

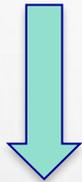
The background is a light gray gradient with several realistic water droplets of various sizes scattered in the corners. The droplets have highlights and shadows, giving them a three-dimensional appearance.

BIOGAS DA RIFIUTI

BIOGAS DA RIFIUTI

Rifiuti urbani (RU) in Italia

2003



+ 5.5%

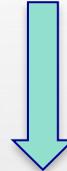
2008

31.7 milioni di tonnellate

-2.4%



discarica



altri sistemi in aumento

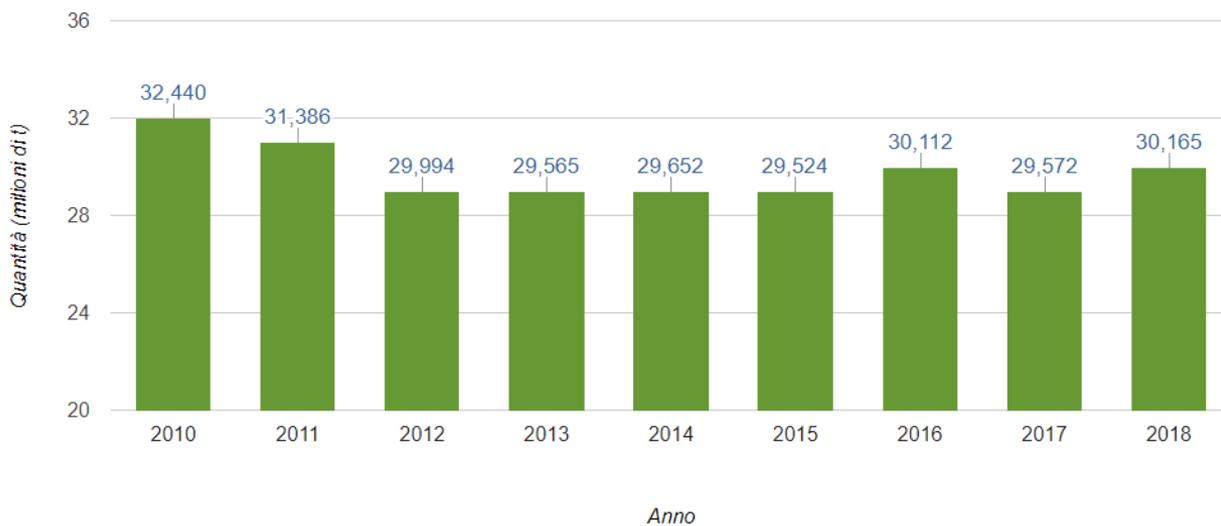
+ 7.4% per l'incenerimento

+ 6.6% per il compostaggio da matrici selezionate

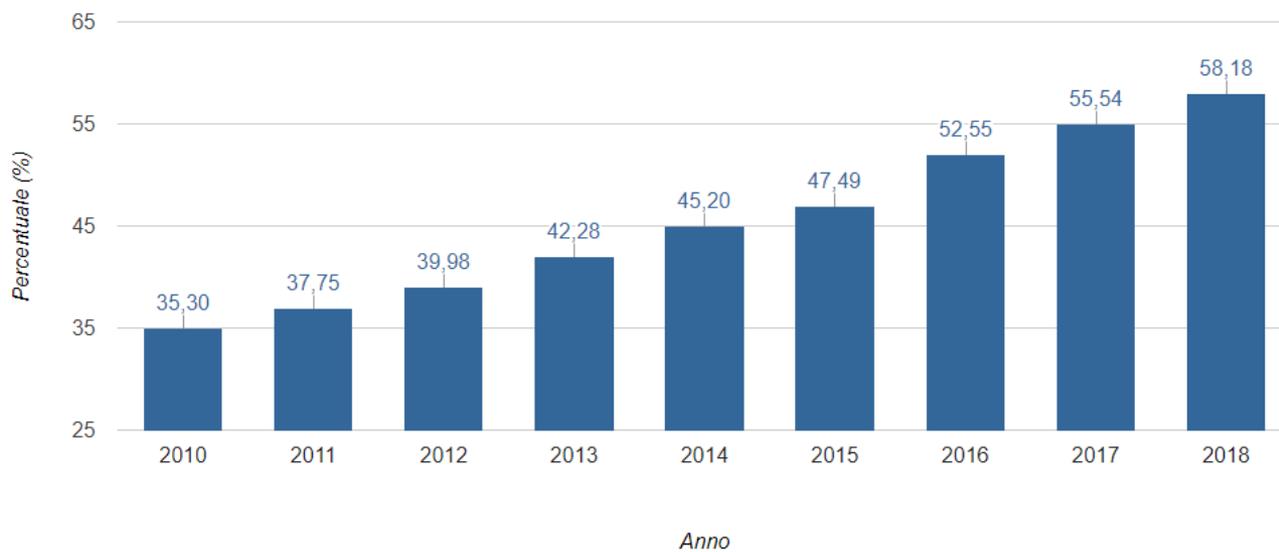
+ 5% per le altre forme di recupero di materia

