

## PROGETTO AMBIENTE

Anno scolastico 2011/2012

**Produzione di energia da fonti rinnovabili:**  
**Processi di degradazione della sostanza organica,**  
**digestione anaerobica, esempi pratici...**

### DEGRADAZIONE ANAEROBICA

La degradazione biologica in assenza di ossigeno, viene ampiamente utilizzata per la stabilizzazione di sostanze che presentano un'alta concentrazione di materia organica putrescibile che viene trasformata in biogas ad elevato contenuto di metano

**È un processo interessante perché:**

1. I materiali utilizzati possono essere sia solidi che liquidi;
2. Non sono necessari pretattamenti (chimici/termici ecc);
3. Non è necessaria la presenza di colture pure;
4. Produzione di biogas di alta qualità e facilmente immagazzinabile;

**È comunque un processo delicato perché:**

Gli effluenti possono contenere **componenti non biodegradabili** o **materiali tossici** per gli organismi metano-produttori.

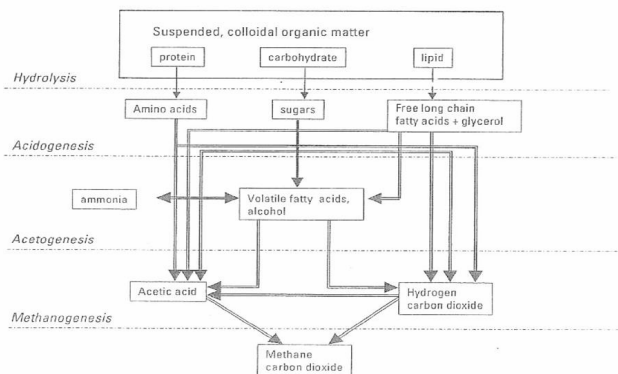
Le maggiori **difficoltà** sono **legate all'identificazione dei vari tipi di inibitori**, delle **interconnessioni tra gli stessi**, del **substrato** e del **tipo di batteri metanigeni**.

Alberto Morbin

### STADI DELLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA

Il processo biologico di **degradazione anaerobica** può essere considerato la successione di **quattro stadi**:

1) **IDROLISI** → 2) **ACIDOGENESI** → 3) **ACETOGENESI** → 4) **METANOGENESI**



Morbin

### STADI DELLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA

#### 1) IDROLISI

La sostanza organica complessa (grassi, proteine, carboidrati, ecc) in forma sia disciolta che particolata, viene idrolizzata a composti disciolti più semplici ed in grado di poter permeare le membrane cellulari dei batteri.

Quindi ad opera dei microrganismi idrolitici tali composti vengono degradati ad acidi grassi volatili, ad alcoli, idrogeno ed anidride carbonica.

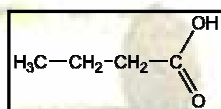
I batteri fermentativi producono inoltre gli enzimi extra cellulari che catalizzano la fase di idrolisi.

#### 2) ACIDOGENESI

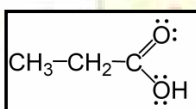
Gruppi di batteri acetogenici convertono ad acidi grassi volatili (acido propionico, butirrico, valerico), acido acetico, idrogeno ed anidride carbonica, i prodotti del primo stadio di degradazione.

Durante la formazione degli acidi, si ha una produzione netta di gas (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>).

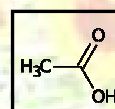
Acido butirrico



Acido propionico



Acido acetico



Alberto Morbin

## STADI DELLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA

### 3) ACETOGENESI

Consiste nella conversione degli acidi grassi volatili in acido acetico e H<sub>2</sub>.

Si possono distinguere **due meccanismi**:

1- l'idrogenazione acetogenica

2- deidrogenazione acetogenica

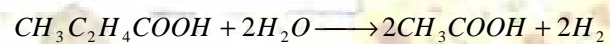
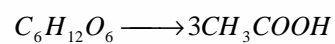
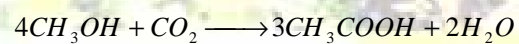
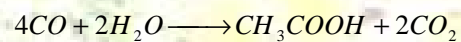
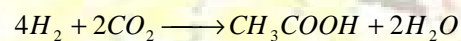
1- l'idrogenazione acetogenica: include la produzione di acido acetico da H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, o da fermentazione di zuccheri a sei atomi di carbonio.

2- deidrogenazione acetogenica: **assume maggiore importanza** e consiste nella degradazione delle catene di acidi grassi che vengono trasformate in acido acetico.

Alberto Morbin

## STADI DELLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA

Di seguito sono riportate **alcune reazioni acetogeniche**:



Alberto Morbin

## STADI DELLA DEGRADAZIONE ANAEROBICA

### 4) METANOGENESI

Si ha la produzione di metano da parte dei batteri metanigeni. (Anaerobici obbligati)

Questi possono usare come substrato sia l'acido acetico (acetofili), sia l'idrogeno e l'anidride carbonica (idrogenofili).

Tra le varie reazioni metanogene, quella che converte l'acido acetico è di gran lunga la più importante:

