



**Biodegradabilità anaerobica e
BMP (Biochemical Methane Potential)**

Biodegradabilità anaerobica e BMP (Biochemical Methane Potential)

La valutazione della biodegradabilità anaerobica di una matrice organica consente di valutare la fattibilità dell'impiego di questa via per la biodegradazione in termini di:



rimozione della sostanza organica



resa di metanizzazione



recupero del potere calorifico della matrice



La produzione di biogas, che deriva dalla degradazione anaerobica di una matrice organica, è determinata sperimentalmente



Se indicazioni riguardo alla produzione potenziale di biogas, ed alla sua composizione possono essere ottenute a partire dalla composizione elementare della sostanza di interesse l'effettiva capacità di degradazione del consorzio microbico anaerobico è difficilmente prevedibile

2 Composizione e struttura del legno

Composizione chimica

(legno è un materiale composto di macromolecole)

- Cellulose	40 - 60 %
- Emicellulosa	6 - 27 %
- Lignina	18 - 40 % (conifere meno lignina)
- Altre sostanze	0.3 - 10 % (organiche ed inorganiche)

Composizione elementare

- carbonio	48 - 52 %
- Ossigeno	41 - 45 %
- idrogeno	6 - 7 %

Durezza e degrado del legno
Degrado dei materiali non-metallici Università di Cagliari

Bernhard Elsener
AA.2015/2016

In condizioni reali, a causa dell'incompletezza delle reazioni di biodegradazione, non tutto il contenuto di sostanza organica presente nella matrice in digestione viene effettivamente convertito in biogas



I motivi per cui la degradazione anaerobica può non essere completa sono molteplici, tra cui:

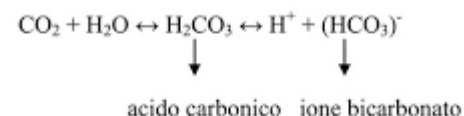
- **per quanto limitata, la sintesi di nuova biomassa sottrae tra il 5 ed il 10% del substrato introdotto;**
- **le sostanze organiche presenti in forma particolata richiedono una preventiva idrolisi a monomeri solubili; per alcune sostanze, come la lignina, l'idrolisi può non avvenire in condizioni anaerobiche o può non essere completata nel tempo di prova;**
- **essendo il tempo di digestione limitato, la degradazione non sarà completa;**
- **le condizioni di prova (biomassa inoculata, pH, potenziale redox, disponibilità di nutrienti) possono non essere ottimali, rallentando o favorendo l'incompletezza del processo di degradazione.**

In condizioni favorevoli di materia organica solubile, si possono ottenere livelli di conversione superiori **al 90-95%**.

Se la materia organica è prevalentemente particolata, la percentuale di conversione può scendere **al 30-60% o meno**, del valore teorico.

Anche la composizione del gas prodotto nelle prove sperimentali può differire da quella stechiometricamente attesa soprattutto perché l'anidride carbonica, presentando una solubilità circa 20 volte maggiore rispetto a quella del metano, è parzialmente disciolta nella fase liquida dove può ionizzare per dare bicarbonato e carbonati.

Ne consegue che la percentuale di metano nel biogas è generalmente più alta di quella prevista dalla stechiometria.



La reale produzione di metano, anche chiamata **BMP (Biochemical Methane Potential, Potenziale Biochimico di Metanizzazione)**, è definita come la produzione del gas che si osserverebbe per un tempo di degradazione infinito.

Per fare un parallelo con la più nota degradazione aerobica, se il **COD**, come la produzione teorica di metano (B_{0,CH_4}) è valutabile a partire dalla composizione del substrato,

il valore di **BOD**, che rappresenta il corrispondente aerobico del BMP, è valutabile solo per via sperimentale, mediante procedure note e standardizzate.