Aumenti ancora più consistenti sono stati rilevati per trattamento meccanico biologico (TMB)

Andamento della produzione nazionale dei rifiuti urbani, anni 2010-2018



Andamento della percentuale di raccolta differenziata nazionale, anni 2010-2018





In crescita **la raccolta differenziata (RD)** che rappresenta il **24.3%** con evidenti differenze tra Nord (**47.7% in Veneto**) e Sud (**5.2% in Molise**).

2008

La discarica rimane la modalità di smaltimento più utilizzata (**17 milioni di ton**).
L'incenerimento interessa il **10.2%** dei rifiuti (**3.8 milioni di ton**).

Dei 50 impianti esistenti, di cui 30 localizzati al nord, 47 sono di nuova generazione **con sistemi di abbattimento e di recupero energetico** secondo gli standard imposti dalle migliori tecniche disponibili.

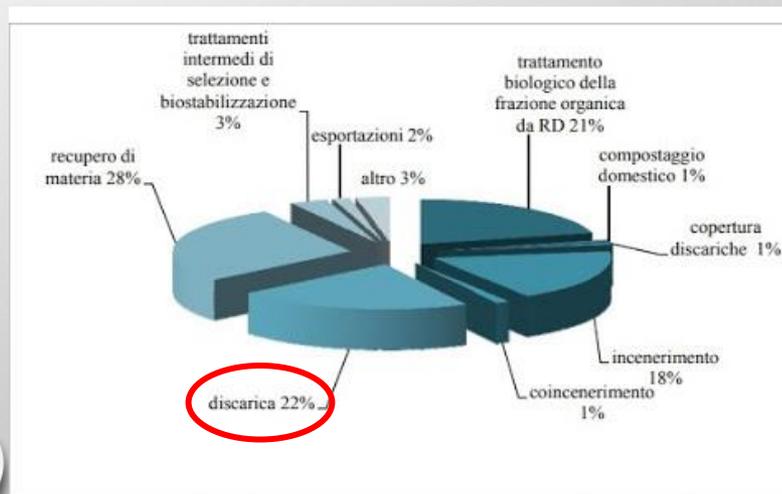
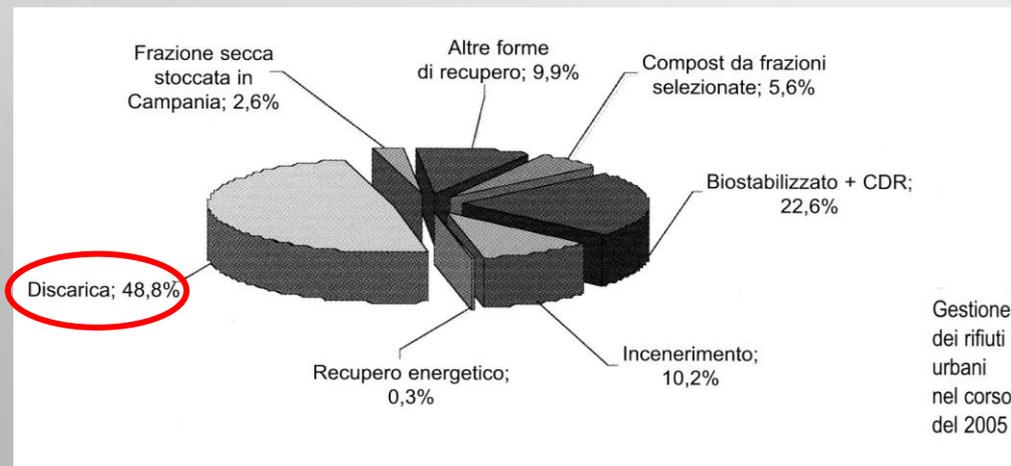


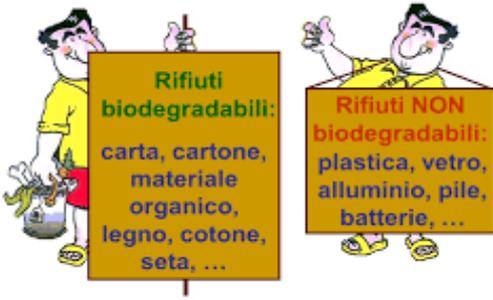
Copenhagen



70 tonnellate di rifiuti l'ora (circa 400mila l'anno), ma con un sofisticatissimo sistema di filtraggio riesce a farlo riducendo le emissioni del **99,5%**.