**CIRCA IL 70% DI METANO VIENE PRODOTTO PER QUESTA VIA**

Digestione anaerobica psicrofila

10-20 °C

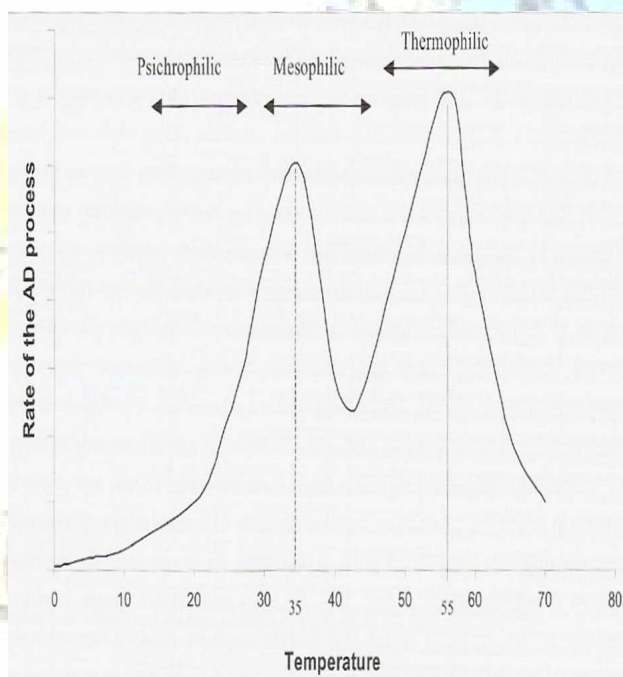
Digestione anaerobica mesofila

20-40 °C

Digestione anaerobica termofila

50-70 °C

Alberto Morbin



## FATTORI ABIOTICI CHE INFLUENZANO LA DEGRADAZIONE

### OSSIGENO

L'assenza di ossigeno libero è essenziale per il metabolismo anaerobico.

### IDROGENO

L'idrogeno si produce sia durante i processi fermentativi sia nella fase acetogenica.

Le reazioni biochimiche sono influenzate così dalla pressione parziale dell'idrogeno, in particolare le trasformazioni acetogeniche.

Se l'attività dei batteri che consumano idrogeno viene per qualche motivo rallentata, le elevate pressioni di idrogeno, portano ad un accumulo di acidi grassi volatili, soprattutto propionico, che non si convertono in acetico.

### pH e ALCALINITÀ

L'intervallo di pH per il quale la produzione di metano non viene inibita, è compreso tra 6 e 8 con valori ottimali intorno a 7-7.2

### NUTRIENTI

Per un ecosistema anaerobico il problema della disponibilità dei nutrienti è decisamente inferiore rispetto ad un ambiente aerobico.

Azoto, fosforo e micronutrienti, sono in genere sempre presenti nelle modeste quantità richieste nei processi anaerobici.

Alberto Morbin

## FATTORI ABIOTICI CHE INFLUENZANO LA DEGRADAZIONE

### INIBITORI

La flora metanigena è piuttosto sensibile ai diversi fattori di inibizione.

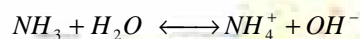
Oltre a quelli già discussi come pH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ecc, altri potenziali inibitori sono rappresentati dall'anidride carbonica, dai solfati, dai cationi di diversi sali, dai metalli pesanti e da altre specifiche sostanze come l'ammoniaca.

L'azoto ammoniacale (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) o lo ione ammonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sono forme ridotte dell'azoto e possono formarsi in un ambiente anaerobico a seguito della degradazione.

L'azoto ridotto è presente in due forme: ione ammonio ed ammoniaca.

Il primo è usato dai batteri come fonte di azoto, l'ammoniaca libera invece è tossica.

La concentrazione di queste due forme è legata al pH come si può comprendere dalla seguente equazione :



Alberto Morbin

## FATTORI ABIOTICI CHE INFLUENZANO LA DEGRADAZIONE

### UMIDITA'

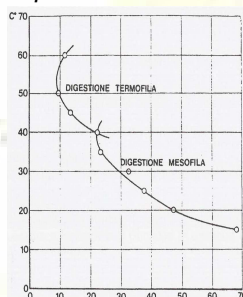
Tra gli effetti positivi dell'umidità rientrano quello di facilitare lo scambio di substrato, nutrienti e sostanze tampone, di consentire una buona distribuzione degli stessi microrganismi e di diluire le eventuali sostanze inibenti.

Inoltre bisogna ricordare che l'acqua è indispensabile per le fasi di idrolisi e di fermentazione acida.

### TEMPERATURA

Un problema abbastanza comune nella digestione anaerobica è il mantenimento di una temperatura adeguata e costante che favorisca il processo di degradazione.

Variazioni anche di pochi gradi possono influire notevolmente nell'attività microbica, inclusa l'inibizione di alcuni batteri anaerobici tra cui quelli che producono metano.



Alberto Morbin

## IL POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE

Il potenziale di biometanazione è un metodo sperimentale per la determinazione del grado di conversione della sostanza organica putrescibile (rifiuti e biomasse) in metano.

In particolare, con riferimento ad un determinato substrato è possibile valutare:

1. Il quantitativo di metano producibile;
2. La degradabilità anaerobica;
3. Rappresentando di fatto uno studio preliminare per la valutazione dell'applicabilità di un processo anaerobico.

*I risultati inoltre, possono essere usati per comparare le velocità di conversione della sostanza organica in metano e la quantità prodotta in relazione al tipo di rifiuto o di biomassa.*

Le prove che portano all'identificazione del potenziale di biometanazione sono di due tipi:

1. prove in batch
2. prove in continuo

**NOI EFFETTUEREMO DELLE PROVE IN BATCH**

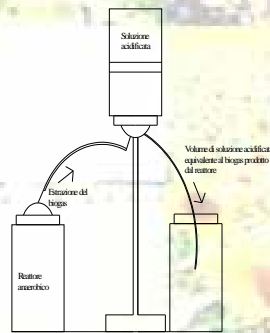
Alberto Morbin

### IL POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE

Il dispositivo più comune per effettuare il test di biometanazione secondo il metodo del dislocamento funziona nel modo seguente:

la sovrappressione che si viene a creare all'interno del reattore anaerobico a seguito della produzione di biogas, fa sì che questo si trasferisca alla soluzione acidificata attraverso il tubicino che collega le due parti. L'acidificazione della soluzione è necessaria onde evitare la dissoluzione della CO<sub>2</sub> del biogas.