<https://www.youtube.com/watch?v=cGVlKH78uAs> **COD**

BOD <https://www.youtube.com/watch?v=YJ2UiuSHpuU>

le prove di valutazione del **BOD** e del **BMP** sono del tutto analoghe ma differiscono perché:

Misure del **BOD**



si basano sulla valutazione dell'ossigeno consumato per la biodegradazione della materia organica

Misura di biometanizzazione



è effettuata seguendo l'andamento di uno o più parametri che si modificano per effetto della degradazione anaerobica

METODI

i metodi di valutazione della biodegradabilità anaerobica e del BMP prevedono che la materia organica sia posta a contatto con un adeguato inoculo di biomassa batterica in condizioni ambientali controllate

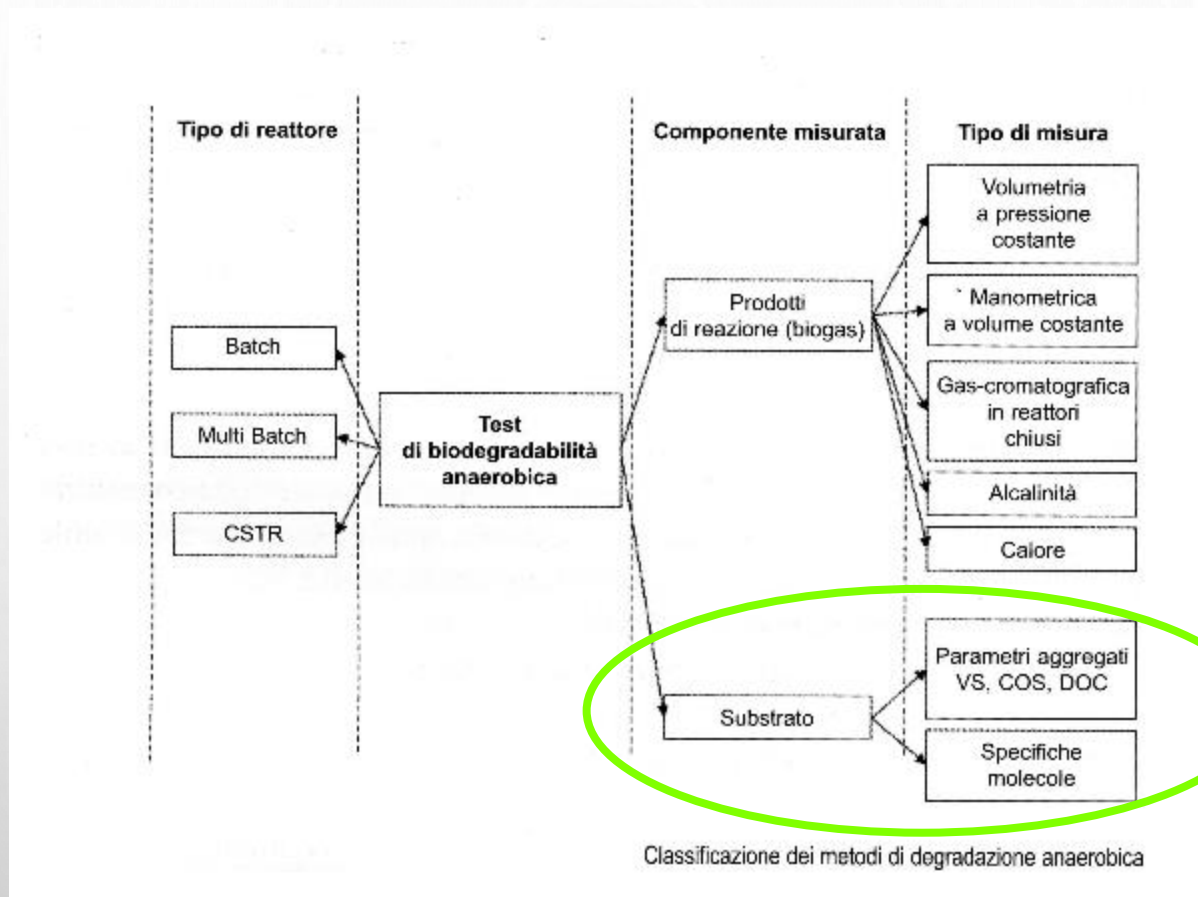
(in termini di pH, temperatura e potenziale redox, con l'eventuale aggiunta di una soluzione diluente di nutrienti, oligoelementi e vitamine per creare le condizioni ottimali per la crescita dei microrganismi)

in modo tale che essa venga degradata sviluppando biogas.