Insieme alla RD si sta consolidando il sistema industriale del riciclo dei materiali raccolti separatamente (15.5%).





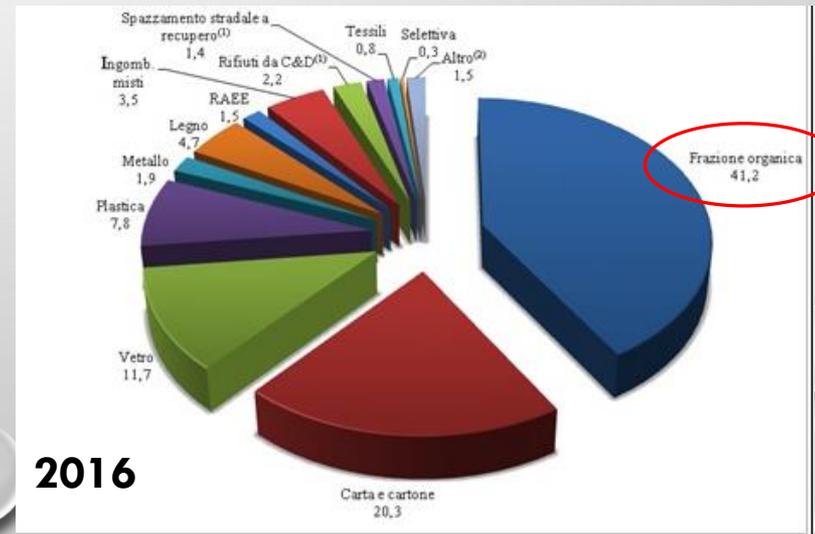
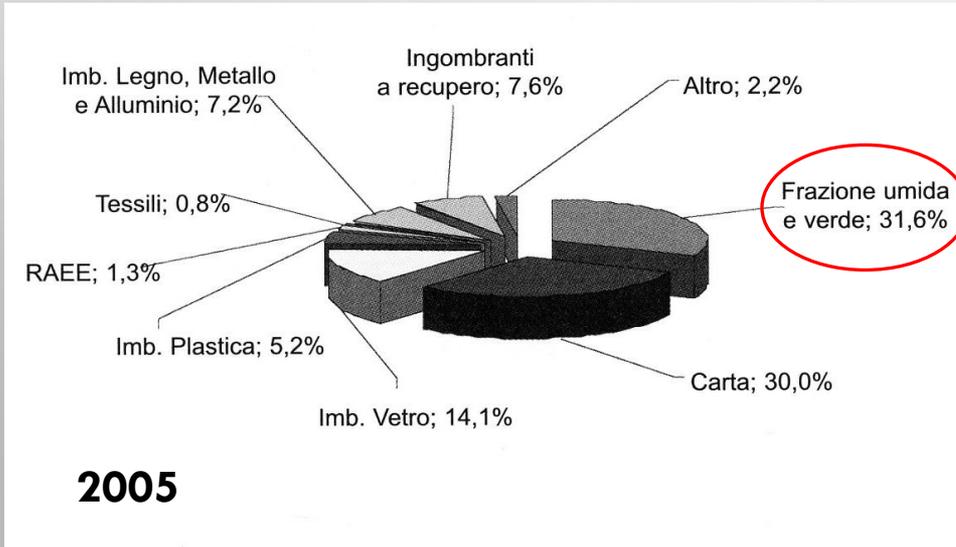
I rifiuti biodegradabili sono la componente più significativa dei rifiuti prodotti nel circuito urbano.

nel 2005 **5.3 milioni di ton (91 kg/abitante per anno)** che è pari al **69%** del totale raccolto (ovviamente RD).

Nel complesso la raccolta dell'umido e del verde a livello nazionale si attesta a **2.4 milioni di ton** corrispondente ad un valore procapite di **41.4 kg/abitante per anno** di cui:

21.8 kg/abitante per anno di frazione umida

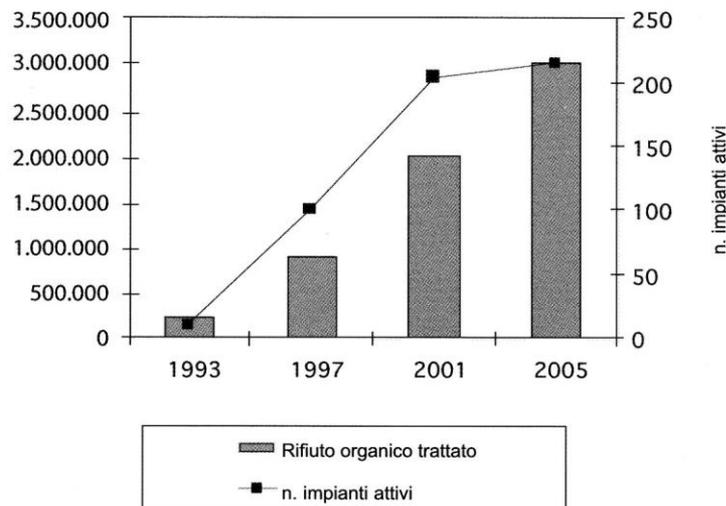
19.6 kg/abitante per anno di verde



La frazione umida supera la carta che è la seconda frazione merceologica maggiormente raccolta.