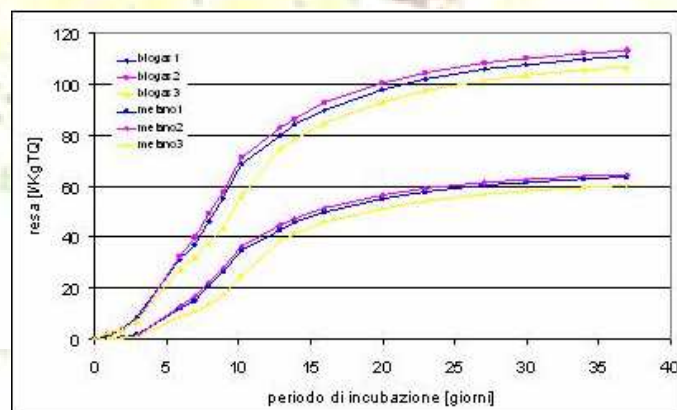
Contemporaneamente viene spostato un equivalente volume di acido che è convogliato attraverso il tubo capillare al contenitore di raccolta.



Alberto Morbin

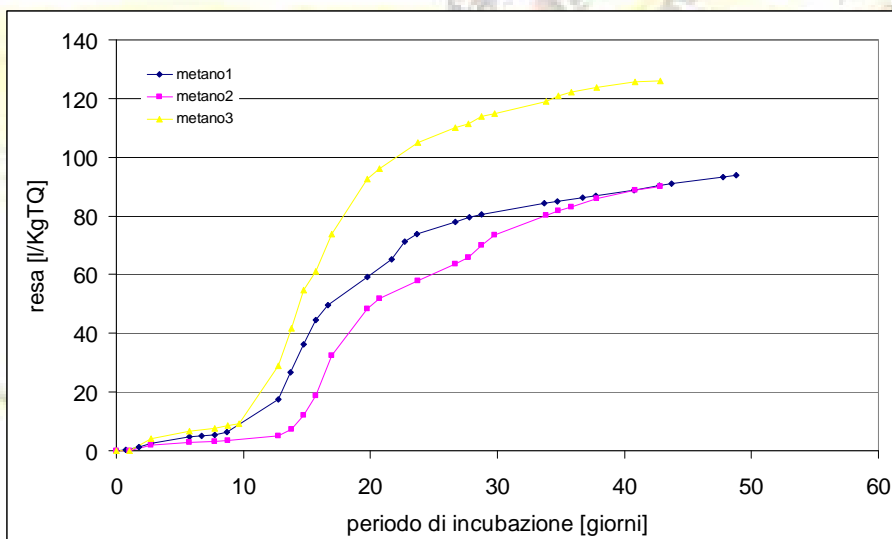
### IL POTENZIALE DI BIOMETANAZIONE

Il potenziale di biometanazione viene riferito ad un volume o ad una massa di campione ( $m_{3CH_4} / m_{3campione}$ ,  $m_{3CH_4} / Kg$  campione)

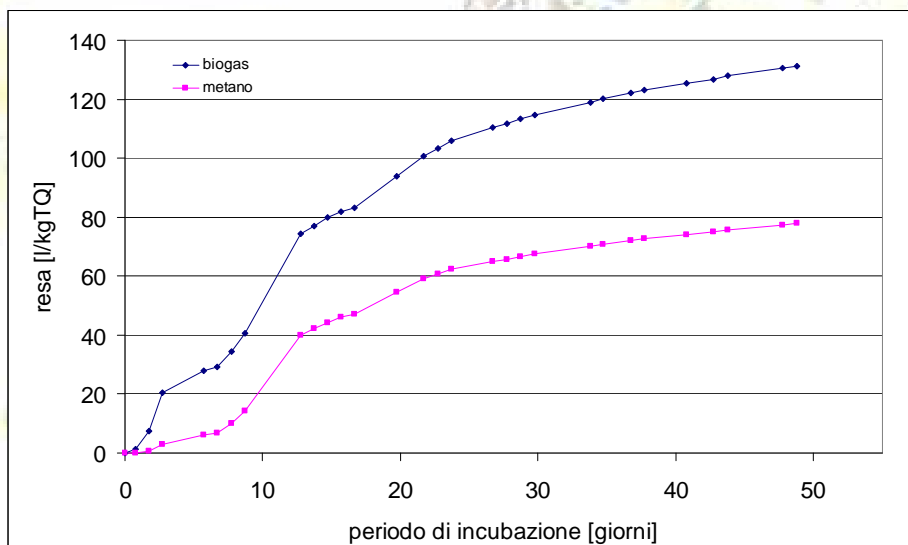


Alberto Morbin

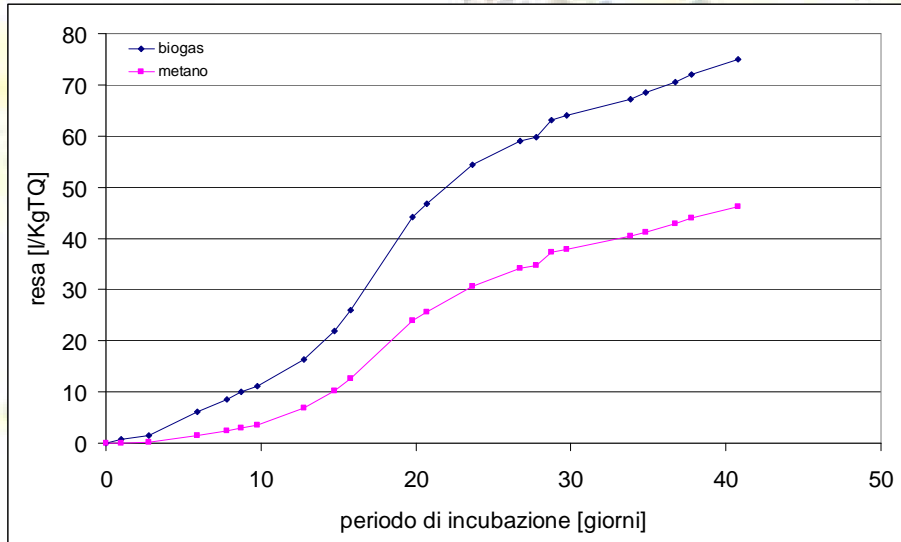
Andamento della produzione specifica di metano, comprensiva anche della componente endogena, del mais energetico1. (Prova svolta in triplo).