Le metodiche si distinguono poi per il tipo di reattore impiegato e per il metodo di determinazione dell'entità della biodegradazione.

Si possono distinguere i metodi basati sulla valutazione della scomparsa dei substrati e quelli basati sulla determinazione dei prodotti di degradazione.

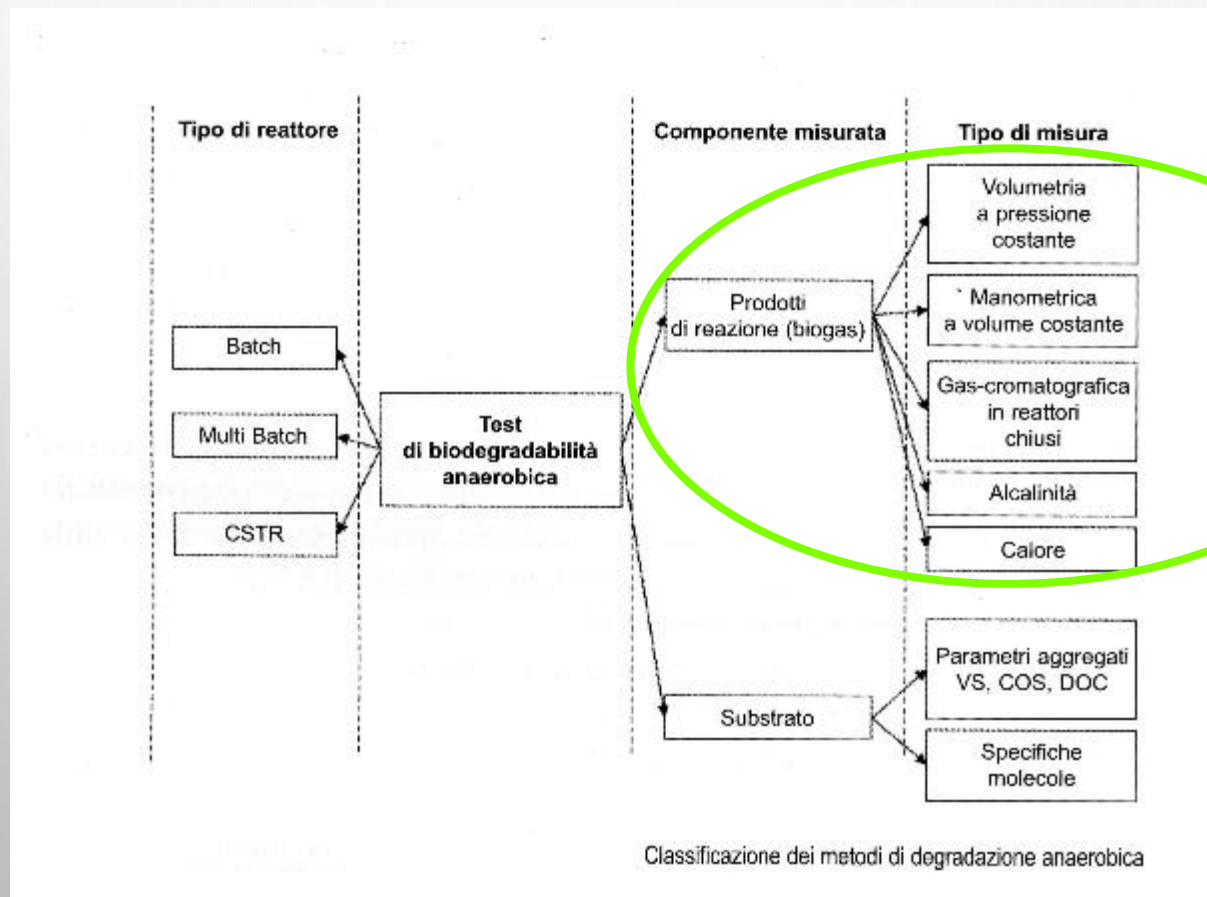
Metodi basati sulla misura della scomparsa del substrato