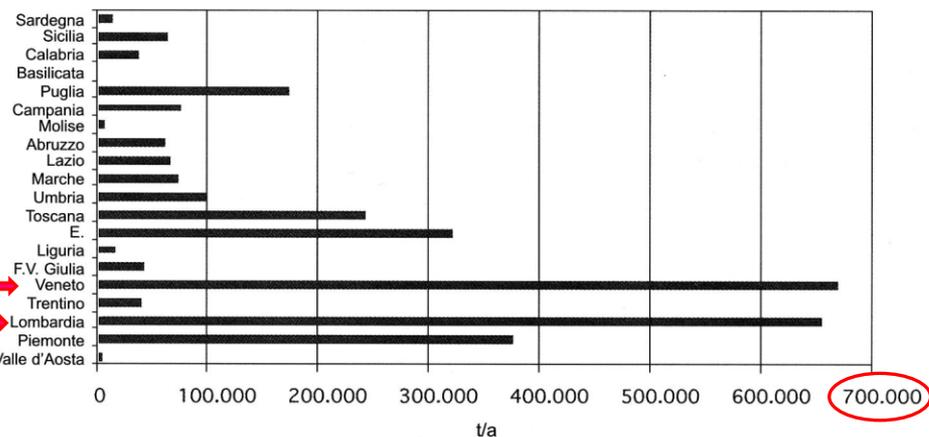


Questi rifiuti possono essere trattati per fornire **compost**.
 Questi gli impianti e quantitativi di rifiuti trattati.



Evoluzione del sistema compostaggio in Italia (anni 1993-2005)

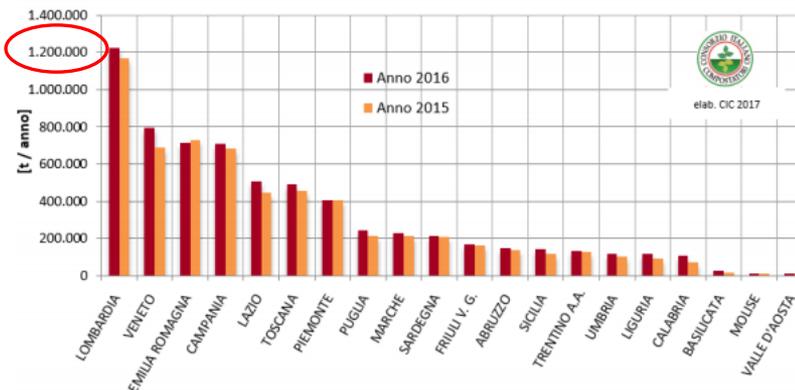
distribuzione nelle varie regioni italiane



Quantitativo regionale di rifiuti urbani trattati mediante compostaggio

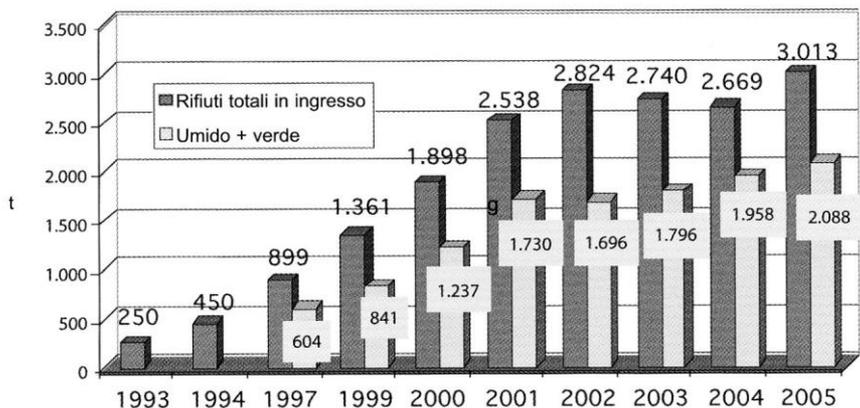
2005

(elaborazione CIC da dati ISPRA 2016)

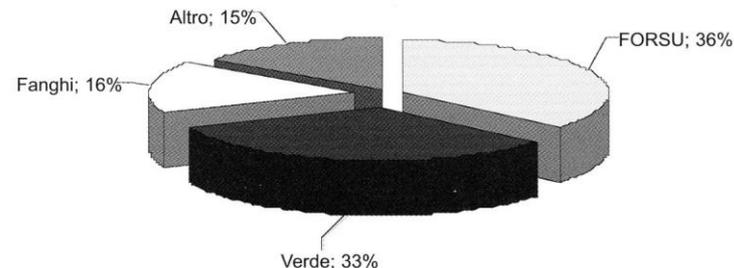


elab. CIC 2017

Distribuzione dei rifiuti trattati in impianti di compostaggio ed il loro progressivo aumento.

