarburi producono idrogeno a un prezzo tra 4 e 5 € al Kg a causa delle alte temperature e pressioni richieste e dei costi di separazione e purificazione, inoltre vengono rilasciati sottoprodotti ad alto impatto ambientale: NO<sub>x</sub> e CO<sub>x</sub>. Il DOE (Department of Energy) degli Stati Uniti d'America, come altri organismi Europei, fissano a ca. 2 \$ il costo per la produzione di 1 kg di H<sub>2</sub>.

L'idrogeno non è una fonte di energia già pronta all'uso come i combusti-

\* *Istituto di Chimica dei Composti Organometallici - CNR*

bili fossili. La sua presenza in forma libera sul nostro pianeta è molto ridotta, nonostante esso sia l'elemento più abbondante dell'universo. Se si esclude una presenza marginale di idrogeno in sede di eventi vulcanici, questo elemento si trova unicamente combinato con altri elementi per formare composti di varia natura, i più abbondanti dei quali sono sicuramente l'acqua e gli idrocarburi. Per produrre idrogeno occorre quindi estrarlo da tali composti mediante processi chimici e fisici, che in ogni caso richiedono energia. Un metodo di produzione che possa definirsi economicamente vantaggioso è quindi solo quello in cui la quantità di energia consumata per produrre idrogeno è ovviamente inferiore a quella che si produrrebbe per combustione del carburante medesimo.

Affinché si possa realizzare la *Hydrogen Economy*, sono indispensabili dei dispositivi ad alta efficienza, trascurabile impatto ambientale ed elevato rendimento, che consentano la produzione di energia da idrogeno molecolare o composti che lo contengono in forma atomica. Tali dispositivi sono le celle a combustibile.

#### CELLE A COMBUSTIBILE

Una cella a combustibile è un dispositivo capace di trasformare direttamente l'energia chimica contenuta in un combustibile e in comburente (ossigeno) in energia elettrica.

Il processo di produzione di energia elettrica in una cella a combustibile è silenzioso, senza parti mobili, avviene con evoluzione di calore e di acqua e, in alcuni casi, di  $\text{CO}_2$ , a seconda che il tipo di combustibile impiegato sia idrogeno gassoso ( $\text{H}_2$ ) o altri combustibili. Qualunque sia il combustibile, tutte le celle impiegano come co-reagente (comburente) l'ossigeno atmosferico che viene generalmente trasformato in acqua. In teoria, la produzione di energia elettrica da una cella a combustibile non ha interruzioni finché l'anodo e il catodo vengono riforniti rispettivamente di combustibile e ossigeno.

La temperatura di funzionamento, la natura dell'elettrolita e del combustibile impiegato, differenziano le diverse tipologie di celle a combustibile.

#### *Cella a combustibile a elettrolita polimerico funzionante con idrogeno*

Una moderna cella a combustibile a elettrolita polimerico funzionante a idrogeno è schematizzata in figura 1.

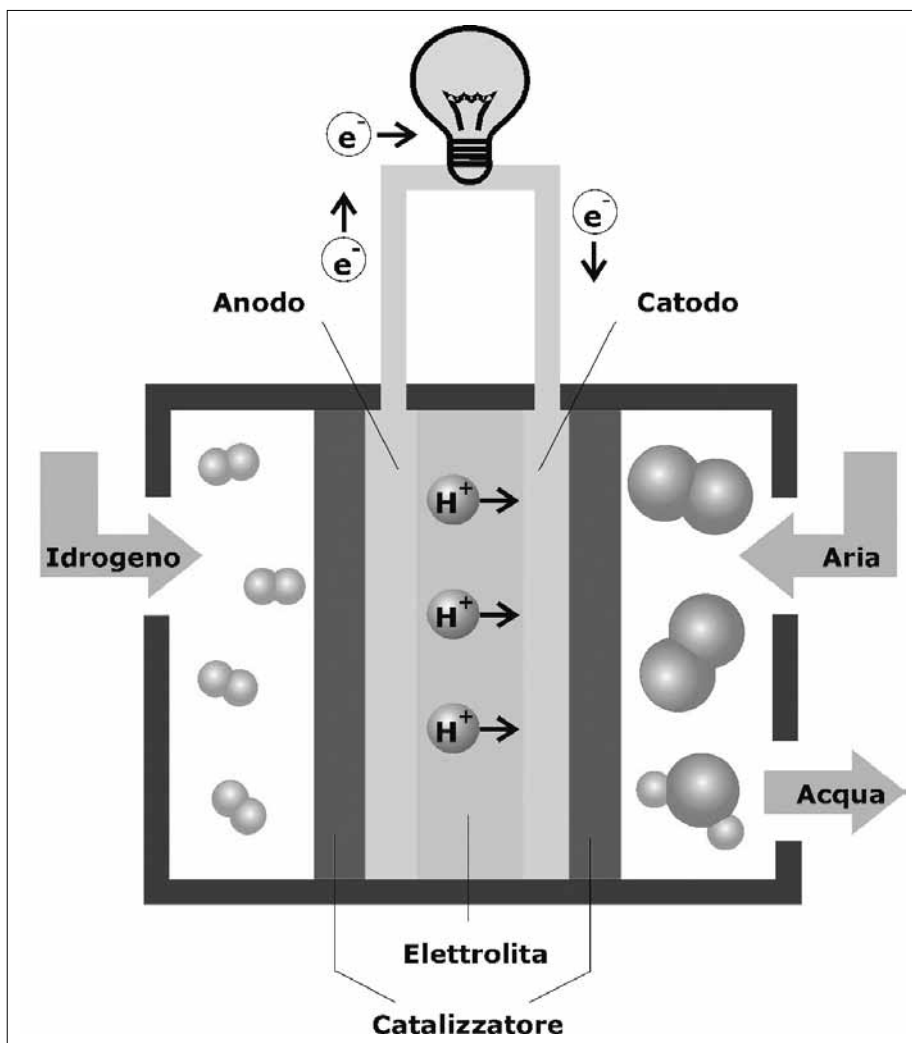


Fig. 1 Schema di funzionamento di una cella a combustibile di tipo PEMFC alimentata con idrogeno

L'apparato è costituito da due elettrodi di materiale poroso e conduttivo separati da una membrana di materiale polimerico permeabile agli ioni chiamati elettrolita. Gli ioni sono particelle costituite da atomi o gruppi di atomi con carica positiva (cationi) o negativa (anioni). Le celle a idrogeno contenenti membrana polimerica sono note con l'acronimo PEMFC da Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. Nel caso di membrane permeabili solo ai cationi come quella mostrata in figura 1, l'idrogeno viene ossidato all'anodo

(elettrodo negativo) secondo la reazione (1) generando protoni ( $H^+$ ) ed elettroni ( $e^-$ ).

I protoni migrano attraverso la membrana verso il catodo (elettrodo positivo) dove vengono utilizzati, insieme agli elettroni provenienti dall'anodo, nella reazione di riduzione dell'ossigeno atmosferico ad acqua (reazione 2):



Il processo mediante il quale idrogeno e ossigeno si combinano per dare acqua ed energia può essere descritto dalla reazione complessiva 3 che è la somma delle reazioni 1 e 2 ed è accompagnato dalla produzione di elettricità e calore:



Sia la reazione anodica che quella catodica avvengono su catalizzatori (denominati elettrocatalizzatori), costituiti da lamine metalliche o da particelle metalliche di dimensioni nanometriche ( $10^{-9}$  m), disperse su un materiale conduttivo e poroso (es. carbone). I catalizzatori per celle a idrogeno di tipo PEMFC sono quasi esclusivamente costituiti da platino o leghe platino-rutenio e hanno lo scopo di accelerare la velocità delle reazioni anodiche e catodiche. Il ruolo dei catalizzatori, insieme a quello dell'elettrolita, è quindi di fondamentale importanza per il funzionamento delle celle a combustibile.

Nelle PEMFC l'elettrolita polimerico è generalmente costituito da Nafion®, una membrana polimerica fluorurata dello spessore di circa 50-200 micrometri, contenente al suo interno ioni negativi (di solito solfonati o carbossilati), capace per questo di permettere il passaggio dei protoni verso il catodo ma non quello degli elettroni. Questi ultimi sono costretti a percorrere il circuito esterno generando una differenza di potenziale e quindi una corrente che può essere utilizzata per produrre un lavoro di tipo elettrico prima del suo ritorno al catodo. La membrana Nafion®, come altre membrane polimeriche a scambio protonico, lavora efficacemente tra 70 e 100 °C, limitando in tal modo il funzionamento delle PEMFC a temperature superiori a 100 °C.

Il voltaggio ideale ottenibile con una singola PEMFC è di circa 1.23 V a 25 °C, tuttavia per varie ragioni (legate all'insorgere di sovratensioni generati da fenomeni di trasporto di massa, di resistenza ohmica, di diversa velocità delle reazioni agli elettrodi) si ottengono voltaggi nell'ordine di 0.7 V e correnti comprese tra 300 e 800 mW/cm<sup>2</sup>. Potenze e voltaggi maggiori sono



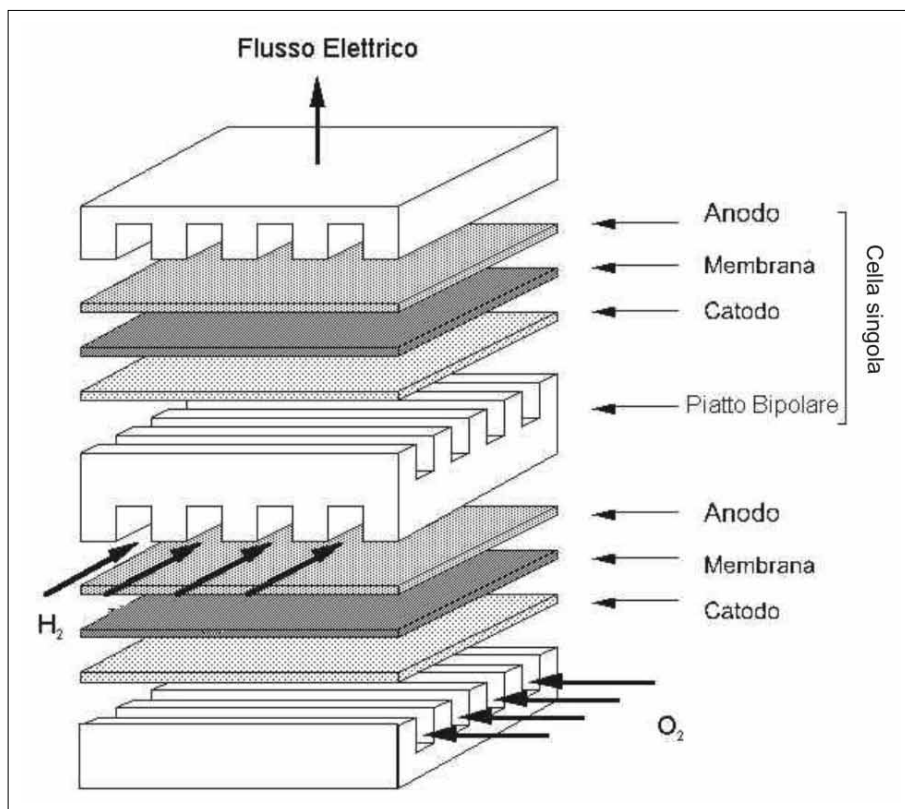


Fig. 2 Schema di uno stack con più celle planari

ottenibili ponendo in serie, per mezzo di piatte bipolari, più celle singole a formare un cosiddetto stack (fig. 2). Gli stack possono essere a loro volta assemblati in moduli per ottenere generatori di potenza più elevata, fino a 350 kW, aventi molteplici impieghi, come la cogenerazione di energia elettrica e calore per usi civili, industriali e per l'autotrazione.

Le principali caratteristiche delle celle di tipo PEMFC possono essere così riassunte:

- Temperatura di esercizio: 70-100 °C
- Elettrocatalizzatori anodici e catodici: platino
- Combustibile:  $H_2$  (puro o *reformato*)
- Ossidante: ossigeno, aria
- Efficienza elettrica: 40-60 %
- Densità di potenza: 300-900 mW/cm<sup>2</sup>
- Tecnologia disponibile: 1-350 Kw

*Sviluppo di elettrocatalizzatori per celle PEMFC  
a basso contenuto di metalli nobili*

Le celle PEMFC presentano una serie di problematiche la cui risoluzione può portare a una loro più vasta diffusione e applicazione. Attualmente, l'attenzione è focalizzata a risolvere i problemi che presentano sia le membrane a elettrolita polimerico che gli elettrocatalizzatori.

Alla membrana sono in particolare richieste: i) elevata conducibilità protonica o anionica; ii) buona capacità filtrante: la membrana deve permettere il passaggio di protoni o anioni, ma deve essere impermeabile al gas anodico ( $H_2$ ) e al gas catodico ( $O_2$ ); iii) facile processabilità; iv) elevata stabilità termica e chimica; v) basso costo.

L'altro importante aspetto riguarda l'efficienza del catalizzatore e il suo costo. I catalizzatori attualmente impiegati sono costituiti da nanoparticelle metalliche di Pt supportati su carboni conduttivi. La quantità di platino necessaria per una PEMFC, affinché possa generare densità di corrente intorno ai 400-800 mW/cm<sup>2</sup>, è generalmente molto elevata (0,8 mg/cm<sup>2</sup>). La quantità di platino aumenta proporzionalmente all'aumentare della potenza richiesta, fino a circa 150 g di platino per veicolo nelle celle per autotrazione. Utilizzando queste quantità di metallo nobile, l'intera produzione mondiale di platino basterebbe a produrre solo 1 milione di veicoli di medie dimensioni all'anno. È quindi non realistico pensare all'utilizzo di platino per la produzione su vasta scala di celle a combustibile per autotrazione.

Un obiettivo di primaria importanza delle ricerche nel campo delle celle a combustibile è pertanto lo sviluppo di nuovi ed efficienti elettrocatalizzatori, sia a basso contenuto di platino (0,08-0,1 mg/cm<sup>2</sup>) o altri metalli nobili, sia a base di metalli non-nobili, maggiormente disponibili, quindi a basso costo, e a trascurabile impatto ambientale.

A tale scopo sono stati sintetizzati elettrocatalizzatori anodici a base di metalli di transizione contenenti piccole quantità di platino o di palladio, mediante un protocollo sintetico che prevede la deposizione spontanea di un metallo nobile sui metalli non nobili.