richiedono, di norma, determinazioni analitiche più complesse. Essi possono prevedere di determinare la concentrazione o di una specifica molecola o di parametri aggregati quali i SV, COD, TOC.

Metodi basati sulla misura della produzione di biogas

Sono certamente più diffuse e possono essere ulteriormente classificate in base al metodo impiegato per la misura del volume prodotto, che può essere effettuata a pressione costante (metodi volumetrici), o a volume costante (metodi manometrici), o, ancora, determinando, per via gascromatografica, la concentrazione dei singoli gas nello spazio di testa di reattori chiusi.





Una parte dell'anidride carbonica prodotta resta disciolta in fase liquida, proporzionalmente alla pressione totale esercitata dal gas nello spazio di testa. Inoltre, una parte della CO₂ disciolta verrà convertita in carbonati e bicarbonato in funzione del pH e della temperatura di processo

Per valutare la quantità di CO₂ prodotta e presente, a fine prova, in forma solubilizzata, può essere utile determinare la variazione, tra inizio e fine prova, del carbonio inorganico disciolto (DIC).



Non tener conto della frazione di CO₂ catturata dalla fase liquida porterebbe, da un lato, alla sottostima del biogas prodotto dall'unità di massa di materia organica e, dall'altro, alla sovrastima della pressione parziale di metano.

Misura del BMP in base alla tipologia di reattore adottato

- La configurazione più diffusa è il reattore di tipo batch, generalmente mantenuto completamente miscelato per accelerare i processi degradativi.

l'alimentazione della biomassa di inoculo e di materia organica da biodegradare viene effettuata all'inizio della prova e la reazione procede senza ulteriori scambi di massa, se non in relazione all'eventuale sfiato del biogas prodotto.



Una configurazione analoga è la batteria di n reattori batch di limitato volume, del tutto identici ed incubati nelle stesse condizioni, ciascuno dei quali è impiegato, a tempi diversi, per la determinazione distruttiva della concentrazione del substrato o del biogas prodotto.

Questa alternativa risulta utile quando sia di interesse ottenere informazioni cinetiche del processo



In alternativa, si può adottare un reattore completamente miscelato (CSTR) ad alimentazione continua o semi-continua nel quale si misura la produzione di biogas e/o la qualità dell'effluente dopo un tempo sufficiente a garantire il raggiungimento dello stato stazionario (circa 3 volte il tempo di residenza idraulico).

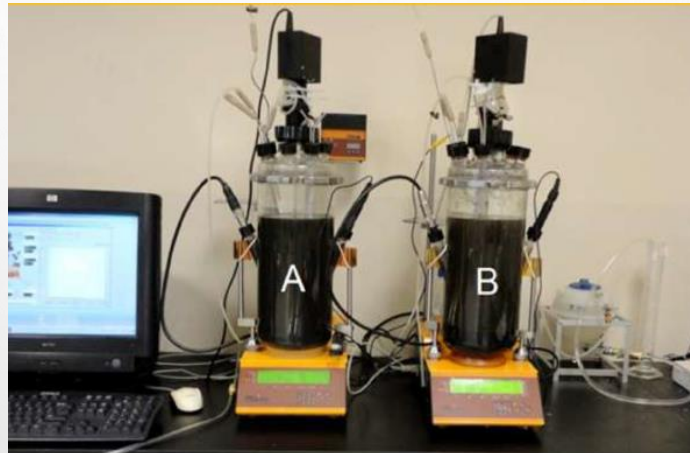


Figure: MINIFOR 7 L lab scale anaerobic digesters CSTR A) Inoculum 1 - Dairy industry B) Inoculum 2 - Brewing industry