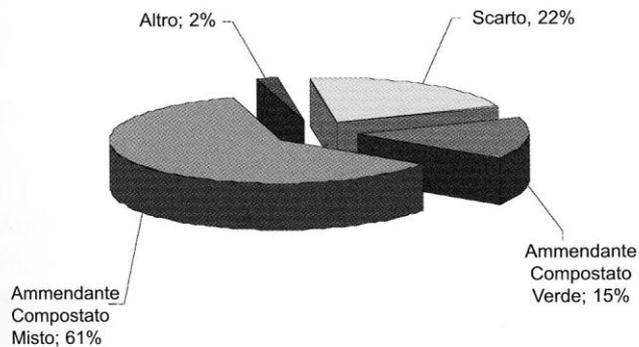


Evoluzione dei quantitativi trattati (*.1000 t/anno) in impianti di compostaggio per matrici selezionate



Tipologie di matrici trattate negli Impianti di Compostaggio nel corso del 2005

il quantitativo di ammendante compostato a livello nazionale è di 1.2 milioni di ton e si divide in Ammendante Compostato Misto (ACM) e Ammendante Compostato Verde (ACV) più altri prodotti e scarti.



Tipologia dei prodotti in uscita dagli impianti di compostaggio

Ammendante compostato verde (ACV):

prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici che possono essere costituiti da scarti della manutenzione del verde ornamentale, residui delle colture, altri rifiuti di origine vegetale con esclusione di alghe e altre piante marine.

Ammendante compostato misto (ACM):

prodotto ottenuto attraverso un processo di trasformazione e stabilizzazione controllato di rifiuti organici che possono essere costituiti dalla frazione organica degli RSU proveniente da raccolta differenziata, da rifiuti di origine animale compresi liquami zootecnici, da rifiuti di attività agro-industriali e da lavorazione del legno e del tessile naturale non trattati, da reflui e fanghi, nonché dalle matrici previste per l'ammendante compostato verde.





econat

ammendante
compostato misto



VALORI MEDI ANALISI 2014

Parametro	Valore medio
Umidità (% m/m)	35,25
pH (unità)	8,33
C organico (% S.S.)	23,75
C umico e fulvico (% S.S.)	8,73
N totale (% N.S.S.)	2,10
N organico (% N tot)	89,50
C/N (-)	11,50
Salinità - rapporto di estrazione 1:5 (dS/cm)	30,00



econat

ammendante
compostato verde
per agricoltura biologica



VALORI ANALISI 2018

Parametro	Valore medio
Umidità (%m/m)	24
pH (unità)	7,5
Carbonio Organico TOC (% S.S.)	28
Carbonio umico e fulvico (% S.S.)	9,5
Azoto totale (%N S.S.)	2,2
Azoto Organico (% N S.S.)	2,1
Azoto Organico (% N su N tot)	91
Rapporto C/N	13
Salinità - rapporto di estrazione 1:5 (dS/cm)	21
Fosforo (% S.S. P ₂ O ₅)	0,27
Potassio (% S.S. K)	0,47

Il trattamento meccanico e biologico (TMB)

Il TMB è un processo di trattamento dei rifiuti a freddo, attraverso la separazione del rifiuto residuale in due parti, una frazione umida e una secca.

La prima, viene sottoposta ad un processo biologico, basato sulla cosiddetta digestione anaerobica. Per la realizzazione di compost, invece, si utilizza il trattamento aerobico.

Semplificando, la frazione umida viene essiccata per poi essere impiegata come biocombustibile, oppure in settori quali l'edilizia, ma anche per coprire le discariche.

In generale è possibile distinguere due tipi di trattamenti meccanici e biologici (TMB):

1. trattamento meccanico di selezione del rifiuto residuo che separa una frazione umida biodegradabile (sottovaglio) destinata alla biostabilizzazione, da una secca ad alto potere calorifico (sopravaglio) dalla quale è possibile ottenere tramite raffinazioni ulteriori, **CDR (Combustibile Da Rifiuti)**; cosiddetta tecnologia splitting
2. trattamento di biostabilizzazione/bioessiccazione dell'intera massa di rifiuto indifferenziato residuo con successive raffinazioni per ottenere CDR.