La deposizione "spontanea", cioè senza l'ausilio di agenti riducenti, è eseguita su catalizzatori nanostrutturati preparati a partire da sali di metalli di transizione Fe, Co e Ni (in miscele ternarie, binarie o singoli sali) e polimeri templanti ottenuti per condensazione di un 1,3-diolo, contenente azoto coordinante, con fenolo o un fenolo 3,5-disostituito e formaldeide, in presenza di un catalizzatore acido o basico in miscele acqua/alcol e a temperatura com-

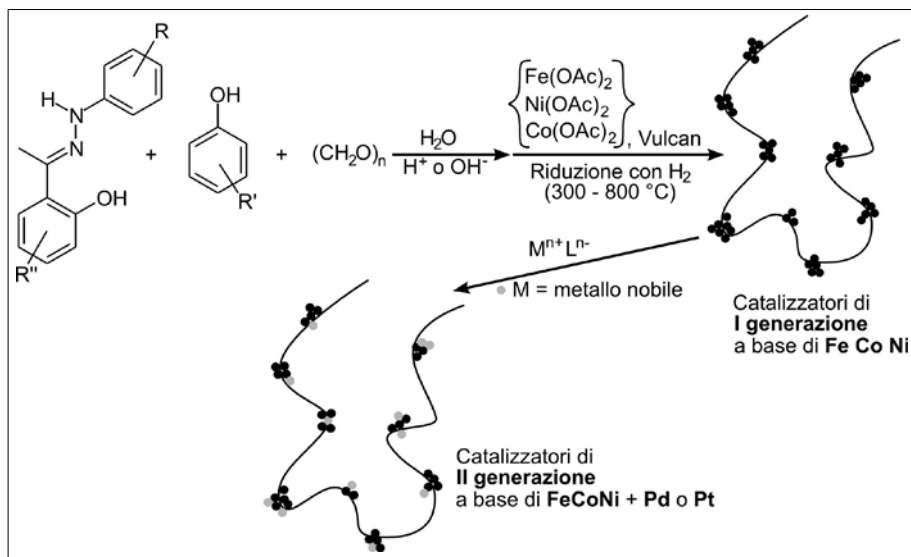


Fig. 3 Sintesi di elettrocatalizzatori mediante deposizione spontanea di metalli nobili su catalizzatori preformati a base di metalli non nobili

presa fra  $20-150^\circ\text{C}$  e aventi un peso molecolare compreso fra 1000 e 50000 (Barbaro et al., 2006a; Barbaro et al., 2006b; Bert et al., 2005).

Eseguita la complessazione dei sali metallici da parte delle resine templanti sopra descritte, le resine metallizzate vengono fatte adsorbire su supporti carbonacei conduttivi. I materiali ottenuti vengono ridotti con tecniche dello stato dell'arte, come trattamento con idrogeno gassoso ad alta temperatura o la riduzione mediante altri agenti riducenti chimici come sodio boro idruro o idrazina.

Il trattamento con idrogeno ad alta temperatura è eseguito nell'intervallo tra  $300$  e  $800^\circ\text{C}$ . Il solido ottenuto viene sospeso in acqua e un sale di un metallo nobile come potassio tetracloropalladato  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  o potassio esacloroplatinato ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) viene lentamente aggiunto alla sospensione. Non viene eseguita un'ulteriore riduzione dei metalli nobili con altri agenti riducenti. Il prodotto risultante è filtrato, lavato con acqua e seccato.

L'applicazione di questo metodo sintetico applicato alla preparazione di catalizzatori a base di leghe ternarie Fe-Co-Ni ha permesso la preparazione di catalizzatori anodici per PEMFC dotati di grande stabilità e attività. Il procedimento generale di sintesi dei nuovi catalizzatori tetrametallici Fe-Co-Ni-Pt e Fe-Co-Ni-Pd a partire dalle reazioni di complesso-formazione dei sali di Fe(II), Co(II) e Ni(II) con resine sintetiche precedentemente descritto, è mostrato nella figura 3.

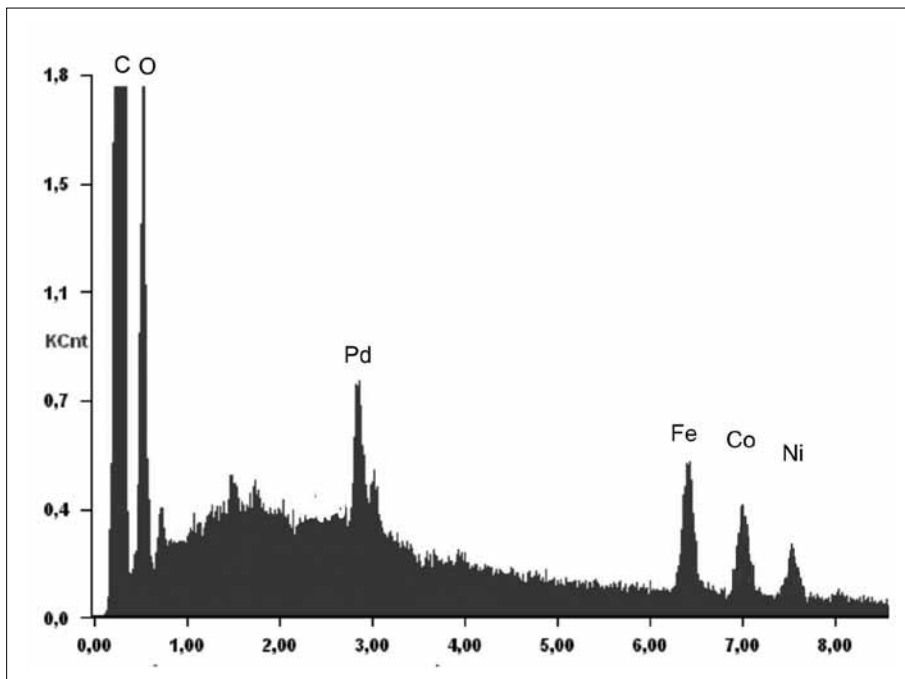


Fig. 4 Spettro EDS di un catalizzatore supportato su Vulcan XC-72R (0.8 tor, 16 KeV, 3000 ingrandimenti).

Fe = 1.2 wt. %, Co = 0.9 wt. %, Ni = 0.8 wt. %, Pd = 1.1 wt. %

Lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche e morfologico strutturale dei diversi catalizzatori sintetizzati è stata eseguita mediante analisi di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e in scansione (SEM, ESEM, STEM), analisi termogravimetriche (TGA), riduzioni a temperatura programmata (TPR), analisi EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) e misure ICP e EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). La figura 4 riporta uno spettro di un catalizzatore FeCoNi-Pd/C supportato su Vulcan XC-72.

Con questi catalizzatori sono stati realizzati gli anodi delle celle PEMFC monoplanari usate per i test elettrochimici.

È stato osservato che la temperatura di idrogenazione delle resine metallizzate disperse su materiali carbonacei ha un effetto diretto sulle prestazioni delle celle. Infatti, con catalizzatori trattati a 460 °C le celle rilasciano densità di potenza più basse e resistenza di cella più alte rispetto alla celle realizzate con catalizzatori trattati a una temperatura superiore a 500 °C. Questo effetto può essere spiegato dalla minore quantità di residuo organico del polimero

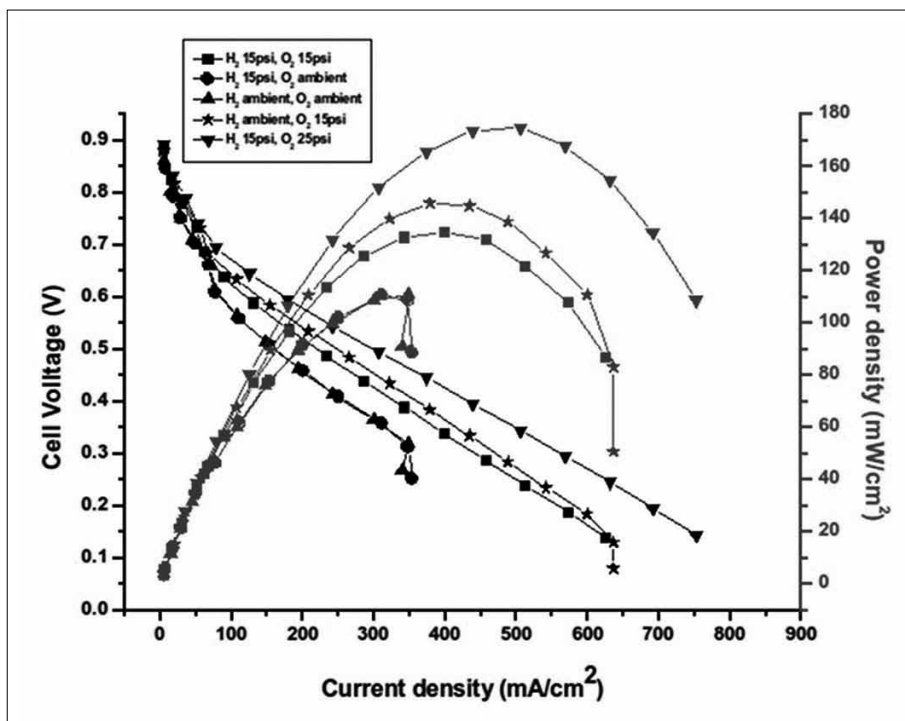


Fig. 5 Curve di polarizzazione e di densità di potenza di una cella attiva con anodo Fe-Co-Ni-Pt alimentata con idrogeno e ossigeno alle temperature di 90/ 80/ 80 °C

templante ancora presente nei catalizzatori preparati a più alta temperatura. La presenza di eccessivo residuo organico, se da un lato evita la sinterizzazione delle particelle metalliche, dall'altro sfavorisce un'efficiente decorazione con platino o palladio del catalizzatore trimetallico Fe-Co-Ni. Inoltre, il residuo organico abbassa la conducibilità elettronica del catalizzatore.

È stato inoltre osservato che le PEMFC con anodi contenenti catalizzatori a base di lega trimetallica Fe-Co-Ni decorata con palladio sono sempre meno performanti con il tempo. L'ipotesi più plausibile, che rende spiegazione di questo fenomeno, è che le particelle di palladio preferiscono assorbire idrogeno molecolare piuttosto che scinderlo in atomi e quindi in protoni ed elettroni. Nella figura 5 sono riportate le curve di potenza e di polarizzazione di una MEA così costituita:

- Anodo realizzato su Carbon cloth con il catalizzatore Fe-Co-Ni-Pt (carico catalizzatore totale 12,6 mg/cm<sup>2</sup>, di cui 1.1 mg/cm<sup>2</sup> di Pt.
- membrana Nafion® 212 NRE (membrana commerciale)

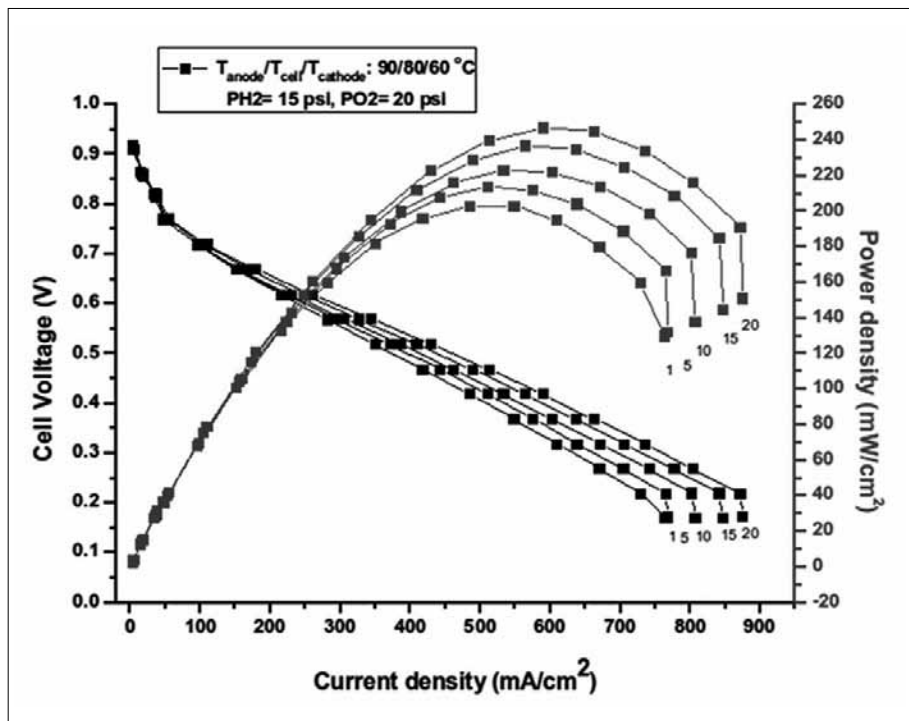


Fig. 6 Test di stabilità di cella

- Catodo realizzato su Carbon cloth con Pt/C 20% + 25% di Nafion®, carico metallico  $3,5\text{ mg/cm}^2$ .
- Temperatura dei vari elementi:  $T_{\text{anode}}/T_{\text{cell}}/T_{\text{cathode}} = 90/80/80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Come si può osservare dalle curve riportate in figura 5, i risultati sono molto interessanti se si considera la bassa quantità di platino impiegato (circa 1% in peso della massa totale del catalizzatore anodico).

Inoltre, test di stabilità realizzati mediante cicli successivi hanno evidenziato un significativo miglioramento delle prestazioni del catalizzatore e di conseguenza dell'attività di cella (fig. 6) fino ad arrivare al notevole risultato di  $240\text{ mW cm}^{-2}$  dopo 20 cicli.

La realizzazione di catalizzatori nano-strutturati a base di metalli della prima serie di transizione e piccole quantità di metalli nobili come palladio o platino, porta alla considerazione che la peculiare microstruttura dei nanosistemi è alla base di caratteristiche strettamente dipendenti dalle dimensioni degli aggregati e dalle loro interazioni mutue, che, a loro volta, determinano l'insorgenza di proprietà funzionali inaspettate. A tale proposito, la possibilità

di controllare le caratteristiche chimiche e fisiche dei nanosistemi mediante adeguate tecnologie di sintesi e di processing risulta quindi un potente strumento per risolvere problemi tecnologici anche complessi, raggiungendo potenzialità imprevedibili sino a pochi anni addietro.

#### CELLE A COMBUSTIBILE AD ALCOL DIRETTO

Con il termine DAFC (direct Alcohol Fuel Cell) si indicano tutte le celle alimentate con alcoli. La più diffusa cella DAFC utilizza il metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ed è conosciuta come cella a metanolo diretto (DMFC, da Direct Methanol Fuel Cell). L'intervallo ottimale di temperatura di esercizio è tra 70 e 100 °C. Nelle DMFC, il metanolo viene ossidato all'anodo per dare protoni, elettroni e  $\text{CO}_2$ , mentre il processo catodico è del tutto analogo a quello delle PEMFC (Antolini, 2007).