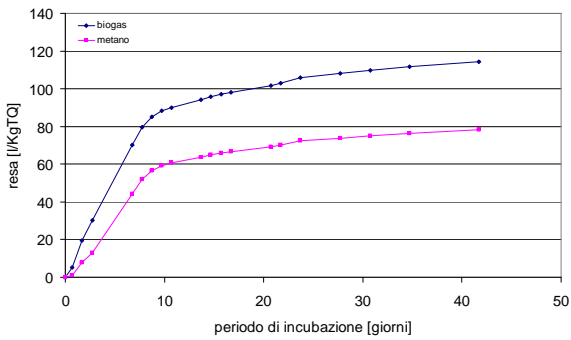
Andamento della produzione specifica di biogas e metano, comprensiva della componente endogena, del mais energetico4.



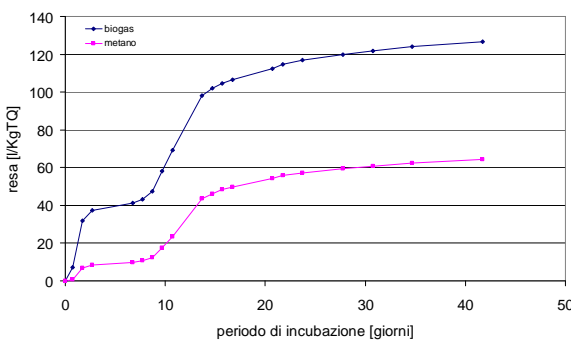
**Andamento della produzione specifica di biogas e metano, comprensivo della componente endogena, delle bucce di pomodoro.**



Alberto Morbin

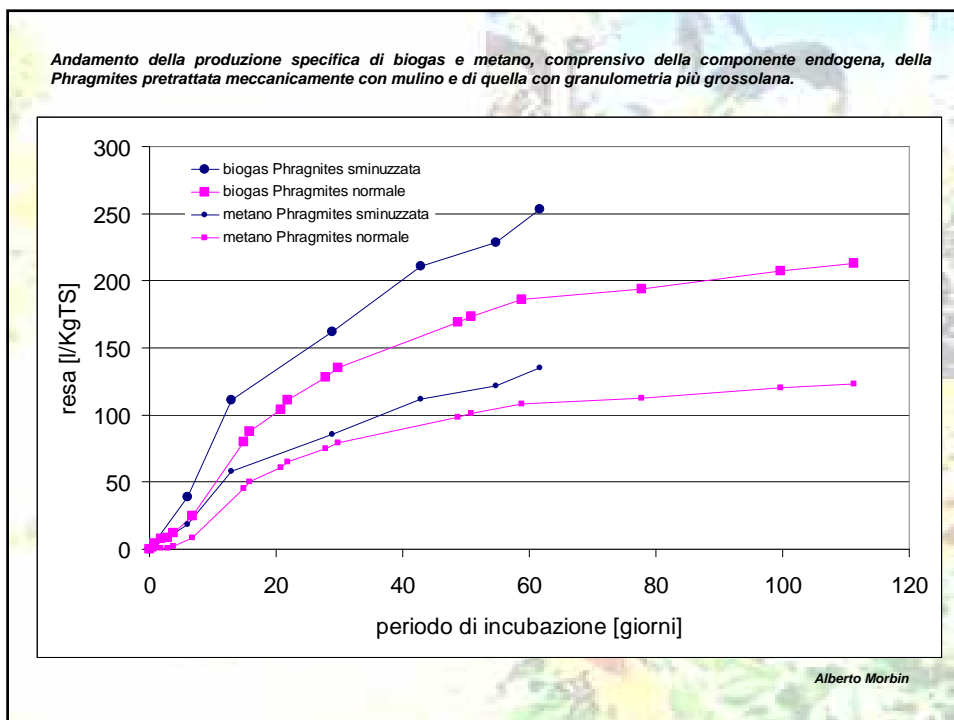
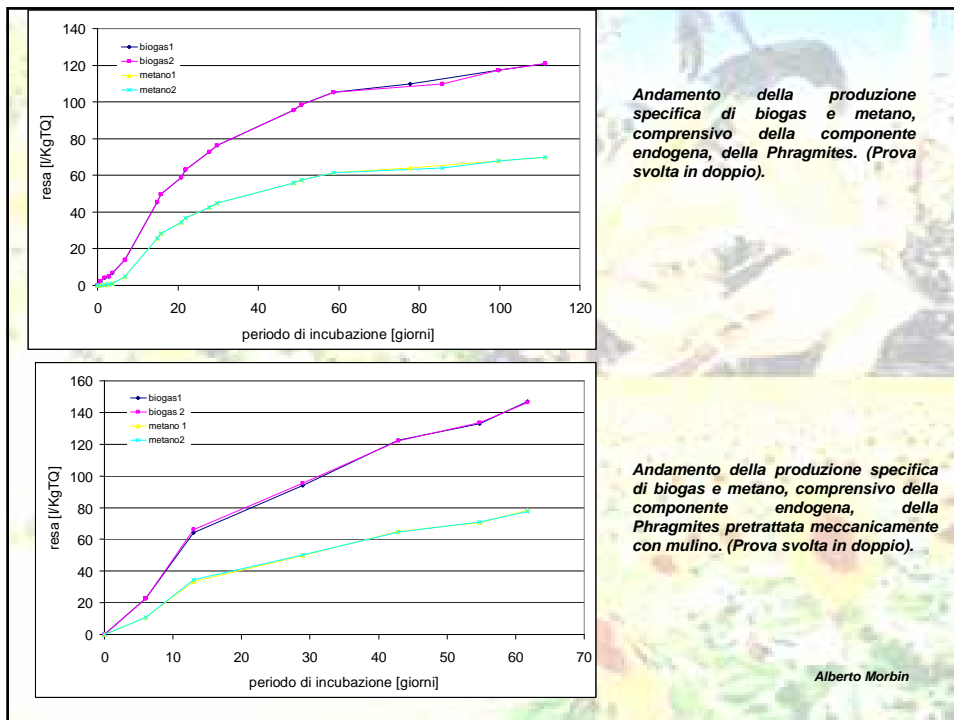