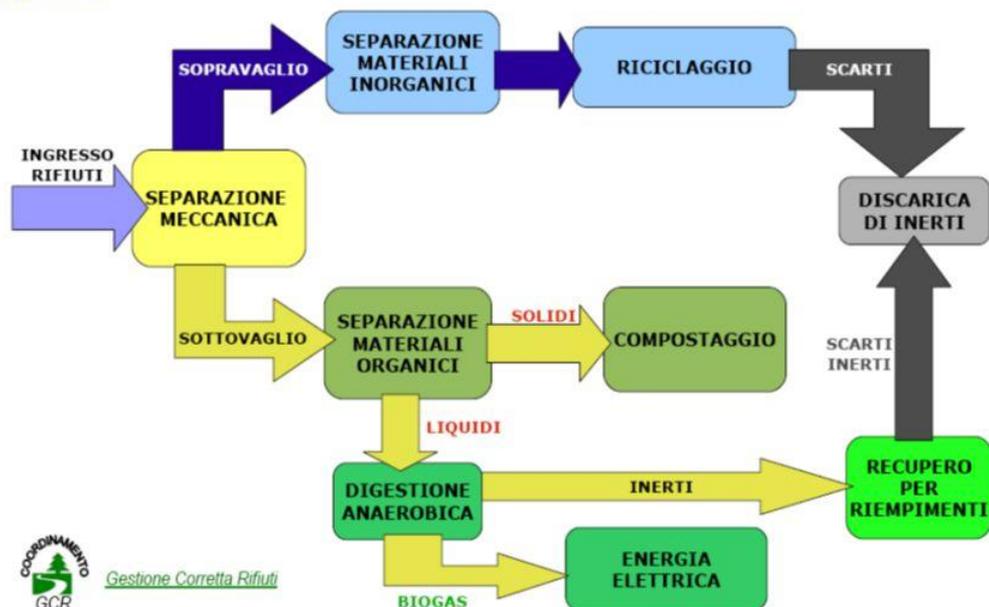
Nel primo caso, la frazione sottovaglio, dovrà essere avviata a processi di biostabilizzazione che consentano di destinarla in discarica. Questo tipo di trattamento viene applicato, indipendentemente dalla volontà di produrre CDR, qualora il rifiuto residuo non possa essere smaltito in discarica a causa della elevata percentuale di frazione putrescibile.

Il TMB è un processo di trattamento dei rifiuti a freddo, attraverso la separazione del rifiuto residuale in due parti, una frazione umida e una secca.

La prima, viene sottoposta ad un processo biologico, basato sulla cosiddetta digestione anaerobica. Per la realizzazione di compost, invece, si utilizza il trattamento aerobico.

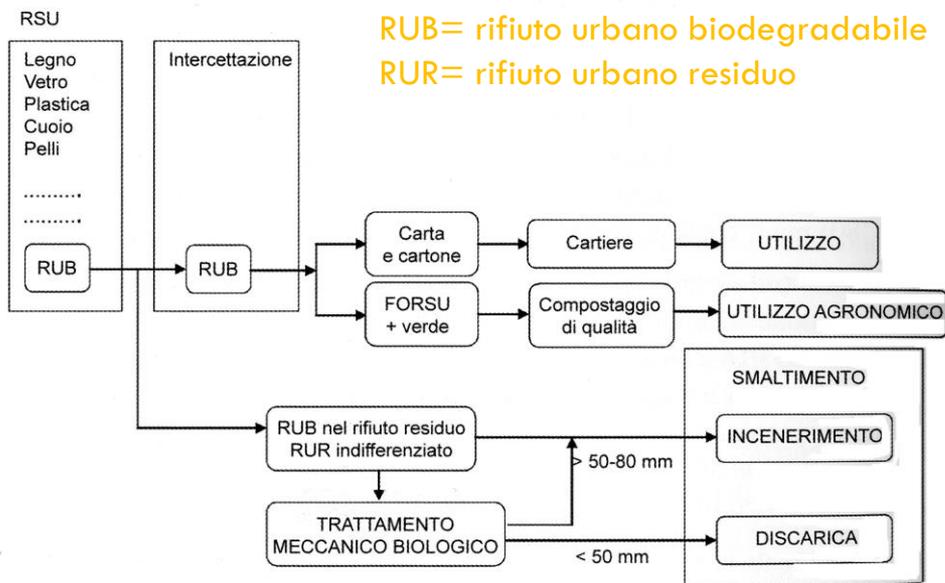
Semplificando, la frazione umida viene essiccata per poi essere impiegata come biocombustibile, oppure in settori quali l'edilizia, ma anche per coprire le discariche.