Le celle DAFC, alimentate con alcoli aventi un peso molecolare più alto del metanolo, stanno suscitando un grande interesse, poiché questi combustibili presentano una bassa tossicità, un alto punto di ebollizione, un'alta energia specifica e alcuni di essi sono risorse rinnovabili. L'etanolo, il glicerolo e il glicole etilenico, appartengono a questa categoria e possono essere prodotti da biomasse di seconda generazione derivati da scarti agricoli o residui urbani (etanolo) e come sottoprodotto della produzione di biodiesel (glicerolo). Il platino è anche in questo caso il metallo utilizzato per la realizzazione di elettrodi per DAFC. Solo le celle di tipo DMFC (*direct methanol fuel cell*) sono in grado di produrre densità di corrente di qualche decina di  $\text{mW cm}^{-2}$  ed esistono dispositivi commerciali capaci di fornire potenze fino a 100 W. Alcoli superiori come l'etanolo e il glicerolo, sono più difficili da ossidare quando nelle celle a combustibile gli elettrodi anodici sono a base di platino (anche con un alto carico), da solo o in lega con altri metalli come Sn o Ru (Vigier et al., 2006). Le migliori performance ottenute con questi catalizzatori sono dell'ordine di  $90 \text{ mW cm}^{-2}$  a 90 °C con alcol etilico come combustibile, ma i catalizzatori subiscono una drastica passivazione da CO che è un intermedio di ossidazione dell'etanolo (Lamy et al., 2002 ).

Molti sforzi sono quindi diretti alla progettazione di strutture catalitiche anodiche e catodiche per DAFC che non contengano platino e che siano capaci di ossidare alcoli primari e secondari con veloci cinetiche e tollerabile disattivazione (Cui et al., 2009). In questo contesto, le DAFC che operano in ambiente alcalino, con elettroliti solidi costituiti da membrane a scambio

anionico (AEM) presentano una serie di vantaggi che possono essere così riassunti:

- Uso di metalli nobili e non nobili per realizzare gli elettrocatalizzatori.
- Migliorata cinetica di reazione sia agli anodi che ai catodi, in particolare basso over-voltaggio nella ossidazione degli alcoli.
- Ridotto alcol cross-over dal compartimento catodico al compartimento anodico.
- Facile management dell'acqua che si forma all'anodo dove esiste già una soluzione acquosa.
- Ridotto rischio di corrosione dei materiali, incluso i catalizzatori e materiali di supporto.
- Ridotto adsorbimento di specie intermedie che possono limitare l'elettrocatalisi.
- Immunità verso attacchi di radicali perossidi.

### *Celle DAFC progettate e realizzate all'ICCOM-CNR*

La peculiarità delle DAFC, a differenza delle altre tipologie di celle a combustibile, è quella di convertire l'energia libera di un alcol in energia elettrica e nello stesso tempo formare dei prodotti di ossidazione e non  $\text{CO}_2$  (Bianchini e Shen, 2009). Un ruolo fondamentale che permette questo risultato è svolto dall'elettrocatalizzatore anodico in grado di promuovere l'ossidazione parziale dell'alcol a un composto carbonilico, a volte in maniera selettiva, e con una veloce cinetica di reazione (Otsuka et al., 2003; Otsuka e Yamanaka, 1988; Bissot, 1987). Questo approccio, fondamentale per la realizzazione di una chimica sostenibile, ha portato a limitati risultati scientifici e a nessuna applicazione industriale, fino a quando un gruppo di ricercatori dell'ICCOM-CNR ha sviluppato delle MEA (Assemblati Membrane Elettrodi) che permettono la selettiva conversione di alcoli in carbossilati e, al contempo, rilasciano elevate densità di potenze (Bianchini et al., 2009).

Le potenze ottenute possono essere sufficienti per alimentare la batteria di dispositivi di elettronica portatile per migliaia di ore (Barbaro et al., 2006; Bert et al., 2005).

La caratteristica peculiare delle MEA sviluppate all'ICCOM consiste nella realizzazione di nuovi elettrocatalizzatori nanostrutturati a base di Pd (Bambagioni et al., 2009).

Il protocollo sintetico di questi catalizzatori prevede la reazione in acqua tra un sale di Pd(IV) e una lega Ni-Zn or Ni-Zn-P supportata su un mate-



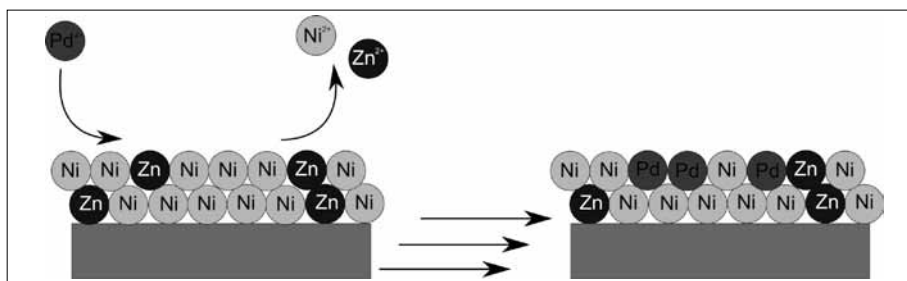


Fig. 7 Deposizione spontanea di Pd su una lega Ni-Zn

riale conduttivo e poroso come Vulcan XC-72. La reazione che avviene è una transmetallazione redox che permette di ottenere dei materiali strutturalmente e morfologicamente unici, denominati Pd-(Ni-Zn)/C e Pd(Ni-Zn-P)/C (C = Vulcan). La caratterizzazione di questi materiali, condotta mediante misure di microscopia elettronica HRTEM, EXAFS, XPRD e XANES, mostra che la loro superficie contiene particelle estremamente piccole (0.5-1 nm) altamente disperse e aggregati cristallini in forma di cluster di Pd e Ni, come pure di siti di palladio single-site. Misure di voltammetrie cicliche e potenziometriche hanno mostrato che questi catalizzatori superano di gran lunga le performance dei catalizzatori anodici noti nello stato dell'arte, specialmente in ambiente basico, sia in termini di onset di potenziale -0.45 V vs RHE) che di densità di corrente specifica che arriva a  $3600 \text{ A g}_{(\text{Pd})}^{-1}$ .

Uno schema semplificato delle DAFC descritte in questo articolo è mostrato in figura 8.

La MEA è formata da anodi Pd-(Ni-Zn)/C or Pd(Ni-Zn-P)/C su nichel mesh, il catodo da catalizzatori Fe-Co su carbon paper (Bambagioni et al., 2011) e una membrana a scambio anionico commerciale (Tokuyama A-006).

Al catodo ogni molecola di ossigeno insieme all'acqua è ridotta, dagli elettroni provenienti dall'anodo (eq. 4), a  $4 \text{ OH}^-$ . I gruppi idrossilici che si formano, attraversano la membrana a scambio anionico e arrivano all'anodo dove partecipano alla reazione di ossidazione dell'alcol. In virtù della natura degli elettrocatalizzatori di Pd realizzati all'ICCOM, l'ossidazione termina con la formazione di un acido carbossilico. Infatti, l'etanolo è convertito in acido acetico che a sua volta, a opera dei gruppi  $\text{OH}^-$ , è trasformato ad acetato (eq. 5). Le concentrazioni ottimali di etanolo e idrossidi di metalli alcalini (KOH, NaOH) per ottenere una selettività del 100% in acetato sono rispettivamente il 10 wt% e 2 M, come evidenziato da misure *in-situ* FTIR (Wang et al., 2011).

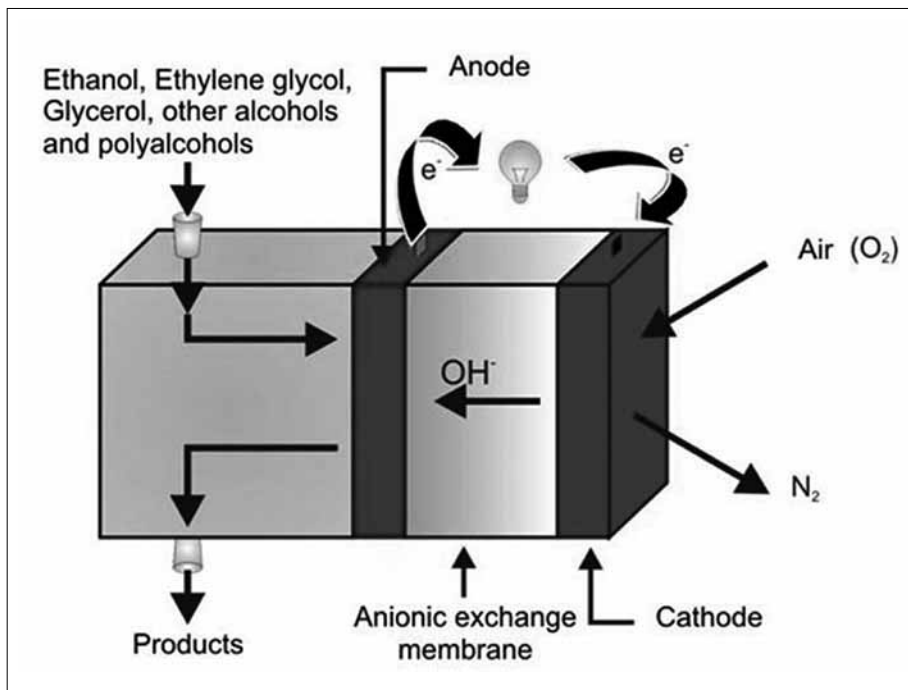
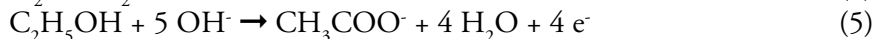


Fig. 8 Schema di una DAFC che opera in ambiente alcalino



In queste condizioni una DEFC (Direct Ethanol Fuel Cell) di tipo passivo rilascia  $60 \text{ mW cm}^{-2}$  a  $22^\circ\text{C}$  (fig. 9) mentre  $160 \text{ mW cm}^{-2}$  possono essere ottenuti a  $80^\circ\text{C}$  (fig. 10)<sup>6</sup>. In entrambi i casi l'etanolo è convertito in acetato.

Misure galvanostatiche condotte in una cella attiva a  $60^\circ\text{C}$ , mostrano che la selettività è mantenuta per centinaia di ore con un tollerabile incremento della polarizzazione (meno del 15% in 300 h). È importante sottolineare due aspetti: attualmente l'acido acetico è prodotto mediante due processi industriali detti CATIVA e MONSANTO dove, elettrocatalizzatori costosi base di Rh e Ir, promuovono la carbonilazione del metanolo a opera del CO in presenza di ioduro di metile (reagenti ottenuti da combustibili fossili); le celle DEFCs producono sodio acetato o potassio acetato che hanno un costo superiore all'etanolo e all'acido acetico.

La densità di potenza di uno stack costituito da quattro celle monoplanari air-breathing ( $5 \text{ cm}^2$ ) è sufficiente a caricare la batteria di un cellulare o ad

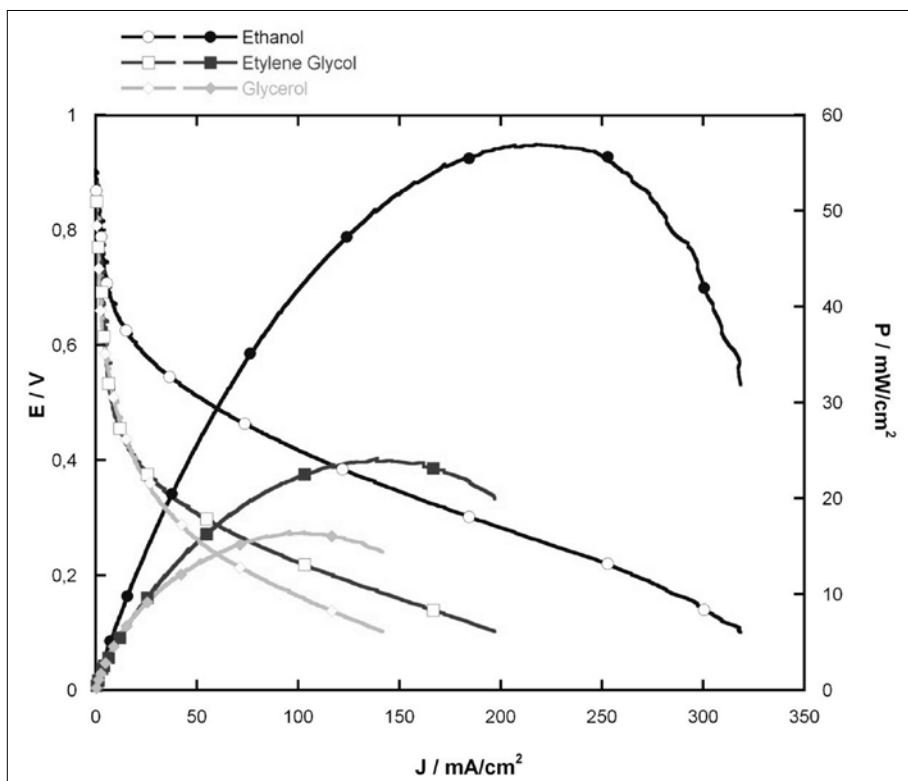


Fig. 9 Curve di polarizzazione e di potenza di una DAFC air breathing alimentata con etanolo (10 wt%), glicole etilenico (5 wt%) o glicerolo (5 wt%) in 2M KOH a 22 °C

alimentare una torcia elettrica (fig. 11). Dai valori riportati nella figura 10, si evince che densità di potenze di 100-200 W posso essere ottenute con un relativamente basso numero di unità monoplanari.

Studi sperimentali e teorici hanno permesso di ipotizzare il meccanismo di chemo-selettività dell'ossidazione dell'etanolo a opera di elettocatalizzatori di Pd su leghe Ni-Zn (Wang et al., 2011; Bambagioni et al., 2009). In particolare è stato stabilito che i due metalli, palladio e nichel, favoriscono la reazione del gruppo acetile con l'idrossile sulla superficie del catalizzatore per dar luogo alla formazione dell'acetato (fig. 12).