**Andamento della produzione specifica di biogas e metano, comprensivo della componente endogena, delle vinacce di uva merlot prodotte dalla vinificazione in rosso.**

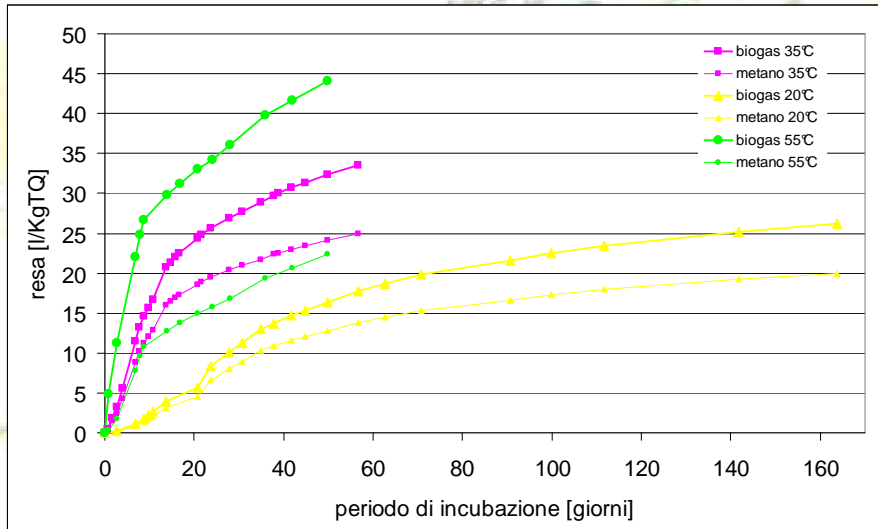


**Andamento della produzione specifica di biogas e metano, comprensivo della componente endogena, delle vinacce di uva pinot grigio prodotte dalla vinificazione in bianco.**

Alberto Morbin

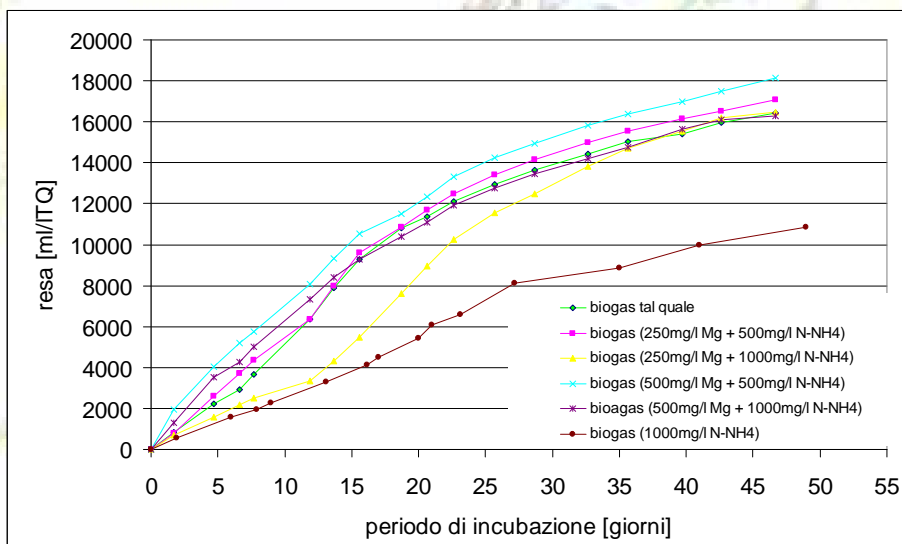


Andamento della produzione specifica di biogas e metano, comprensiva della componente endogena, del fango di depurazione aerobico più sedimentazione primaria, confrontando le condizioni termofile, mesofile e psicrofile.



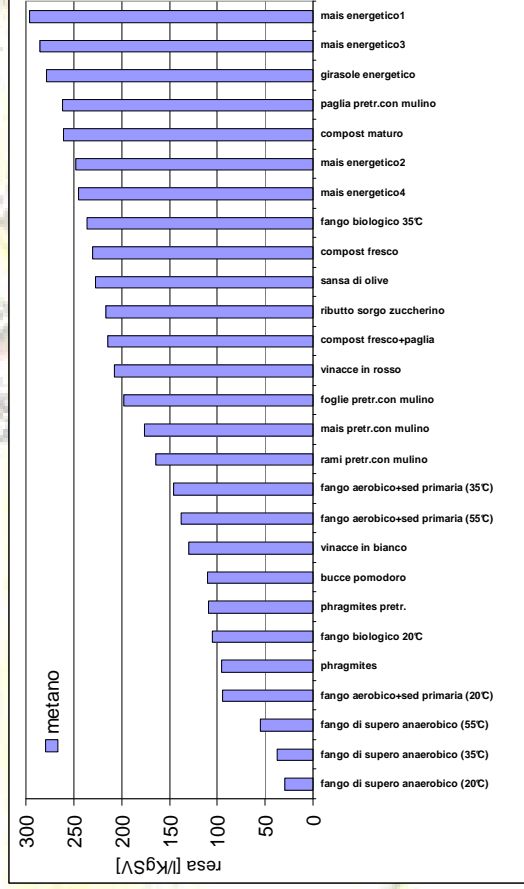
Alberto Morbin

Andamento della produzione specifica di biogas, comprensiva della componente endogena, relativa al fango pretrattato chimicamente, al quale sono state aggiunte concentrazioni variabili di Mg e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.