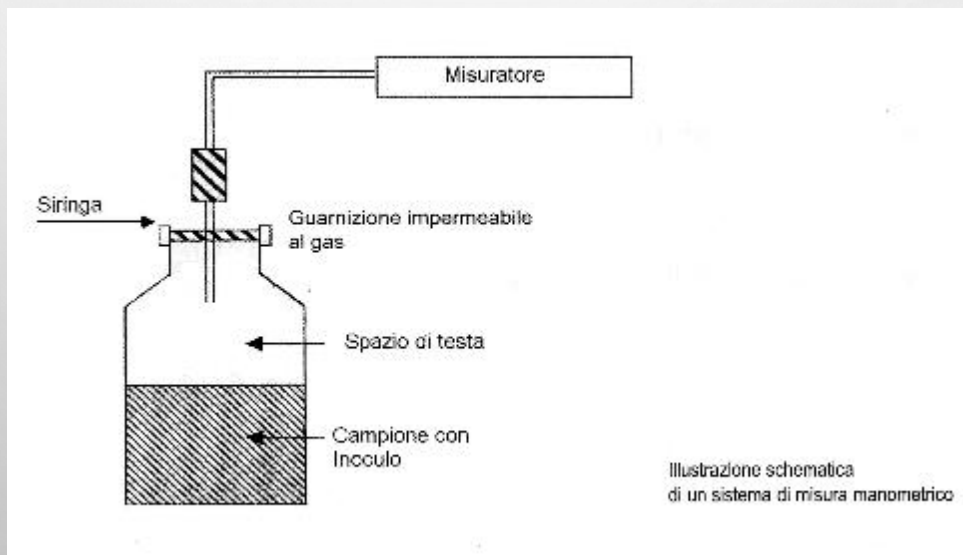
L'impiego di un reattore ad alimentazione continua può essere conveniente quando, in considerazione della natura della materia organica, è ragionevole attendersi fenomeni di inibizione.

il valore ultimo di BMP misurato con la configurazione batch o CSTR dovrebbe risultare lo stesso.

Misura biogas prodotto

METODO MANOMETRICO

Il metodo manometrico prevede l'impiego di un **reattore batch a volume costante a tenuta**, in cui la **pressione prodotta dall'evoluzione del biogas nello spazio di testa è valutata mediante un misuratore di pressione** (manometro differenziale o trasduttore di pressione).



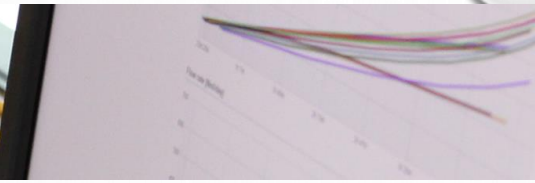
Il gas prodotto è periodicamente sfiatato per evitare che i valori di pressione superino la soglia suggerita dal costruttore, oltre la quale la tenuta del sistema non è più garantita.



Lo sfiato del sistema ha l'ulteriore benefico effetto di **limitare gli inconvenienti legati all'accumulo del gas di digestione quali la solubilizzazione dell'anidride carbonica e la modificazione della via di degradazione che può essere indotta dall'accumulo dell'idrogeno molecolare.**

Le misure sono condotte a temperatura costante, mediante impiego di bagni o camere termostatate, per limitare l'interferenza che le variazioni di temperatura comportano tanto sulla pressione misurata quanto sulle cinetiche di degradazione.