La sostituzione dell'etanolo con glicole etilenico porta a una diminuzione delle performance delle celle, come mostrato nelle figure 9 e 10, ma significative densità di potenze sono comunque ottenute, insieme alla formazione di glicolato e ossalato come prodotti di ossidazione (Bambagioni et al., 2010b). Col tempo il glicolato è convertito in formiato, che si forma per rottura del

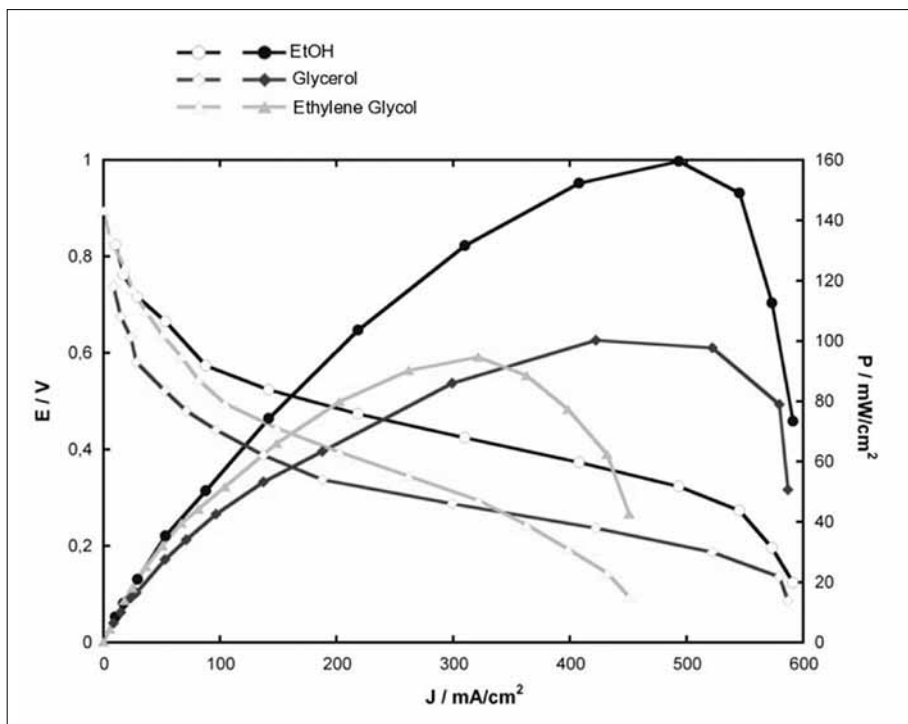


Fig. 10 Curve di polarizzazione e di potenza di una DAFC air breathing alimentata con etanolo (10 wt%), glicole etilenico (5 wt%) or glicerolo (5 wt%) in 2M KOH a 22 °C. a 80 °C. flusso di O<sub>2</sub> 200 mL min<sup>-1</sup>; flusso di combustibile 4 mL min<sup>-1</sup>

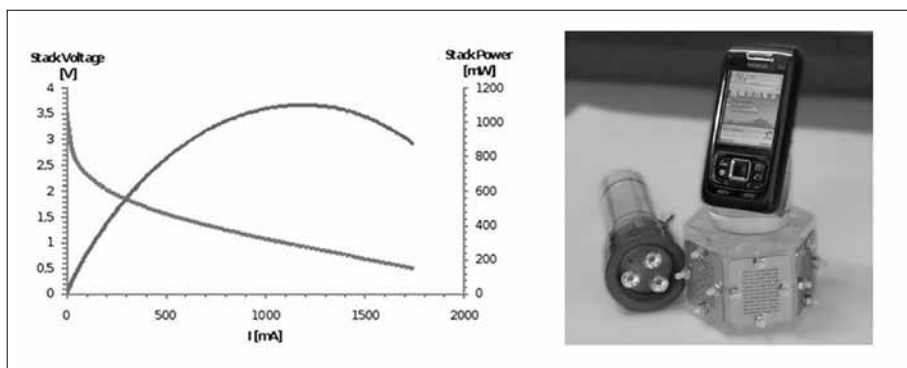


Fig. 11 Curve di polarizzazione e di potenza di quattro DEFC air-breathing e il loro impiego per caricare la batteria di un cellulare o una cella monoplanare per alimentare torcia elettrica

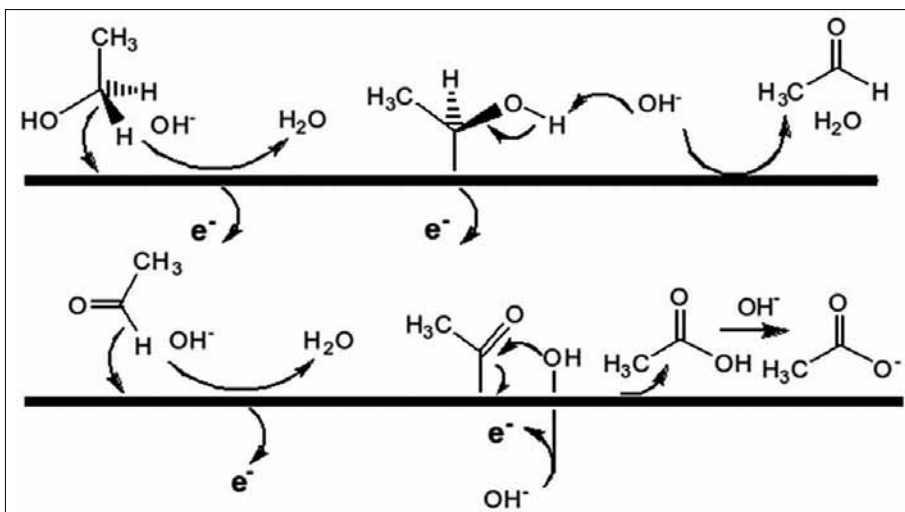


Fig. 12 *Meccanismo proposto per la conversione selettiva dell'etanolo in acetato su elettrocatalizzatori a base di Pd in ambiente alcalino*

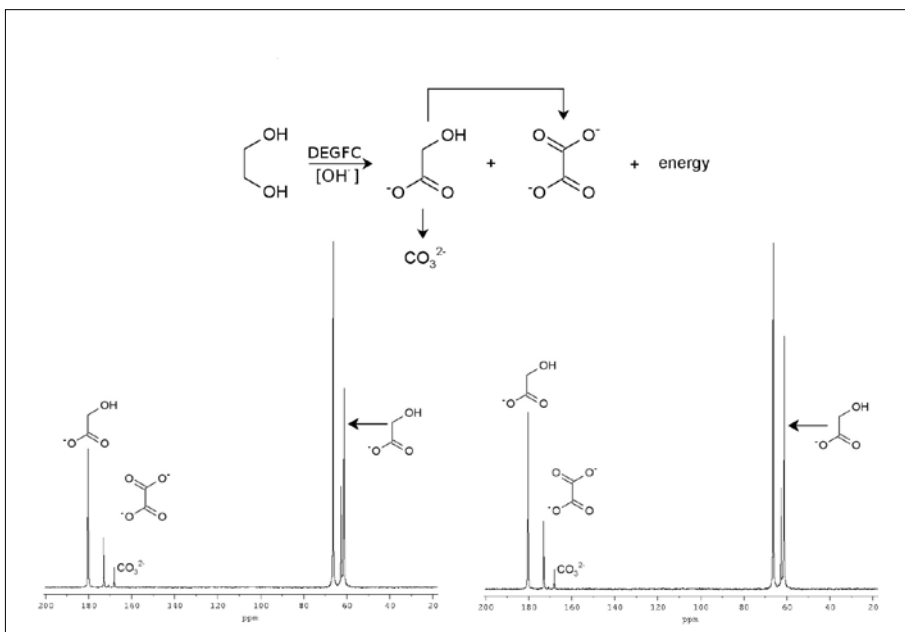


Fig. 13 *Conversione di glicole etilenico. Spettri  $^{13}\text{C}$  NMR dell'esausto di cella dopo 12 and 24 ore (destra) a 250 mA*

legame C-C, e formazione di  $\text{CO}_3^{2-}$ . Successivi esperimenti hanno mostrato che l'ossalato non è ossidato dai catalizzatori Pd-(Ni-Zn)/C, mentre l'acido glicolico è trasformato a ossalato e carbonato.

Il glicerolo è convertito in una miscela di prodotti, alcuni dei quali (glicolato and tartronato) sono utilizzati nell'industria cosmetica e farmaceutica. Il lattato, invece, è il maggior prodotto di ossidazione dell'1,2-propandiol.

#### PRODUZIONE DI $\text{H}_2$ E CHEMICALS DA RISORSE RINNOVABILI MEDIANTE ELETTROCATALISI

La riduzione elettrochimica dell'acqua rappresenta l'alternativa più significativa alla produzione dell'idrogeno da combustibili fossili ed è l'unico metodo che, tollerando fluttuazioni di elettricità, permette l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (fotovoltaico, eolico, bio-masse, geotermico, ecc.). Essa permette, inoltre, di ottenere idrogeno puro al 99.999%.

Un elettrolizzatore è un dispositivo essenzialmente costituito da una cella contenente la soluzione da idrolizzare, due elettrodi sulla superficie dei quali, grazie al passaggio di corrente, avvengono le reazioni di ossido/riduzione, e una soluzione concentrata di un elettrolita (es. KOH) (elettrolizzatore alcalino, EA) oppure una membrana a scambio ionico interposta fra i due elettrodi (elettrolizzatore a membrana polimerica, EPM). Gli elettrodi a loro volta sono normalmente costituiti da un materiale altamente conduttore sulla cui superficie è contenuto un catalizzatore anch'esso metallico. La reazione che avviene nel dispositivo è lo splitting dell'acqua in idrogeno e ossigeno (Eq. 6), ed è il processo inverso rispetto a quello che avviene in una cella a combustibile.



L'efficienza di un elettrolizzatore è funzione diretta del materiale con cui sono costruiti gli elettrodi, in particolare dei catalizzatori posti sulla superficie degli elettrodi, il cui ruolo è quello di diminuire l'energia di attivazione sia per la reazione anodica (svolgimento di ossigeno) che per quella catodica (svolgimento di idrogeno). Un ruolo cruciale per migliorare il rendimento energetico effettivo di un elettrolizzatore è pertanto svolto dai materiali elettrodici poiché, essi determinano sia il consumo energetico (per una data velocità di reazione) sia la massima velocità di reazione. I catalizzatori per elettrolisi attualmente uti-

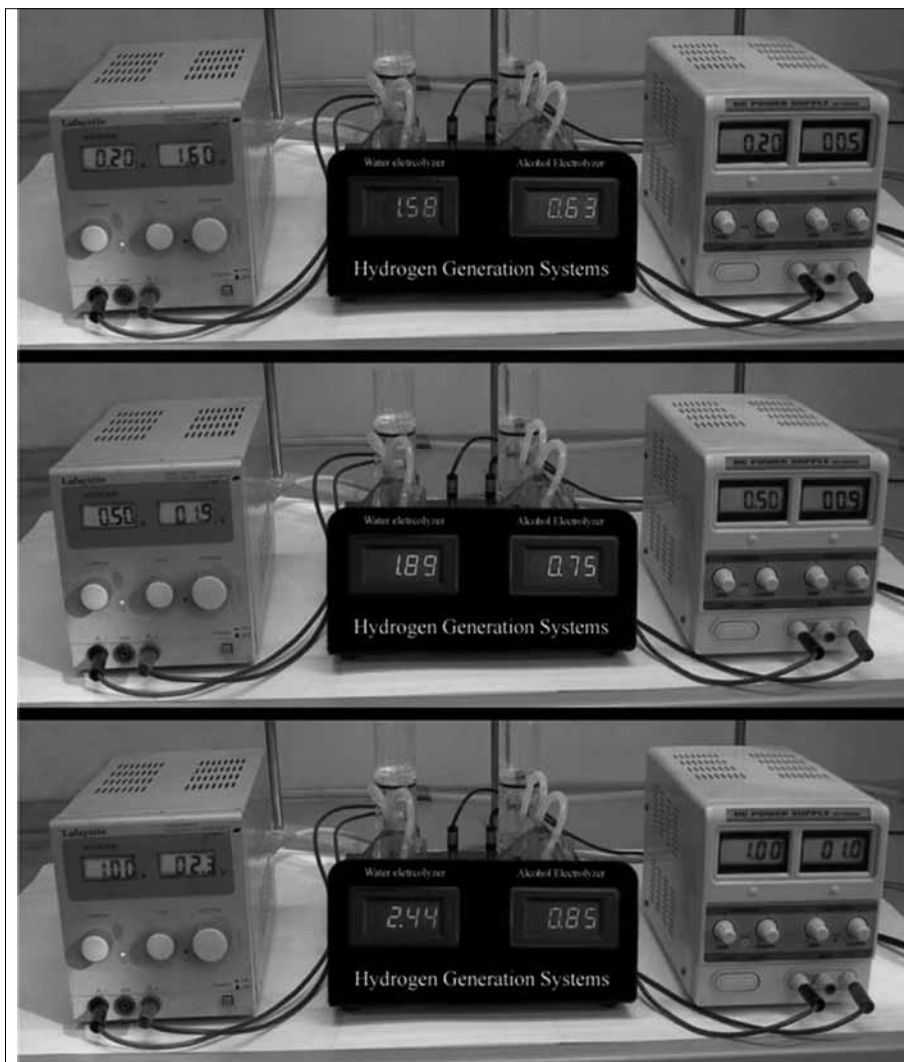


Fig. 14 Elettrolizzatori in parallelo. KOH 2M lato sinistro; etano 10 wt% in KOH 2M lato destro; anodi (Pd-(Ni-Zn)/C; catodi Pt/C e membrana Tokuyama A006

lizzati contengono elevate percentuali della fase attiva ( $>10 \text{ mg/cm}^2$ ) per poter ottenere prestazioni elevate. Ciò rende un catalizzatore molto costoso, specialmente se costituito da metalli nobili come il platino, rendendo meno conveniente la produzione di idrogeno per via elettrolitica. Quasi tutti i catalizzatori anodici per celle elettrolitiche sia di tipo EA che di tipo EMP sono a base di platino da solo o in lega con altri metalli nobili. Negli ultimi anni uno sforzo

notevole è rivolto dalla comunità scientifica internazionale alla realizzazione di catalizzatori privi o con un basso contenuto di metalli nobili.

### *Elettrolizzatori realizzati all'ICCOM-CNR*

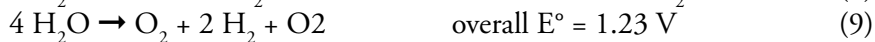
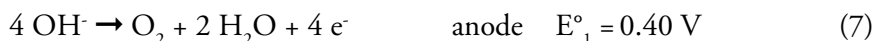
L'aver scoperto che anodi costituiti da Pd-(Ni-Zn)/C sono capaci di promuovere, in ambiente alcalino, l'ossidazione selettiva di alcoli ai corrispondenti carbossilati, ha portato a realizzare un elettrolizzatore PEM costituito da un anodo Pd-(Ni-Zn)/C su Ni mesh, un catodo commerciale di Pt (E-TEK) e una membrana a scambio anionico (Tokuyama A006 membrane).

Come mostrato nella figura 14, una corrente con intensità di 0.2, 0.5 e 1 A è stata applicata a due elettrolizzatori posti in parallelo. Negli elettrolizzatori posti a sinistra, è stata introdotta una soluzione di KOH 2 M sia nel compartimento catodico che anodico. Come risultato è stato ottenuto idrogeno e ossigeno a un effettivo potenziale di 1.58, 1.89 and 2.44 V. Sostituendo la soluzione di KOH 2 M con una soluzione di etanolo (10 wt%) KOH in 2 M negli elettrolizzatori posti a sinistra, l'idrogeno si forma rispettivamente a un potenziale di 0.63, 0.75 and 0.85 V, molto più basso rispetto a prima. Il dato più interessante è l'assenza di evoluzione di ossigeno e la formazione di potassio acetato.