Alberto Morbin

Andamento del potenziale di biometanazione misurato su tutti i substrati sottoposti a test depurando il risultato dalla componente endogena



Valutazione del potenziale di biometanazione

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

Riepilogando gli stadi della degradazione anaerobica:

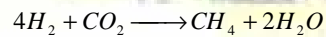


Alberto Morbin

### PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

La produzione di metano grazie alla digestione anaerobica di acque di rifiuto, biomasse e materiali putrescibili in senso lato, è un processo ampiamente applicato.

Come visto in precedenza, **durante la fase di degradazione anaerobica l'idrogeno è un intermedio di reazione** che però viene velocemente trasformato in metano ad opera dei batteri idrogenofili che utilizzano l'idrogeno e l'anidride carbonica e producono metano:



Nel processo di produzione biologica di idrogeno, la formazione e il consumo sono due aspetti separati, così che l'idrogeno è disponibile come prodotto finale.

Alberto Morbin

### PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

Benché la produzione di metano attraverso i processi di digestione anaerobica sia applicata da tempo, è comunque indispensabile una continua ricerca di nuove tecnologie per migliorare i rendimenti e le quantità prodotte.

Questo discorso è ancora più valido relativamente alla **produzione biologica di idrogeno in cui finora i vari processi sono stati studiati in scala di laboratorio o impianti pilota.**

La produzione biologica dei due gas è strettamente intercorrelata grazie alla stretta interazione tra i due metabolismi idrogeno e metano produttori.

L'idrogeno, come riportato in precedenza, è un prodotto intermedio della degradazione della sostanza organica che porta alla formazione di metano.

Varie ricerche hanno evidenziato che la produzione di metano nei processi di digestione anaerobica può essere notevolmente aumentata grazie all'aggiunta di microrganismi idrogeno produttori.

**Un'intelligente commistione tra i due processi, può indirizzare verso una vera e propria economia basata sulle fonti rinnovabili.**

Alberto Morbin

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

La produzione biologica di idrogeno è un fenomeno naturale che si verifica quando si hanno condizioni anaerobiche

Recentemente è stato sviluppato un nuovo processo anaerobico per convertire la sostanza organica putrescibile in idrogeno invece che in metano.

Il primo è da favorire rispetto al secondo per due motivi:

1. L'idrogeno ha un ampio range di utilizzo nelle applicazioni industriali rispetto al metano
2. Il secondo è che l'idrogeno è un combustibile ideale, in quanto produce solo acqua come residuo della combustione

**Il metano poi rappresenta il 19% dei gas ad effetto serra, con un potenziale di riscaldamento globale di ventuno volte superiore rispetto all'anidride carbonica.**

In natura l'idrogeno può essere prodotto sia da organismi **eterotrofi** che autotrofi.

Dal punto di vista dell'ingegneria ambientale, sono più interessanti i primi che possono usare come fonte di carbonio per la loro crescita i rifiuti organici putrescibili che rappresentano un grosso problema di inquinamento.

Alberto Morbin

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

### RIASSUMENDO:

Per la produzione di Biogas sono necessari due elementi

BATTERI (inoculo)

SUBSTRATO (sostanza organica putrescibile)

**INOCULO**

### Si ottiene da varie fonti:

1. fanghi della digestione anaerobica delle acque di scarico urbane
2. fanghi da acque di scarico di cucina

L'inoculo viene di conseguenza trattato per inibire l'azione dei batteri metano-produttori, attraverso l'aerazione forzata del fango o tramite trattamenti termici.

I produttori di idrogeno resistono a questo stress perché si trasformano in spore, molto resistenti a condizioni ambientali avverse.

L'utilizzo di colture miste per la produzione biologica di idrogeno da rifiuti organici è da preferirsi rispetto alle colture pure, perché quest'ultime sono facilmente contaminate da batteri consumatori di idrogeno.

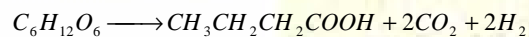
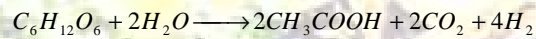
Alberto Morbin

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

### SUBSTRATO

La conversione dei carboidrati in idrogeno e acidi organici è la migliore perché la resa per mole di substrato è la più alta

Il processo di acidificazione può essere rappresentato dalle due reazioni seguenti:



Bisogna comunque ricordare che gli studi in questo settore sono ancora pochi ma fino ad ora sembrerebbe che l'utilizzo dei carboidrati sia da preferire come alimento rispetto alle proteine, peptidi, amminoacidi e grassi che sono probabilmente meno adatti.

Alberto Morbin

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

### COME ARRIVARE ALL'IDROGENO COME PRODOTTO FINALE!?

La produzione di idrogeno è il risultato dell'attività microbica e per ottenere il gas come prodotto finale, è necessario istaurare un ambiente in cui i microrganismi idrogeno produttori siano favoriti rispetto agli altri.

La fermentazione che porta alla produzione di idrogeno è un'ossidazione incompleta, di conseguenza la sostanza organica non è completamente ossidata a CO<sub>2</sub> ma a prodotti intermedi, come acido acetico e altri composti di varia natura.

Si può considerare il processo come una serie di fermentazioni successive e in questo modo l'energia chimica presente nella materia organica originaria, si preserva il più possibile.