Il sistema manometrico permette di valutare solamente la produzione totale di biogas, informazione certamente utile che però **non permette di quantificare il BMP.**

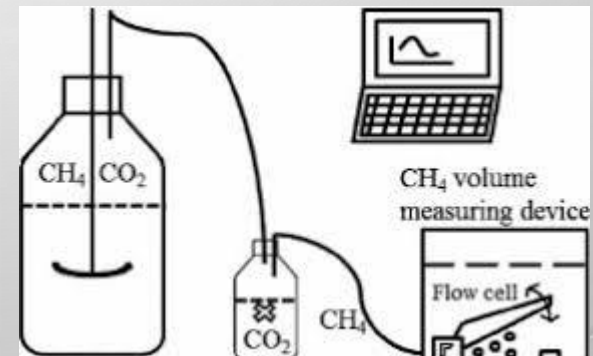
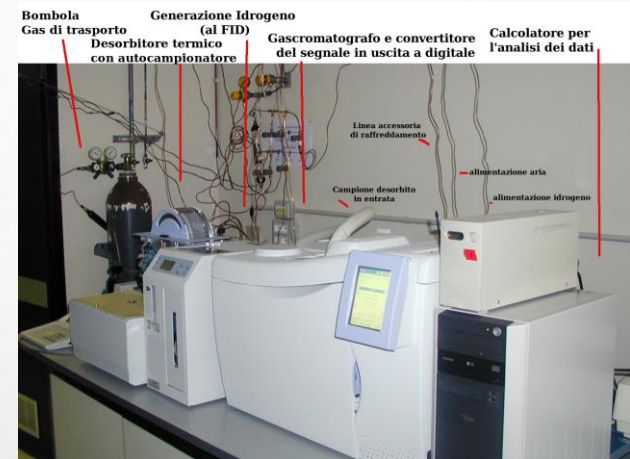


Il BMP può essere determinato conoscendo la percentuale di metano nel biogas prodotto.

La composizione del biogas può essere determinata con buona precisione per via gas-cromatografica

Mentre....

un'indicazione può essere ottenuta facendo gorgogliare un volume noto di biogas, prelevato dallo spazio di testa delle bottiglie, in una soluzione di soda che consenta di assorbire la CO_2 presente e di valutare il volume restante, ascrivibile al gas metano.



I principali vantaggi del metodo manometrico sono:

- ✓ **impiego di strumentazione di larga diffusione;**
- ✓ **misura in continuo dei dati di pressione;**
- ✓ **possibilità di misurare, al termine della prova, la composizione del biogas e, da questa, la produzione di metano e, quindi, il BMP.**

Di contro, il metodo presenta i seguenti limiti:

- ✓ **scarsa affidabilità dell'assorbimento della CO_2 su granuli di soda;**
- ✓ **necessità di calibrare i quantitativi di sostanza organica immessa per evitare la necessità di sfiatare il gas prodotto con perdita di metano difficilmente quantificabile;**
- ✓ **aumento delle pressioni dei gas prodotti dalla degradazione, con possibile sviluppo di fenomeni inibitori (ad esempio inibizione dell'acidogenesi da idrogeno).**

Per valutare l'affidabilità dei risultati ottenuti, è sempre opportuno verificare uno o entrambi i seguenti bilanci di massa:

1. **Bilancio del COD.** Il COD presente nella sospensione ad inizio prova deve essere pari al COD misurato a fine prova più il COD corrispondente al metano prodotto.

$$\text{COD}_{in} = \text{COD}_{fin} + \text{COD}_{\text{CH}_4}$$

Si noti che **tale bilancio può non essere affidabile se si producono significative quantità di idrogeno molecolare.**

(contiene 12 g di carbonio).