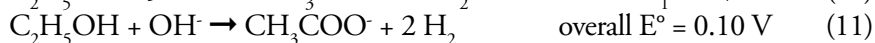
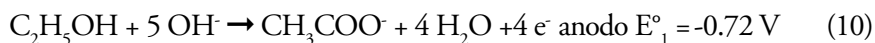
Il non aver osservato evoluzione di ossigeno è un grande vantaggio e conduce a poter progettare un elettrolizzatore in pressione senza membrana che funzioni da separatore di gas.

La minore energia impiegata per produrre idrogeno, comparata ai classici elettrolizzatori alimentati con acqua, si evince da semplici considerazioni termodinamiche.

In un sistema elettrolitico tradizionale operante in ambiente alcalino, una differenza di potenziale tra gli elettrodi scinde l'acqua in idrogeno e ossigeno secondo le semireazioni 7 e 8:



L'elettrolisi della soluzione acquosa su anodi Pd-(Ni-Zn)/C è data dalla semi- reazione 10.





Un sistema alimentato con una soluzione di etanolo è capace di produrre un grammo di idrogeno, al potenziale reversibile, richiedendo 2,58 Wh ( $\sim 9,3$  kJ) mentre elettrolizzatori ad acqua richiedono 33 Wh (118,8 kJ). Le reali condizioni operative, mostrate dagli esperimenti condotti, con potenziali di lavoro tra 0,65 e 0,85 V sono in grado di produrre delle correnti da 0,2 a 2 kA m<sup>-2</sup> e un consumo energetico complessivo tra 1,5 e 2,0 kWh Nm<sup>-3</sup> di H<sub>2</sub> rispetto a 3,54 kWh Nm<sup>-3</sup> di un normale elettrolizzatore ad acqua.

Un rapido calcolo di tipo economico, confrontando i prezzi di mercato delle materie prime impiegate e dei prodotti ottenuti, può aiutare nella comprensione dell'importanza di questo sistema elettrolitico. Per la produzione di 1 kg di H<sub>2</sub> sono richiesti, infatti, circa 17,2 – 22,6 kWh (0,17 € kWh<sup>-1</sup> da fotovoltaico), 11,5 kg di etanolo (400 € t<sup>-1</sup> da fonte biologica) e 14 kg di KOH (600 € t<sup>-1</sup>) e sono prodotti anche circa 24,5 kg di acetato di potassio (1000 € t<sup>-1</sup>). Considerando eventuali spese di separazione e immagazzinamento è possibile ottenere un costo dell'idrogeno prodotto di circa 3-5 € kg<sup>-1</sup>, valore prossimo a 2-3 € kg<sup>-1</sup> indicato dal DOE (*US Department Of Energy*) e da altri istituti europei come prezzo competitivo per produrre idrogeno rispetto al costo dei combustibili tradizionali.

Gli elettrolizzatori PME alimentati da soluzioni alcoliche, inoltre, offrono una serie di vantaggi non trascurabili, oltre alla minore richiesta energetica:

a) l'impiego di alcoli rinnovabili, come etanolo o glicerolo, possono produrre idrogeno ed essere convertiti nei corrispondenti acidi carbossilici senza la necessità di altri reagenti; b) nessuna emissione di CO<sub>2</sub> o altri gas serra in alcuno stadio del sistema; c) la selettività della reazione di ossidazione dell'alcol può esser variata utilizzando opportuni catalizzatori e scegliendo in modo opportuno il potenziale di lavoro; d) è prodotto idrogeno puro, senza la contaminazione di altri gas; e) l'assenza di O<sub>2</sub> permette di produrre idrogeno ad alte pressioni senza particolari rischi; f) possono esser progettati dei sistemi auto sostenibili di celle a combustibile.

### *Realizzazione di un sistema self-sustainable*

Un sistema auto-sostenibile (*self-sustainable*), può esser immaginato come un elettrolizzatore PME che funzioni utilizzando una parte dell'energia prodotta da una cella a combustibile di tipo PEMFC, alimentata a sua volta con l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore.

Un apparato del genere non è realmente realizzabile poiché il processo elettrolitico dell'acqua richiede almeno 1,23 V, ma l'idrogeno, in una PEMFC, ne può produrre un massimo teorico di 1,23 V.

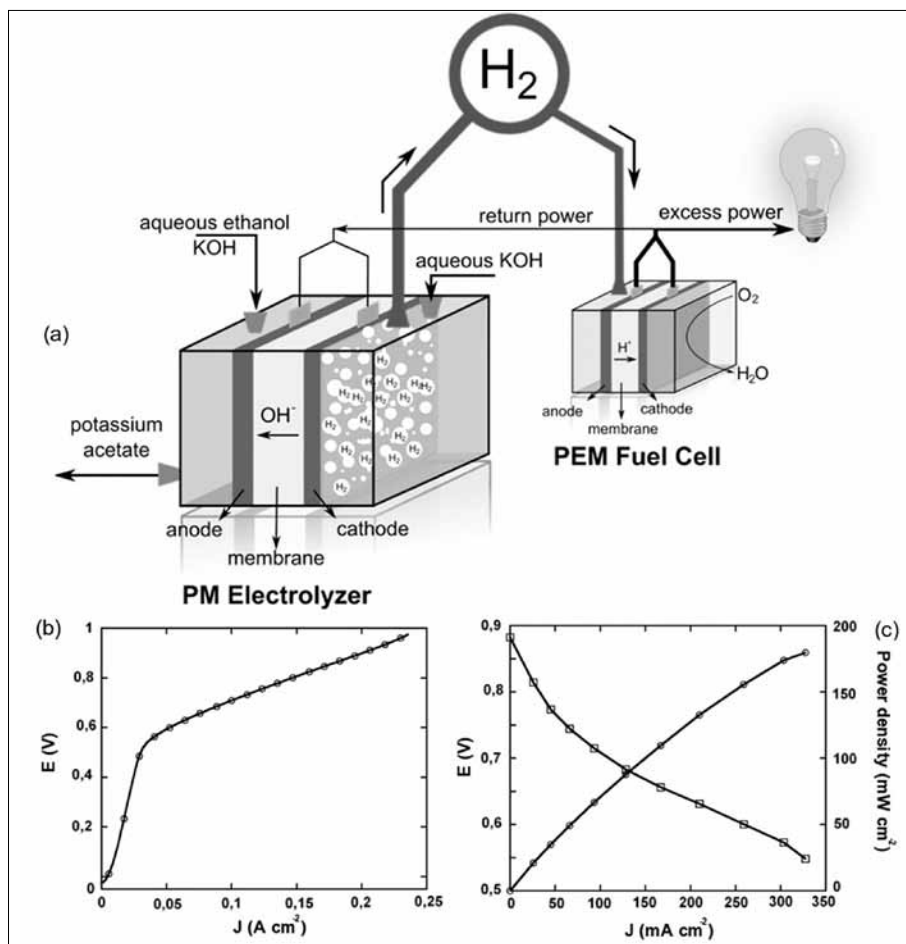


Fig. 15 a) Schema di un apparato «self-sustainable» realizzato utilizzando una PEMFC commerciale per convertire in energia elettrica l'idrogeno prodotto da un elettrolizzatore a membrana alimentato con soluzioni acquose di etanolo. b) Curva di polarizzazione di un elettrolizzatore PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M e realizzato con una membrana a scambio anionico Tokuyama A006, un catodo composto da Pt/C su nichel foam e un anodo realizzato con Pd-(Ni-Zn)/C su nichel foam. c) Curva di polarizzazione e di potenza di una PEMFC, realizzata con elettrodi contenenti di Pt/C e una membrana Nafion®117, alimentata con l'idrogeno prodotto dall'elettrolizzatore

Un sistema *self-sustainable*, può essere realizzato utilizzando un elettrolizzatore PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M. Il sistema, progettato sulla base degli esperimenti di polarizzazione condotti sull'elettrolizzatore di tipo PME prima descritto e su una PEMFC assemblata

con una membrana Nafion<sup>®</sup> 117 e contenente catalizzatori anodici e catodici a base di Pt/C, è illustrato nella figura 15. L'elettrolizzatore consente, con un potenziale di 0,4 V, la produzione di 1,4 mL min<sup>-1</sup> di H<sub>2</sub> (per 10 cm<sup>2</sup> di MEA) richiedendo un consumo di 80 mW; l'idrogeno prodotto può esser utilizzato per alimentare una PEMFC capace di produrre circa 150 mW a 0,85 V. L'energia prodotta può esser riutilizzata in parte per alimentare l'elettrolizzatore, rendendo disponibile una potenza di 70 mW in uscita dalla PEMFC (Bambagioni et al., 2010a).

#### RINGRAZIAMENTI

Le ricerche condotte presso l'Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) sono state oggetto di finanziamento da parte dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze nell'ambito del Progetto "Firenze Hydrolab" (progetto *motu proprio*).

#### RIASSUNTO

È stato dimostrato che PEMFCs alimentate con idrogeno, possono essere realizzate con una nuova classe di elettrocatalizzatori anodici contenenti piccole quantità di metalli nobili, come Pt o Pd, unitamente a metalli della prima serie di transizione. Le prestazioni delle celle realizzate sono inferiori alle celle PEMFC note nello stato dell'arte ma sono molto interessanti se si considera il basso carico di metallo nobile impiegato. Inoltre, è stato dimostrato che la produzione di chemicals e energia o chemicals e idrogeno può essere ottenuta mediante particolari elettrocatalizzatori che promuovono l'ossidazione parziale di risorse rinnovabili come etanolo, glicerolo o glicole etilenico, mediante due dispositivi elettrochimici: celle a combustibile ad alcol diretto (DAFC) e elettrolizzatori, entrambi operanti in ambiente basico. In questi dispositivi gli alcoli rinnovabili non sono degradati a CO<sub>2</sub> ma a prodotti di notevole interesse industriale, rendendo possibile la contemporanea produzione di energia e *chemicals* mediante celle a combustibile ad alcol diretto. Idrogeno e *chemicals* sono prodotti per elettrolisi di soluzioni acquosi di alcoli rinnovabili.

#### ABSTRACT

We have found that PEMFCs fed with hydrogen, can be realized with a new class of anode electrocatalysts containing small amounts of noble metals such as Pt or Pd.

Moreover, we have shown that the production of chemicals and energy or chemicals and hydrogen can be obtained by partial oxidation of renewable resources such as ethanol, glycerol or ethylene glycol, by means of two electrochemical devices: direct alcohol fuel

cells (DAFC), and electrolyzers, both operating in basic environment. In either case, an aqueous solution of the fuel in the anode compartment is oxidized on a nanostructured electrocatalyst that is appropriately designed to promote selectively the partial oxidation of the fuel with high stability and fast kinetics. We have found that anode electrocatalysts based on nanosized Pd particles are able to accomplish this goal in alkaline environment in conjunction with cathode platinum free electrocatalysts. When the oxidation process is carried out in a direct alcohol fuel cell (DAFC), electrical energy is released, while the alcohol is selectively converted to the corresponding alkali metal carboxylate. In an electrolyzer, containing an anode electrocatalyst similar to that employable in a DAFC, the electrolyte may be either an anion exchange-membrane or a solution of an alkali metal hydroxide and the alcohol is converted to the corresponding alkali metal carboxylate, while hydrogen gas is produced at the cathode upon water reduction.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- ANTOLINI E. (2007): *Catalysts for direct ethanol fuel cells*, «Journal of Power Sources», 170, pp. 1-12.
- BAMBAGIONI V., BEVILACQUA M., BIANCHINI C., FILIPPI J., LAVACCHI A., MARCHIONNI A., VIZZA F., SHEN P.K. (2010a): *Self-Sustainable Production of Hydrogen, Chemicals, and Energy from Renewable Alcohols by Electrocatalysis*, «ChemSusChem», 3, pp. 851-855.
- BAMBAGIONI V., BEVILACQUA M., BIANCHINI C., FILIPPI J., MARCHIONNI A., VIZZA F., WANG, L. Q., SHEN, P. K. (2010b): *Ethylene Glycol Electrooxidation on Smooth and Nanostructured Pd Electrodes in Alkaline Media*, «Fuel Cells», 10, pp. 582-590.
- BAMBAGIONI V., BIANCHINI C., FILIPPI J., LAVACCHI A., OBERHAUSER W., MARCHIONNI A., MONETI S., VIZZA F., PSARO R., DAL SANTO V., GALLO A., RECCHIA S., SORDELLI L. (2011): *Single-site and nanosized Fe–Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance*, «Journal of Power Sources», 196, pp. 2519-2529.
- BAMBAGIONI V., BIANCHINI C., FILIPPI J., OBERHAUSER W., MARCHIONNI A., VIZZA F., PSARO R., SORDELLI L., FORESTI M. L., INNOCENTI M. (2009): *Ethanol Oxidation on Electrocatalysts Obtained by Spontaneous Deposition of Palladium onto Nickel-Zinc Materials*, «ChemSusChem», 2, pp. 99-112.
- BARBARO P., BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2006a): *Catalysts for fuel cells electrodes based on platinum and its alloys, their preparation and use thereof, as well as fuel cells containing them*, Brevetto internazionale n. WO2006/005724 A
- BARBARO P., BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., MONETI S., SCAFFIDI A., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2006b): *Catalysts based on transition metals, their preparation and use and fuel cells containing them*, Brevetto internazionale n. WO 2006/063992 A2.
- BERT P., BIANCHINI C., CATANORCHI S., GIAMBASTIANI G., TAMPUCCI A., VIZZA F. (2005): *Membrane–Electrode assembly for fuel cell, the fuel cell and their manufacture and use and fuel cells incorporating them*, Brevetto internazionale n. PCT/EP 2005/051423, WO 2006/074829 A1
- BERT P., BIANCHINI C., GIAMBASTIANI G., MARCHIONNI A., TAMPUCCI A., VIZZA, F. (2008): *A process for the partial oxidation of alcohols in water by Direct Alcohol Fuel Cells*, Brevetto internazionale n. PCT/EP2008/055706, WO2008/138865 A1.