**Teoricamente una mole di glucosio è trasformata in 4 moli di idrogeno + altri composti**



**Si può affermare comunque che per avvicinarsi alla resa teorica di 4 moli di idrogeno è necessario considerare il processo in modo globale.**

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

### TRATTAMENTI DELL'INOCULO

Nella produzione biologica dell'idrogeno da biomasse e rifiuti, è preferibile usare delle colture miste rispetto a quelle pure

I processi che utilizzano le colture miste sono molto più pratici, in quanto sono più semplici da controllare e da usare, e possono essere impiegati per un più ampio spettro di substrati

Per ottenere delle buone quantità di idrogeno da colture miste, è necessario attuare dei **metodi di trattamento della biomassa che permettano di eliminare il maggior numero dei microrganismi idrogeno-consumatori e di preservare quelli produttori**



Questi pretrattamenti si basano sul fatto che i batteri produttori di idrogeno resistono meglio alle condizioni di stress mutando in forma sporigena

Alberto Morbin

## PRODUZIONE DI BIO-METANO E BIO-IDROGENO

Dal punto di vista pratico, questi pretrattamenti sono di tipo:

•Termico;

Utilizzo di vapore

Bollitura della biomassa

•Di acidificazione o basificazione;

La biomassa è sottoposta a pH inferiori a 4 e superiori a 10 per diverse ore

•Di aerazione, trattamenti chimici;

I batteri metanigeni sono strettamente anaerobici e molto sensibili a innumerevoli elementi chimici.

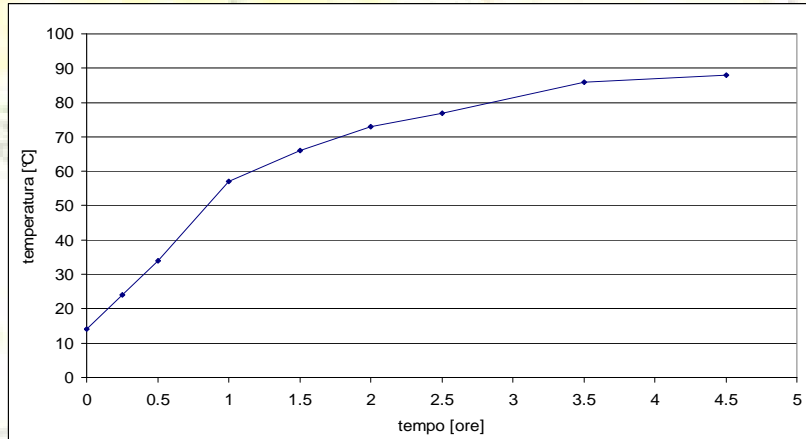
Di conseguenza l'attività dei consumatori di idrogeno, può essere inibita tramite una semplice aerazione o addizione di elementi tossici.

(acetilene e cloroformio sono generalmente utilizzati come inibitori)

Alberto Morbin

**Substrato utilizzato : ributto del sorgo zuccherino**

Andamento della temperatura all'interno del reattore durante il trattamento



produzione biologica di idrogeno

**pH... un parametro estremamente importante**

**Il pH è uno dei parametri chiave nel processo di produzione di idrogeno, perché può influenzare direttamente l'attività di idrogenasi, tanto quanto il metabolismo microbico.**

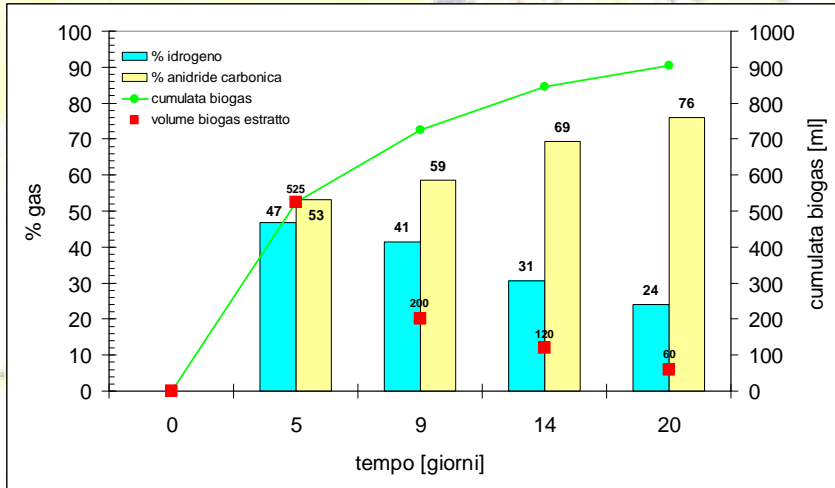
**Gioca un ruolo fondamentale nella eliminazione dei batteri metanigeni idrogeno-consumatori**

**Il pH diminuisce con il procedere del tempo a causa della produzione di acidi grassi e il grado di diminuzione dipende da diversi fattori come il tipo di substrato e la concentrazione del fango, temperatura ecc.**

**Il valore ottimale di pH deve mantenersi in un range da 5.2 a 7, con una media di 6 per la conversione in idrogeno dai carboidrati.**

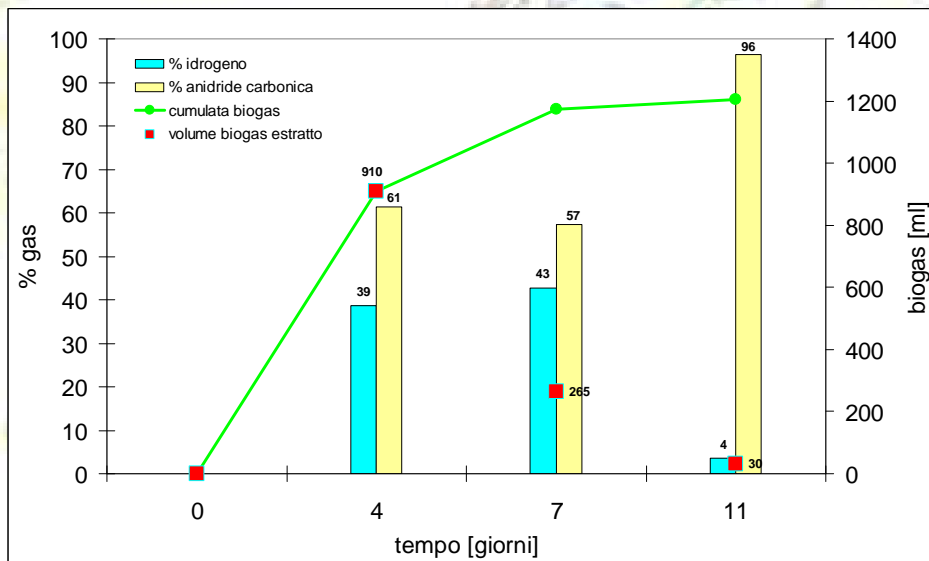
Alberto Morbin

Andamento della percentuale di idrogeno e anidride carbonica, e volume di biogas prodotto (sia cumulato che relativo) all'aumentare del tempo, riferito al substrato di ributto del sorgo zuccherino