2. **Bilancio del carbonio.** Il carbonio presente nella sospensione ad inizio prova (somma del carbonio organico totale, OC, ed inorganico, IC) deve essere pari alla somma del carbonio totale presente a fine prova più quello presente nello spazio di testa (valutabile a partire dal numero di moli di metano e CO_2 considerando che, per entrambi i gas, 1 mole di gas

$$\text{CT} (\text{CO}_{in} + \text{Co}_{in}) = \text{CT} (\text{matrice})_{fin} + \text{C} (\text{gas})_{fin}$$

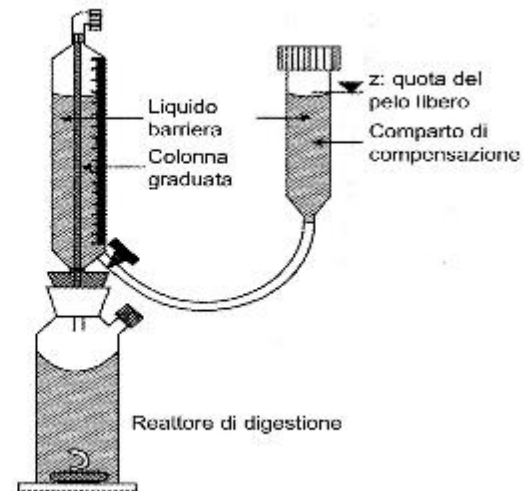
METODO VOLUMETRICO

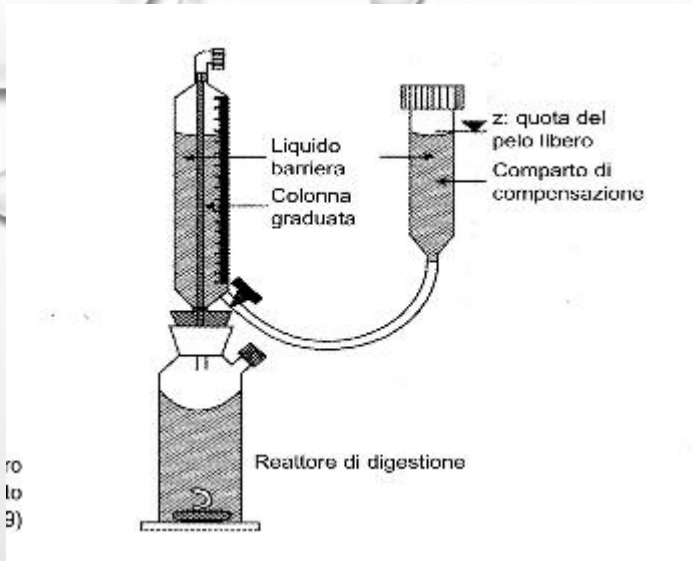
I metodi volumetrici lavorano a pressione costante e prevedono che il gas prodotto sia sfiatato dal reattore di digestione ed inviato ad un sistema di misura.

Il metodo volumetrico più semplice consiste nel collegare lo spazio di testa del reattore ad un pistone graduato o siringa, che eserciti una limitata resistenza all'espansione. Lo spostamento del pistone permette di misurare la quantità di gas prodotto.

Il dispositivo originario operante a spostamento liquido è l'eudiometro, suggerito nella norma ISO/DIN 14853 (1999).

Schema di eudiometro
per la misura volumetrica del gas prodotto
(modificato da ISO/DIN 14853, 1999)





Il gas prodotto nel reattore di digestione gorgoglia nella colonna graduata spostando il liquido barriera verso il comparto di compensazione ed innalzandone la quota (z) che definisce la pressione interna al reattore.

Modificando manualmente l'altezza del comparto di compensazione è possibile limitare le variazioni di pressione.

Nei sistemi volumetrici che impiegano un liquido barriera, è conveniente scegliere quest'ultimo in modo:

che esso si comporti o come un assorbente perfetto di anidride carbonica (ed esempio impiegando una soluzione fortemente alcalina),

oppure ne impedisca la dissoluzione (soluzione fortemente acida).



Nel primo caso, si misurerà la sola produzione di metano, nel secondo caso si potrà valutare il biogas rilasciato.

BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND (BOD)



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Group of Environmental Engineering
and Microbiology



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