- BIANCHINI C., BAMBAGIONI V., FILIPPI J., MARCHIONNI A., VIZZA F., BERT P., TAMPUCCI A. (2009): *Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells*, «Electrochemistry Communications», 11, pp. 1077-1080.
- BIANCHINI C., SHEN P. K. (2009): *Palladium-Based Electrocatalysts for Alcohol Oxidation in Half Cells and in Direct Alcohol Fuel Cells*, «Chemical Reviews», 109, pp. 4183-4206.
- BISSOT T. C. (1987): *Process for electrolysis of silica-containing brine*, «US patent», 4,648,949, 1987.
- CUI G., SONG S., SHEN P. K., KOWAL A., BIANCHINI C. (2009): *First-Principles Considerations on Catalytic Activity of Pd toward Ethanol Oxidation*, «Journal of Physical Chemistry C», 113, pp. 15639-15642.
- LAMY C., LIMA A., LE RHUN V., DELIME F., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M. (2002): *Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)*, «Journal of Power Sources», 105, pp. 283-296.
- OTSUKA K., INA T., YAMANAKA I. (2003): *The partial oxidation of methanol using a fuel cell reactor*, «Applied Catalysis A: General», 247, pp. 219-229.
- OTSUKA K., YAMANAKA I. (1988): *Partial Oxidation of Methanol Using a Fuel Cell System at Room Temperature*, «Chemistry Letters», 17, pp. 753-756.
- VIGIER F., ROUSSEAU S., COUTANCEAU C., LÉGER J.-M., LAMY C. (2006): *Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell*, «Topics in Catalysis», 40, pp. 111-121.
- WANG L., MENG H., SHEN P. K., BIANCHINI C., VIZZA F., WEI Z. (2011): *In situ FTIR spectroelectrochemical study on the mechanism of ethylene glycol electrocatalytic oxidation at a Pd electrode*, «Physical Chemistry Chemical Physics», 13, pp. 2667-2673.



## CO<sub>2</sub> di origine antropica: da gas serra da smaltire a materia prima per la produzione di sostanze utili

La comunità scientifica internazionale ha riconosciuto che l'immissione nell'atmosfera di miliardi di tonnellate di CO<sub>2</sub> ogni anno, originata dalla combustione dei combustibili fossili (petrolio e suoi derivati, metano e carbone) sta causando una significativa accelerazione del processo naturale di riscaldamento della Terra (il cosiddetto *global warming*; Metz et al., 2005). Nell'ultimo secolo l'aumento medio della temperatura è stato di circa 0,7 °C, mentre nei precedenti 20.000 anni l'aumento "naturale" della temperatura è stato di circa 0,04 °C ogni 100 anni. La maggior parte dei governi dei paesi più sviluppati, considera i cambiamenti climatici conseguenti all'aumento della temperatura una delle prime emergenze e la riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> un impegno inderogabile.

Le emissioni di CO<sub>2</sub> di origine antropica, conseguenza ineliminabile della combustione dei combustibili fossili e di alcuni processi industriali (fig. 1), sono stimate essere circa 35 miliardi di tonnellate per anno: per un terzo derivano dalle centrali termoelettriche, per un terzo dai mezzi di trasporto, per il restante terzo dal riscaldamento e da attività industriali. Non esiste un sistema che da solo produca una sostanziale riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>, bensì il raggiungimento di tale obiettivo è legato a più azioni (fig. 2), quali il miglioramento dell'efficienza di tutti i sistemi energetici, dal riscaldamento domestico, alla produzione di energia elettrica e al trasporto, la graduale introduzione di fonti energetiche alternative che non producono direttamente CO<sub>2</sub>, lo sviluppo di processi e tecnologie che richiedano minore energia (risparmio energetico: si pensi alla posta elettronica che sta sostituendo progressivamente quella tradizionale; all'infinità di dati, di documenti e di informazioni depositati sui PC e alla loro circolazione planetaria in rete che evita la loro circolazione in forma cartacea mediante mezzi di trasporto, tanto

\* Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

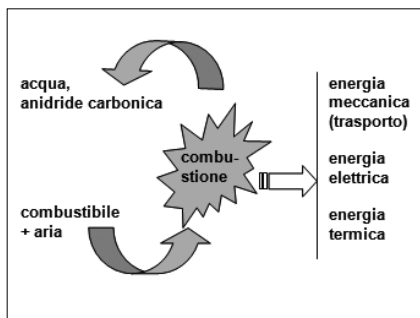


Fig. 1 *La combustione dei combustibili fossili produce per il 98% (escludendo l'acqua) anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ); ad esempio un'automobile media produce circa 1,5 kg di  $\text{CO}_2$  ogni 10 km; una lampadina da 60 watt accesa per 24 ore consuma una quantità di energia elettrica per la cui produzione vengono immessi nell'atmosfera 1,5 kg di  $\text{CO}_2$*

per fare due esempi). Queste azioni, tuttavia, richiedono tempi lunghi per raggiungere una diffusione generalizzata e quindi per produrre effetti apprezzabili. Nell'immediato, la riduzione delle emissioni di  $\text{CO}_2$  di origine antropica sarebbe possibile mediante la sua cattura dai sistemi energetici stazionari che utilizzano i combustibili fossili. Tuttavia, questa tecnologia, per quanto efficace, è applicabile soltanto a poco più di un terzo delle emissioni antropiche (sistemi energetici stazionari e processi industriali) ed è ancora troppo costosa, sia dal punto di vista economico che energetico. Ad esempio, è stato stimato (Rao e Rubin, 2006) che la cattura del 90% delle emissioni di  $\text{CO}_2$  di una centrale termoelettrica alimentata da combustibili fossili richieda tanta energia da consumarne il 30-40% di quella prodotta: di altrettanto sarebbe l'aumento del costo dell'energia elettrica prodotta e del combustibile consumato in più. Questa valutazione è tuttavia ottimistica perché non tiene conto del costo dei materiali che servono alla cattura e dell'energia che serve per produrli. È evidente che fino a che permangono queste condizioni estremamente penalizzanti, la cattura di  $\text{CO}_2$  non può avere un'applicazione generalizzata.

Tutte le tecnologie tradizionali di cattura di  $\text{CO}_2$  si basano sul medesimo principio: nel primo stadio, una sostanza basica assorbe  $\text{CO}_2$  contenuto dal 5 al 15% nei gas combusti (assorbimento) e nel secondo stadio esso viene riottenuto puro al 100% (desorbimento), compresso e smaltito confinandolo nelle profondità degli oceani o in miniere dismesse. La sostanza assorbente viene rigenerata mediante riscaldamento (rigenerazione).

Nell'ambito del progetto Hydrolab, noi abbiamo sviluppato la ricerca per la cattura chimica di  $\text{CO}_2$ . L'obiettivo che ci siamo proposti fin dall'inizio è stato quello di una cattura sostenibile e a questo scopo abbiamo pensato a un processo che coniughi la cattura di  $\text{CO}_2$  con la produzione di sostanze utili (fig. 3), con basso consumo energetico e usando quegli stessi reagenti che servono per la produzione industriale convenzionale delle medesime sostanze. In altre parole,  $\text{CO}_2$  non dovrebbe essere considerato come un rifiuto da smaltire (a caro



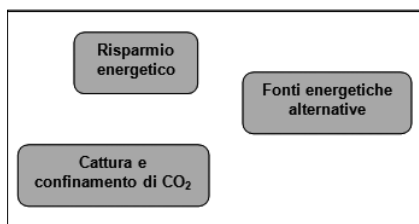


Fig. 2 Cosa si può fare per limitare le emissioni di CO<sub>2</sub>?

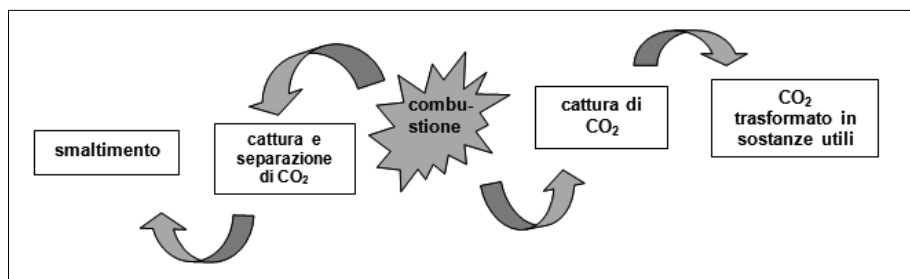


Fig. 3 Nei processi convenzionali, CO<sub>2</sub> catturato è un rifiuto da smaltire sequestrandolo sotto terra o sotto gli oceani (CCS technology); nei nostri esperimenti è la materia prima per ottenere sostanze utili

prezzo), bensì una risorsa da sfruttare: CO<sub>2</sub> è l'unica vera risorsa rinnovabile in quantità illimitata. Tuttavia, l'impiego di CO<sub>2</sub> come materia prima non può prescindere dalla considerazione che CO<sub>2</sub> è una sostanza termodinamicamente molto stabile e, spesso, anche cineticamente inerte: si dovrebbero mettere in atto solo quei processi in cui sia massima la differenza fra CO<sub>2</sub>(catturato) – CO<sub>2</sub>(emesso), dove il secondo termine rappresenta la quantità complessiva di gas immesso nell'atmosfera dalla combustione dei combustibili fossili necessaria a produrre tutta l'energia (elettrica, termica, meccanica) richiesta per sostenere l'intero processo, dalla cattura di CO<sub>2</sub> alla sua utilizzazione.

Una differente linea di ricerca che abbiamo sviluppato è stata dedicata all'ottimizzazione della tecnologia dei processi rigenerativi di cattura chimica di CO<sub>2</sub> per ridurne il costo energetico di almeno il 50%.

Questi obiettivi sono stati raggiunti nei processi condotti su microimpianti in scala di laboratorio, utilizzando come mezzo assorbente soluzioni acquose di ammoniaca (NH<sub>3</sub>), di carbonato di potassio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e di varie sostanze organiche. Per simulare i gas di combustione o quelli provenienti da processi industriali (produzione di H<sub>2</sub>, "gassificazione" del carbone, industria siderurgica e del cemento) è stata impiegata una miscela gassosa contenente il 12% in volume di CO<sub>2</sub> e per il restante aria. La composizione della miscela gassosa (flusso di ca. 15 dm<sup>3</sup>/ora) che entra ed esce dall'assorbitore è analizzato in continuo mediante un gas cromat-

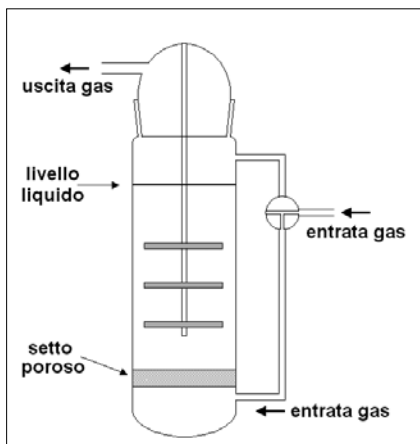


Fig. 4 Schema semplificato del reattore di assorbimento usato nei processi di assorbimento che producono sostanze solide

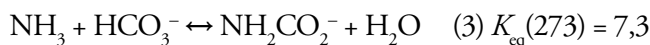
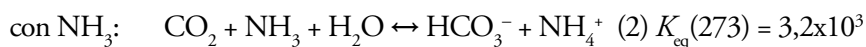
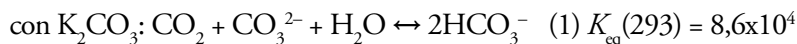
tografo, mentre la composizione delle soluzioni e delle (eventuali) sostanze solide che si formano durante il processo di assorbimento di  $\text{CO}_2$  è analizzata mediante spettroscopia NMR di carbonio-13 con una metodologia originale sviluppata da noi (Mani et al., 2006). Le soluzioni delle differenti sostanze assorbenti hanno una concentrazione massima pari a  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### PROCESSI INTEGRATI DI CATTURA DI $\text{CO}_2$ E PRODUZIONE DI SOSTANZE UTILI DI VALORE COMMERCIALE

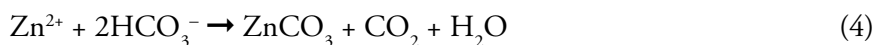
Il reattore utilizzato nei processi volti all'ottenimento di sostanze solide è un cilindro in vetro equipaggiato con termometro e misuratore di pH contenente  $0,275\text{-}0,335 \text{ dm}^3$  del liquido assorbente ( $\text{NH}_3$  o  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in soluzione acquosa); la miscela gassosa viene immessa dal basso attraverso un setto poroso di vetro sinterizzato che suddivide il gas in microbolle e fuoriesce dall'alto dopo aver attraversato il liquido in tutta la sua altezza (fig. 4). Altri dispositivi presenti nel reattore sono stati progettati per realizzare il massimo scambio gas-liquido e, quindi, accelerare le reazioni di cattura di  $\text{CO}_2$ . Il reattore è immerso in un termostato a temperatura costante ( $0\text{-}20^\circ\text{C}$ , a seconda del liquido assorbente usato).

La miscela liquido-solido che si forma dalla reazione di  $\text{CO}_2$  con l'assorbente è trasferita continuamente in un sistema di filtrazione che separa il solido dal liquido: quest'ultimo è rimesso in circolo e nuova sostanza assorbente può essere aggiunta per compensare quella consumata. Impiegando una soluzione acquosa di  $\text{NH}_3$  (Mani et al., 2008) o di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Mani et al., 2008) contenente anche sali di zinco(II) (Mani et al., 2007), si ottengono carbona-

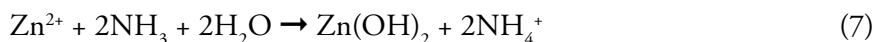
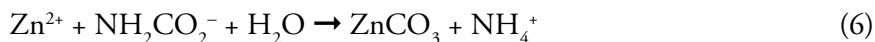
ti basici di zinco di composizione compresa fra  $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Le reazioni principali responsabili dell'assorbimento di CO<sub>2</sub> sono



Le principali reazioni di formazione dei carbonati basici di zinco sono



Nel solo caso della soluzione di NH<sub>3</sub>



La formazione di carbonati basici poco solubili sposta quantitativamente a destra le reazioni (4)–(7). Tutto il processo è condotto alla temperatura e pressione ambiente.

Con questo metodo, la maggior parte di CO<sub>2</sub> catturato è trasformato in un prodotto solido e parte è liberato allo stato puro. L'unica energia richiesta è quella necessaria ad azionare le pompe di circolazione del liquido. Questo processo che integra la cattura di CO<sub>2</sub> con la produzione di carbonati basici di zinco è adatto per applicazione su piccola-media scala, cioè per quei processi industriali che emettono quantità relativamente piccole di CO<sub>2</sub> (dell'ordine di 10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> t/anno) poiché il carbonato basico di zinco è un prodotto “di nicchia”, sebbene di valore economico e abbia molteplici usi, dall'industria cosmetica e farmaceutica, a quella della ceramica e della gomma, solo per citarne i più importanti.