Trattamento Meccanico Biologico (TMB)



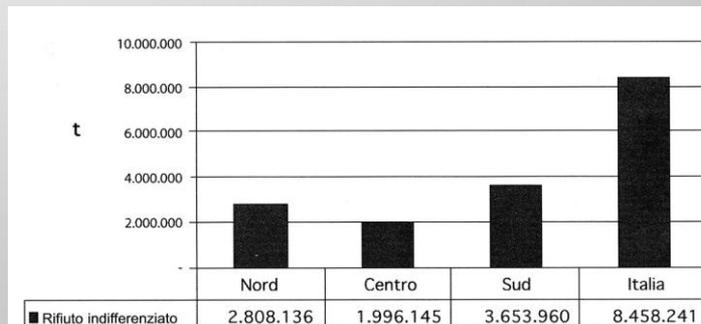
Essendo essiccato, il risultato della frazione umida trattata negli impianti di TMB presenta una **fermentescibilità ridotta fino al 90%**, garantendo l'assenza di **produzione di metano**, che è altamente inquinante.

Il trattamento meccanico biologico (TMB) che è stato utilizzato nel 2005 per il 22.6% dei rifiuti, permette di abbattere la fermentescibilità di rifiuti con un carico organico elevato del 90%



Schema concettuale di composizione delle opzioni per la gestione dei flussi del rifiuto urbano biodegradabile RUB

TMB limita la produzione di biogas (per gran parte metano) che andando in atmosfera aumenta grandemente l'effetto serra (il riscaldamento dell'atmosfera terrestre dovuto a metano è 21 volte superiore a quello dell'anidride carbonica) e produce un materiale definito come Biostabilizzato. E' un materiale che viene utilizzato per coprire le discariche. L'Italia è il paese europeo con la maggior quantità di rifiuto trattato con TMB.

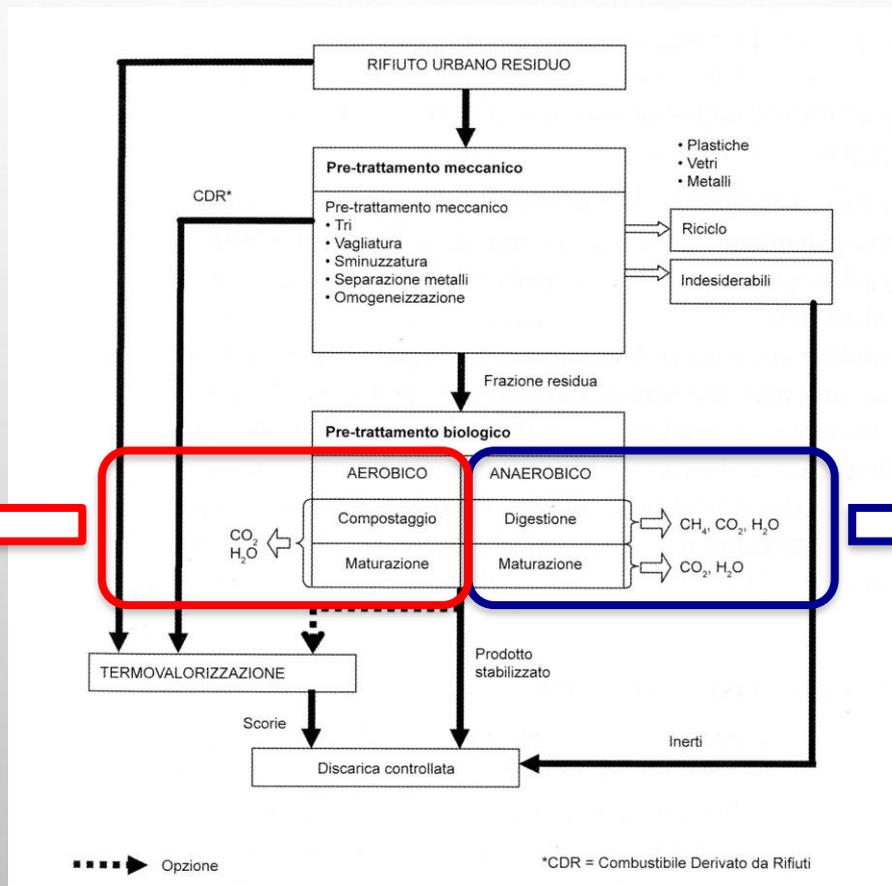


Quantitativi dei rifiuti indifferenziati sottoposti a trattamento meccanico biologico nell'anno 2005

Con questo sistema si può prevedere di ottenere un sopravvaglio da avviare a smaltimento o a termoutilizzazione trasformandolo in Combustibile Da Rifiuti (CDR).