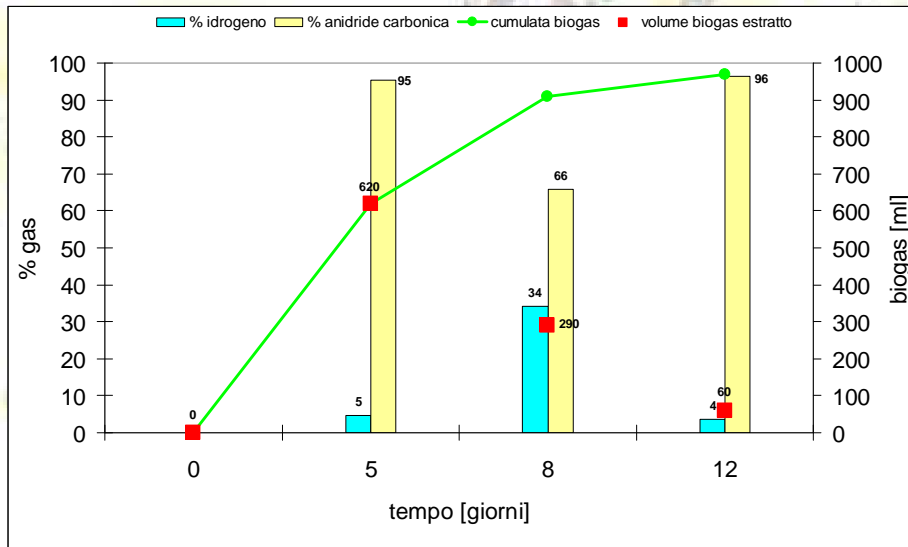
produzione biologica di idrogeno

Andamento della percentuale di idrogeno e anidride carbonica e volume di biogas prodotto (sia cumulato che relativo), all'aumentare del tempo, per il destrosio.

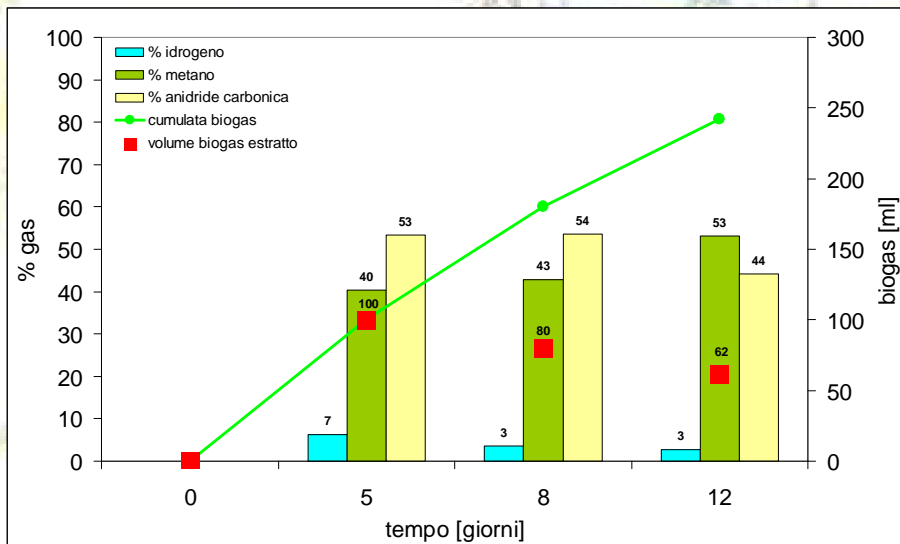


Alberto Morbin

Andamento della percentuale di idrogeno e anidride carbonica e volume di biogas prodotto (sia cumulato che relativo), all'aumentare del tempo, per il mais.



Andamento della percentuale di idrogeno e anidride carbonica e volume di biogas prodotto (sia cumulato che relativo), all'aumentare del tempo, per il ributto del sorgo zuccherino usando inoculo termofilo.



Alberto Morbin

### Preparazione delle prove di biometanazione

#### **MATERIALI UTILIZZATI PER LA PREPARAZIONE DEL REATTORE:**

1. *Reattore di vetro pirex;*
2. *Inoculo; (digestato proveniente da un impianto anaerobico mesofilo)*
3. *Substrato; (saccarosio)*
4. *Tampone; (se necessario)*
5. *Acqua di rubinetto;*

#### **Procedimento da seguire**

1. *All'interno di un reattore di vetro pirex preventivamente pesato andremo ad inserire l'inoculo (digestato proveniente da un impianto anaerobico mesofilo);*
2. *Successivamente si introduce il substrato (saccarosio);*
3. *Introduzione di eventuale tampone per controllare la diminuzione del pH causato dalla produzione di acidi durante il processo di degradazione della sostanza organica.*
4. *Introduzione di acqua di rubinetto per favorire i processi di idrolisi e solubilizzazione delle sostanze all'interno del reattore.*
5. *Misurazione del pH iniziale.*
6. *Chiusura del reattore, agitazione dello stesso per uniformare le varie componenti.*
7. *Introduzione del reattore all'interno di una camera termostata in condizioni mesofile (35°C).*

Alberto Morbin