Per sperimentare processi integrati di cattura di CO<sub>2</sub> e di sintesi di prodotti utili applicabili su larga scala, abbiamo impiegato ammoniaca in soluzione idroalcolica. Con questo metodo si ottengono carbammato d'ammonio [NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, reazione (3)], in prevalenza, con minor quantità

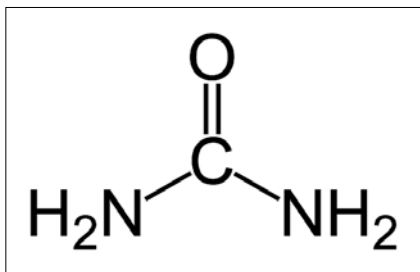


Fig. 5 Formula di struttura dell'urea

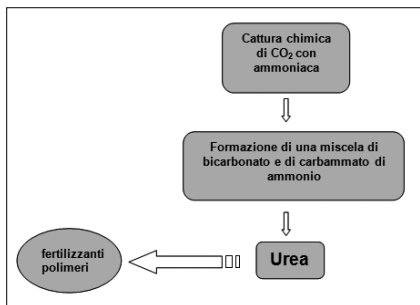


Fig. 6 Nel processo sviluppato in scala di laboratorio,  $\text{CO}_2$  catturato con ammoniaca, è trasformato in prodotti intermedi che, decomposti a  $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ , producono urea. L'urea è il fertilizzante usato in maggior quantità ed è anche un componente delle resine urea-formaldeide. L'urea potrebbe essere usata anche per «hydrogen storage»

di bicarbonato di ammonio  $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ , reazione (2)] e ancora meno di carbonato di ammonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ , tutti allo stato solido. Carbammato e bicarbonato d'ammonio hanno valore di mercato con molteplici usi, come fertilizzanti (impiegati specialmente in Cina), per il disinquinamento del suolo dalla presenza di metalli pesanti (Warren e Devuyt, 1972), per la produzione di acqua “dolce” dall'acqua del mare per mezzo di un processo di osmosi diretta (McCutcheon et al., 2005). Tuttavia, l'impiego del carbammato di ammonio assume la massima importanza come intermedio per la produzione dell'urea (fig. 5), il fertilizzante più usato, e per la produzione di materiali polimerici (resine urea-formaldeide). In una prospettiva futura di *hydrogen economy*, l'urea potrebbe essere impiegata anche come deposito organico dell'idrogeno (*hydrogen storage*), perché offre grandi garanzie in termini di sicurezza intrinseca e perché la sua decomposizione elettrochimica produce, oltre all'idrogeno, solo sostanze inerti. L'urea è prodotto dall'industria in centinaia di milioni di tonnellate per anno a partire da  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  a temperatura (ca  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) e pressione ( $200\text{--}250\text{ bar}$ ) entrambi alte.

La metodologia messa a punto nel nostro laboratorio (Barzagli et al., 2011) consiste in due processi distinti (fig. 6): nel primo stadio la miscela gassosa è assorbita da una soluzione di ammoniaca in acqua-etanolo (l'etanolo è necessario per diminuire la solubilità dei sali, altrimenti troppo solubili in acqua) che

CONCENTR. (mol dm <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sup>a</sup> (v/v)	T <sup>b</sup> (min)	CO <sub>2</sub> ABS <sup>c</sup> (%)	CO <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> <sup>d</sup> (nl/n)	COMPOSIZIONE % <sup>e</sup> (nl/n)			SOLIDO/CO <sub>2</sub> <sup>f</sup> (nl/n)
					NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
1.10	0.0741	128 192	86.8 78.5	0.385 0.537	75.5 48.7	15.8 42.6	8.8 8.6	0.354 0.431
2.06	0.148	114 184	90.5 89.8	0.181 0.289	97.5 86.8	2.2 8.6	0.3 4.6	0.340 0.481
2.72	0.222	124 187	100 98.9	0.145 0.215	87.3 83.3	8.3 10.3	4.5 6.6	0.127 0.245

<sup>a</sup> rapporto in volume ammoniacca in acqua/etanolo; <sup>b</sup> tempo di assorbimento in minuti; <sup>c</sup> efficienza media di assorbimento durante il tempo di assorbimento; <sup>d</sup> quantità in moli di CO<sub>2</sub> assorbito rispetto alla quantità di NH<sub>3</sub>; <sup>e</sup> composizione molare percentuale della miscela solida; <sup>f</sup> rapporto molare fra la miscela solida e CO<sub>2</sub> assorbito.

Tab. 1 Efficienza di assorbimento di CO<sub>2</sub> e composizione della miscela solida di carbammato e bicarbonato di ammonio ottenuta da differenti soluzioni di ammoniacca in acqua-etanolo

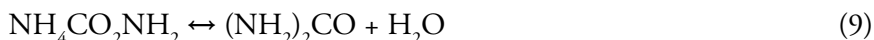
trasforma  $\text{CO}_2$  in prodotti solidi, in massima parte carbammato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ ) e, in minor quantità, bicarbonato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )



La composizione di queste miscele solide, determinata sperimentalmente mediante analisi NMR su carbonio-13, è variabile e dipende dalla concentrazione dell'ammoniaca e dal rapporto  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$ .

Con una soluzione *ca.* 2,0 M di  $\text{NH}_3$  si ottiene un'efficienza di assorbimento di  $\text{CO}_2$  del 90% e una miscela solida contenente dall'87 al 97% di carbammato di ammonio (tab. 1). Questo stadio è condotto alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 bar. La temperatura più bassa di quella ambiente favorisce la cristallizzazione dei solidi e, soprattutto, riduce la perdita di ammoniaca gassosa. La stessa reazione condotta in etanolo in ambiente anidro, produce carbammato di ammonio puro.

Nel secondo stadio del processo, la miscela solida di carbammato e di bicarbonato di ammonio (oppure il carbammato di ammonio puro), separata dalla soluzione assorbente, che viene riciclata, e addizionata del catalizzatore (*ca.* 1% in mol rispetto ai reagenti), è trasferita in un reattore a tenuta stagna (*autoclave* in acciaio) dove avviene la decomposizione-disidratazione termica dei prodotti solidi con formazione dell'urea



Le reazioni (8) e (9) sono endotermiche [ $\Delta H^\circ = 32 \text{ kJ mol}^{-1}$ , per la reazione (9)] e molto lente e non vanno a compimento a temperatura ambiente per cui una parte dei reagenti permane insieme ai prodotti in uno stato di non equilibrio. Nel processo che noi abbiamo sviluppato in scala di laboratorio, i reagenti sono scaldati a 140-160 °C (nei processi industriali convenzionali a 200 °C) per spostare gli equilibri (8) e (9) verso destra; inoltre, per accelerare le reazioni, sono stati impiegati catalizzatori ideati nel nostro laboratorio in sostituzione delle altissime pressioni usate nei processi industriali tradizionali (150-250 bar) e quindi con notevole risparmio energetico, pur raggiungendo rese (50% circa) e impiegando tempi (1-2 ore) comparabili con quelle dei processi industriali. Un ulteriore vantaggio del nostro processo è l'assenza di biureto, un prodotto secondario nocivo che, invece, accompagna sempre la produzione industriale dell'urea. I catalizzatori sono preparati con facilità

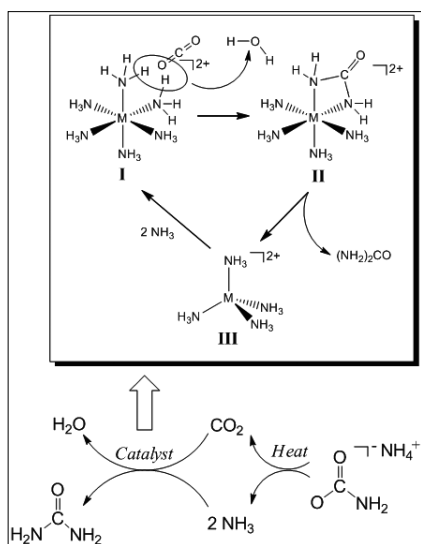


Fig. 7 *Meccanismo proposto per la conversione del carbammato di ammonio in urea catalizzato da un centro metallico legato a molecole di ammoniaca, queste ultime prodotte, insieme a CO<sub>2</sub>, dalla decomposizione termica del carbammato e del bicarbonato di ammonio*

e a basso costo in laboratorio a partire da sali di metalli comuni. In questo processo, si formano, oltre all'urea e a carbammato di ammonio che non ha reagito, CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> gassosi che vengono riutilizzati per la sintesi di nuovo carbammato di ammonio che, aggiunto a quello che non ha reagito, viene rimesso in circolo. In conclusione, l'unico prodotto di scarto della reazione è, inevitabilmente, acqua.

Il meccanismo proposto per la conversione del carbammato di ammonio in urea in presenza dei catalizzatori segue gli stadi descritti dalla figura 7.

In conclusione, il processo integrato di cattura di CO<sub>2</sub> con NH<sub>3</sub> e di conversione della miscela solida ottenuta in urea in presenza di catalizzatori specifici, funziona in modo efficiente in scala di laboratorio e richiede molta meno energia del processo industriale convenzionale che pure parte da CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Questa tecnologia potrebbe avere enormi potenzialità di essere trasferita su scala industriale, previa verifica e conferma in un impianto pilota.

#### OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI RIGENERATIVI DI CATTURA DI CO<sub>2</sub> VOLTA AL CONTENIMENTO DEL LORO COSTO ECONOMICO ED ENERGETICO

Nell'ambito di questa linea di ricerca abbiamo condotto l'assorbimento di CO<sub>2</sub> con soluzioni di ammine sia in acqua sia in alcoli, seguito dal processo di rigenerazione termica dell'ammina, per il suo riutilizzo, con conseguente liberazione di CO<sub>2</sub>

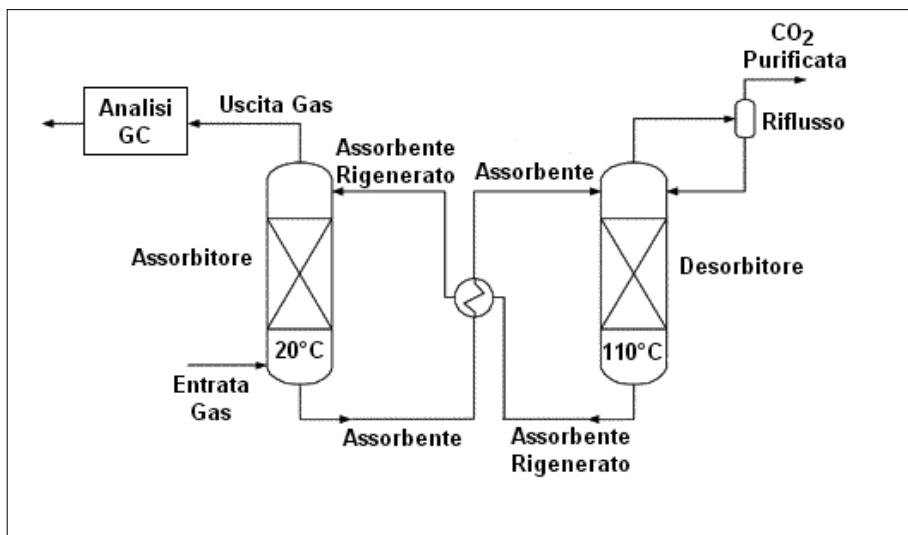


Fig. 8 *Diagramma di flusso semplificato del dispositivo sperimentale di assorbimento-rigenerazione in un circuito chiuso che funziona in continuo*

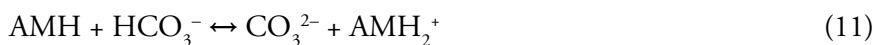
puro che potrebbe essere usato come tale o sequestrato. Lo stadio preliminare di questo studio ha avuto lo scopo di individuare le ammine più convenienti come capacità ed efficienza di cattura di CO<sub>2</sub> e massima efficienza di rigenerazione alla temperatura minima possibile e quelle più stabili termicamente. Gli esperimenti sono stati condotti in un sistema chiuso formato da un reattore di assorbimento di CO<sub>2</sub> e da uno di rigenerazione dell'ammina, mantenuti alle temperature appropriate mediante termostati. Il liquido fluisce con continuità fra i due reattori, mediante due pompe peristaltiche: quello che ha assorbito CO<sub>2</sub> passa dall'assorbitore al desorbitore dove viene rigenerato e rimandato di nuovo all'assorbitore. In alcuni esperimenti, uno scambiatore termico è interposto fra i due reattori con lo scopo di preriscaldare il liquido carbonatato prima di entrare nel desorbitore e, contemporaneamente, di raffreddare il liquido rigenerato prima di entrare nell'assorbitore (fig. 8). L'assorbimento è condotto a 20 °C, la rigenerazione dell'ammina a 90-110 °C. Le concentrazioni delle ammine sono comprese fra 0,667 e 2,00 mol dm<sup>-3</sup>. Tutto il sistema contiene complessivamente 0,400-0,600 dm<sup>3</sup> di liquido. Sono stati impiegati sia un reattore di assorbimento analogo a quello descritto in precedenza sia uno riempito con anelli di vetro o di teflon. In quest'ultimo reattore che funziona in controcorrente, il liquido percola dall'alto mentre il gas fluisce dal basso: il rapporto dei flussi liquido/gas espresso come dm<sup>3</sup> di liquido per Nm<sup>3</sup> della miscela gassosa è pari a ca. 45.



HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> 2-amminoetanolo (MEA)	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH(CH <sub>3</sub> ) 2-metilamminoetanolo (MMEA)	HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2-dimetilamminoetanolo (DMMEA)
(HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH 2,2'-imminodietanolo (DEA)	(HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) N-metil-2,2'-imminodietanolo (MDEA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -OH 2-ammino-2-metil-1-propanolo (AMP)

Fig. 9 Formule delle ammine usate nei processi rigenerativi di assorbimento-desorbimento di CO<sub>2</sub>

Le ammine impiegate devono soddisfare alcuni requisiti fondamentali, quali la solubilità in acqua, la temperatura di ebollizione elevata e stabilità termica (fig. 9). Le reazioni principali delle ammine con CO<sub>2</sub> sono descritte dalle equazioni (10)-(12) dove AMH indica una generica ammina primaria (MEA, AMP) o secondaria (MMEA, DEA)



Le reazioni (10) e (11), ma non la (12), avvengono anche con le ammine terziarie (DMMEA, MDEA). Nei processi di assorbimento le reazioni (10)-(12) avvengono da sinistra a destra, mentre nei processi di desorbimento-rigenerazione, per riscaldamento delle soluzioni, avvengono in senso contrario. La composizione dei liquidi carbonatati e rigenerati è monitorata con continuità mediante analisi NMR su carbonio-13. Come esempio, la speciazione delle soluzioni carbonatate e rigenerate di MEA e MMEA in funzione del tempo è riportata nelle figure 10 e, rispettivamente, 11 (Barzagli et al., 2009).

I risultati ottenuti indicano che la formazione dei carbammati di MEA e MMEA riduce sia l'efficienza della cattura chimica di CO<sub>2</sub>, parzialmente compensata da un certo grado (10-20%) di assorbimento fisico, sia la rigenerazione delle ammine. Il confronto dei risultati ottenuti con DEA, MDEA e AMP (Barzagli et al., 2010) in funzione della concentrazione delle ammine e della temperatura di desorbimento-rigenerazione, indica che l'efficienza di assorbimento diminuisce con la diminuzione della temperatura di desorbimento (da 90 a 110°C) non essendo compensata dal concomitante aumento della concentrazione dell'ammina

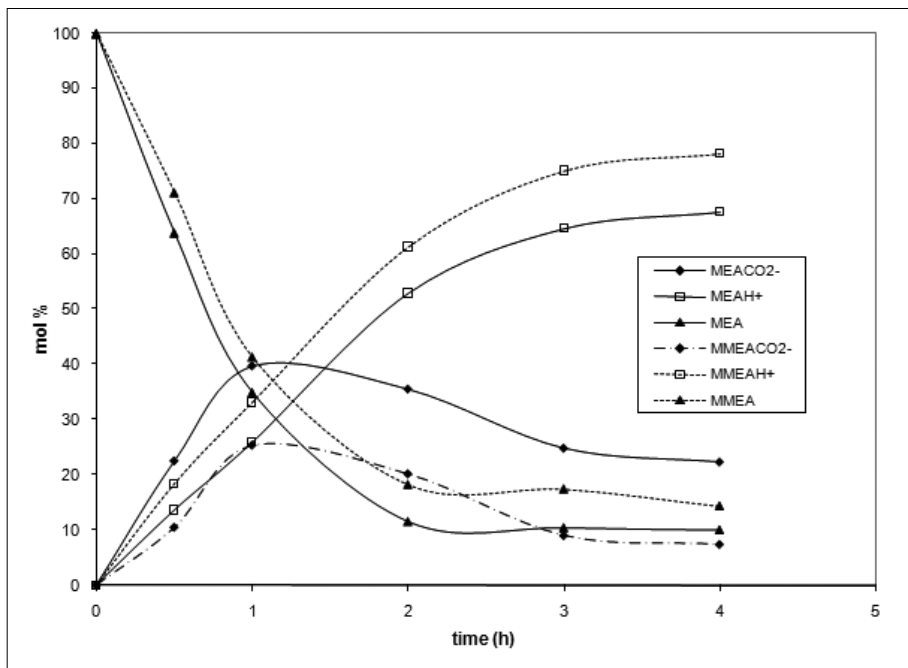


Fig. 10 Assorbimento di  $\text{CO}_2$  con soluzioni  $0,667 \text{ mol dm}^{-3}$  di MEA o MMEA: quantità relative (in mol) di carbammato, ammina libera e ammina protonata in funzione del tempo

(da  $0,667$  a  $2,00 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Fra le diverse ammine impiegate, AMP presenta la maggiore efficienza di assorbimento (69-81% a seconda della concentrazione e della temperatura di desorbimento) mentre MDEA ha la maggiore efficienza di desorbimento in funzione della temperatura. L'efficienza di assorbimento aumenta del 7-14% impiegando miscele di due ammine, AMP-MDEA e AMP-DEA, rispetto alle ammine singole, nelle medesime condizioni sperimentali. Dalla comparazione di tutti i risultati ottenuti, si evince che la miscela AMP-MDEA in soluzione acquosa potrebbe essere quella più adatta come assorbente di  $\text{CO}_2$  su scala industriale; tuttavia la sua rigenerazione a  $100\text{-}110^\circ\text{C}$  richiede ancora un inaccettabile costo energetico, a causa del differenziale di temperatura fra assorbimento e rigenerazione ( $80\text{-}90^\circ\text{C}$ ), della elevata capacità termica dell'acqua ( $4,18 \text{ kJ kg}^{-1}$  per grado centigrado) e della sua entalpia di evaporazione ( $2,44 \text{ kJ g}^{-1}$ ). In conclusione, la maggior parte della tanta energia necessaria per il processo di desorbimento-rigenerazione è impiegata, ma sarebbe più appropriato dire sprecata, per scaldare l'acqua piuttosto che per rigenerare l'ammina.

Per trarre vantaggio dall'elevata efficienza delle ammine ed evitare gli svantaggi prima enunciati, è stato necessario cambiare la "chimica" dei sistemi

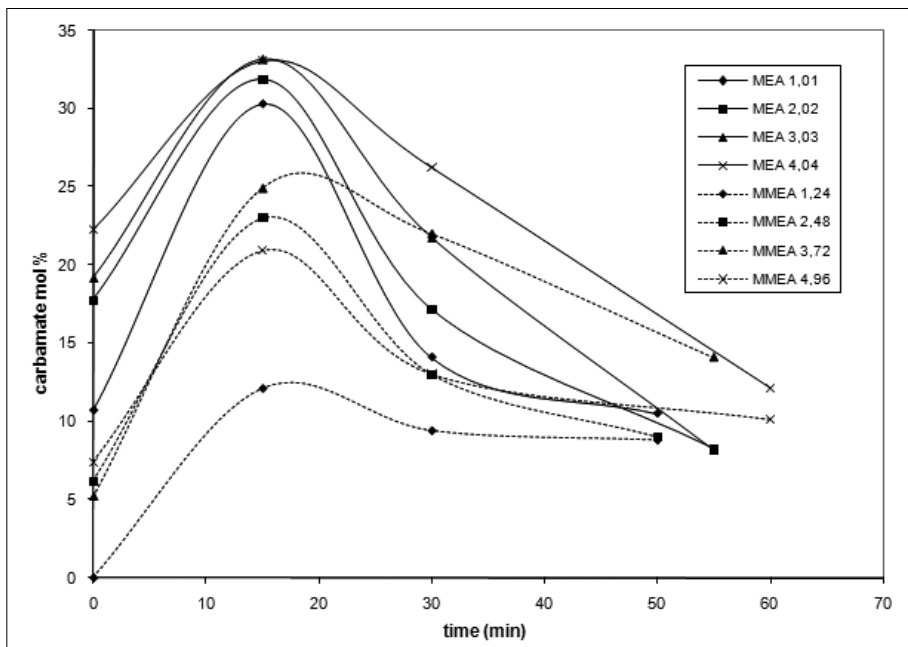


Fig. 11 Desorbimento di CO<sub>2</sub> da soluzioni carbonatate di MEA o MMEA: variazione della concentrazione di carbammato in funzione del tempo

ammina-CO<sub>2</sub>, con l'obiettivo di indirizzare le reazioni di assorbimento verso specie meno stabili che si rigenerano a temperature più basse, senza tuttavia perdere in efficienza, escludendo anche l'uso dell'acqua. L'assorbente ideale dovrebbe coniugare un'energia di rigenerazione relativamente bassa (< 100 °C a pressione ambiente) con bassa capacità termica, trascurabile evaporazione ed elevata stabilità termica e chimica. Questi obiettivi sono stati raggiunti in scala di laboratorio con alcuni liquidi assorbenti che non contengono acqua e da noi formulati in modo originale: essi assicurano elevata efficienza di assorbimento a 40 °C (maggiore del 90%) pur con temperature di desorbimento-rigenerazione non superiori a 80 °C e una capacità di assorbimento prossima a uno (rapporto molare fra CO<sub>2</sub> assorbito e assorbente). Questi liquidi originali sono stati protetti da brevetto (Peruzzini e Mani, 2010). Il minor differenziale di temperatura (40 °C) fra assorbimento e desorbimento di questi liquidi rispetto alle soluzioni acquose di ammine (80-90 °C), la loro bassa capacità termica (*ca.* la metà di quella dell'acqua), trascurabile evaporazione e stabilità chimica e termica elevate, fanno prevedere un abbattimento di almeno il 50% dell'energia richiesta dal processo di desorbimento-rigenerazione rispetto a quella delle

soluzioni acquose. Sebbene questi nuovi liquidi abbiano un costo economico maggiore di quello delle soluzioni acquose delle ammine, il loro maggior costo può essere compensato del tutto o in parte dalla minore quantità di assorbente impiegata e dalla maggiore stabilità termica rispetto alle ammine in soluzione acquosa. Tuttavia, è necessaria un'analisi accurata dei costi e dei benefici di questa tecnologia condotta in un impianto pilota per verificare i reali vantaggi economici rispetto alle soluzioni acquose tradizionali delle ammine.

Come considerazione finale dell'argomento trattato, è opinione generale che la cattura e lo smaltimento di  $\text{CO}_2$  di origine antropica, in particolare dalle centrali termoelettriche, abbia ancora un costo economico ed energetico troppo elevato per raggiungere un impiego generalizzato su larga scala e quindi ridurre in modo apprezzabile le emissioni di questo gas serra. Tuttavia, noi pensiamo che ci siano due eccezioni alle considerazioni precedenti:

i) l'utilizzo di  $\text{CO}_2$  come tale o come intermedio per la produzione di "*commodity chemicals*", purché questi processi non richiedano una quantità di energia maggiore di quella usata attualmente dall'industria per produrre le medesime sostanze (la sintesi dell'urea da noi ottenuta, seppure in scala di laboratorio, è un esempio), oppure l'energia impiegata provenga da una fonte che non emette gas serra (fotovoltaico, eolico, nucleare, solare termico);

ii) la cattura di  $\text{CO}_2$  da centrali termoelettriche alimentate da carbone. Sebbene la combustione del carbone produca almeno il doppio di  $\text{CO}_2$  rispetto agli altri combustibili fossili, il suo costo molto minore, le sue riserve molto maggiori e per di più distribuite in molte regioni della terra socialmente e politicamente più stabili rispetto alle zone dove sono concentrati i maggiori depositi di petrolio, potrebbe più che compensare il costo della cattura e sequestro di  $\text{CO}_2$ .

#### RINGRAZIAMENTI

Un doveroso ringraziamento all'Ente CRF che ha finanziato la ricerca nell'ambito del Progetto "Firenze Hydrolab", e un riconoscente ringraziamento al Dr. Francesco Barzagli per gli esperimenti condotti con competenza e precisione e per le proficue discussioni sui risultati ottenuti.

#### RIASSUNTO

La cattura del diossido di carbonio nelle soluzioni idroalcoliche di ammoniaca è veloce ed efficiente e produce prevalentemente carbammato di ammonio, con minori quantità di bicarbonato e carbonato di ammonio allo stato solido. Queste miscele solide sono state

impiegate per produrre urea in condizioni più blande di temperatura e senza alcuna pressione esterna rispetto ai processi industriali tradizionali, pur mantenendo la stessa resa in tempi comparabili. Processi rigenerativi di cattura di CO<sub>2</sub> e di rigenerazione dell'assorbente sono stati sperimentati usando liquidi originali non acquosi che presentano svariati vantaggi rispetto agli stessi processi condotti con soluzioni acquose delle ammine. Quelli più importanti sono la temperatura di rigenerazione molto più bassa, la minore capacità termica, l'entalpia di evaporazione trascurabile, la minore concentrazione, pur con elevata efficienza e capacità di assorbimento di CO<sub>2</sub>.

#### ABSTRACT

The capture of carbon dioxide by ammonia in water-ethanol solutions is fast and efficient and is accompanied by the precipitation of ammonium carbamate with small amount of ammonium bicarbonate and carbonate, as inferred by <sup>13</sup>C NMR spectroscopic analysis. The mixtures of the solid compounds obtained from these processes have been used in turn to produce urea in mild conditions and with the same yield with respect to the traditional industrial processes that require much higher temperature and pressure. Regenerative processes of CO<sub>2</sub> capture and amine regeneration have been performed using original non-aqueous absorbents that have several advantages to conventional aqueous solutions of amines: these include a lower stripping temperature, a lower heat capacity and negligible evaporation enthalpy of the solvents, reduced concentrations, yet preserving comparable efficiency.

#### BIBLIOGRAFIA

- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2009): *A <sup>13</sup>C NMR study of the carbon dioxide absorption and desorption equilibria by aqueous 2-aminoethanol and N-methyl-substituted 2-aminoethanol*, «Energy, Environ. Sci.», 2, pp. 322-330.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2010): *Continuous cycles of CO<sub>2</sub> absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: a comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy*, «Energy, Environ. Sci.», 3, pp. 772-779.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2011): *A <sup>13</sup>C NMR investigation of CO<sub>2</sub> absorption and desorption in aqueous 2,2'-iminodiethanol and N-methyl-2,2'-iminodiethanol*, «Int. J. Greenhouse Gas Control», 5, pp. 448-456.
- BARZAGLI F., MANI F., PERUZZINI M. (2011): *From greenhouse gas to feedstock: formation of ammonium carbamate from CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> in organic solvents and its catalytic conversion into urea under mild conditions*, «Green Chemistry», 13, pp. 1267-1274.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2006): *CO<sub>2</sub> absorption by aqueous NH<sub>3</sub> solutions: speciation of ammonium carbamate, bicarbonate and carbonate by a <sup>13</sup>C NMR study*, «Green Chemistry», 8, pp. 995-1000.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2007): *Processo di rimozione di CO<sub>2</sub> da scarichi gassosi e produzione di carbonati basici di Zinco*, Brevetto Italiano Fi2007A000199.
- MANI F., PERUZZINI M., BARZAGLI F. (2008): *The role of zinc(II) in the absorption-desorption of CO<sub>2</sub> by aqueous NH<sub>3</sub>, a potentially cost-effective method for CO<sub>2</sub> capture and*

- recycling, «ChemSusChem», 1, pp. 228-235.
- MANI F., PERUZZINI M., STOPPIONI P. (2008): *Combined process of CO<sub>2</sub> capture by potassium carbonate and production of basic zinc(II) carbonates: CO<sub>2</sub> release from bicarbonate solutions at room temperature and pressure*, «Energy & Fuels», 22, pp. 1714-1719.
- MCCUTCHEON J.R., MCGINNIS R.L., ELIMELEC M. (2005): *A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process*, «Desalinization», 174, pp. 1-11.
- METZ B., DAVIDSON O., DE CONINCK H.C. LOOS M., MEYER L.A. (2005): *Intergovernmental Panel on Climate Change Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and new York, NY, USA.
- PERUZZINI M., MANI F. (2010): *Processo di separazione e rimozione di CO<sub>2</sub> da miscele gassose mediante ammine in soluzione di alcoli*, Brevetto Italiano FI2010A000190.
- RAO A.B., RUBIN E.S. (2006): *Identifying cost-effective control levels for amine-based CO<sub>2</sub> capture systems*, «Ind. Eng. Chem. Res.», 45, pp. 2421-2429.
- WARREN I.H., DEVUYUST E.A. (1972): *Leaching of iron and manganese with ammonium carbamate*, «Trans. Soc. Mining Eng.», 252, pp. 388-391.



Finito di stampare in Firenze  
presso la tipografia editrice Polistampa  
nel gennaio 2012