TMB avrebbe un senso come pretrattamento meccanico/biologico nella logica di una gestione integrata dei rifiuti con discarica e recupero energetico

compost



discostione anaerobica (DA)



La digestione anaerobica (DA) ha assunto un ruolo di particolare interesse per il trattamento di tutte le biomasse di scarto a partire dalla frazione organica selezionata di rifiuti urbani, degli scarti zootecnici e dell'agricoltura.

Si tratta di un processo di trasformazione biologica svolto in reattori chiusi (digestori), attraverso il quale in assenza di ossigeno la sostanza organica è trasformata



BIOGAS

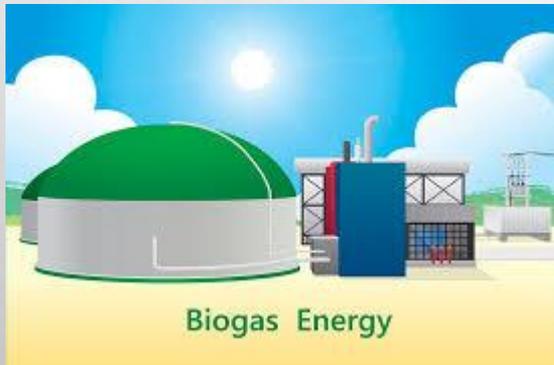
CH₄ (50-60%) e CO₂

Oltre al biogas si ottengono anche un liquido surnatante, la cui gestione deve essere risolta, e un "digestato" che è un materiale semi-stabilizzato che può essere avviato al compostaggio.

BIOGAS

Il biogas consiste principalmente di metano e anidride carbonica, ma contiene anche parecchie impurezze.

Il biogas con una percentuale di metano superiore al 45% è infiammabile



General features of biogas.

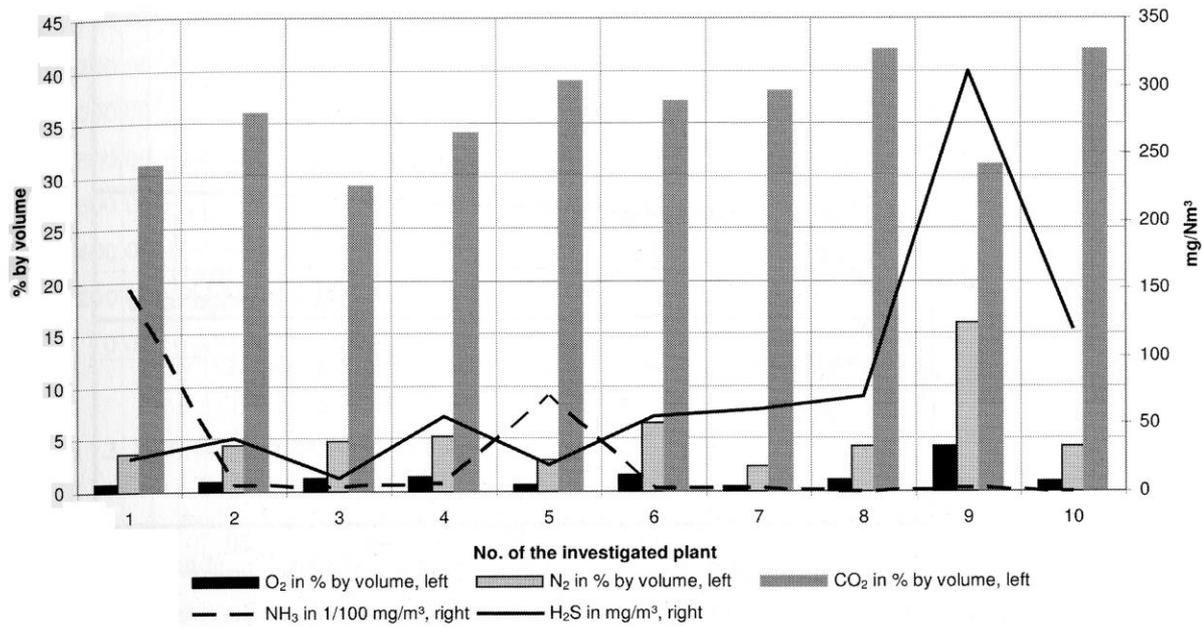
Composition	55–70% methane (CH₄) 30–45% carbon dioxide (CO₂) Traces of other gases
Energy content	6.0–6.5 kWh m ⁻³
Fuel equivalent	0.60–0.65 L oil/m ³ biogas
Explosion limits	6–12% biogas in air
Ignition temperature	650–750 °C (with the above-mentioned methane content)
Critical pressure	75–89 bar
Critical temperature	–82.5 °C
Normal density	1.2 kg m ⁻³
Smell	Bad eggs (the smell of desulfurized biogas is hardly noticeable)
Molar Mass	16.043 kg kmol ⁻¹

vediamo quali sono gli effetti delle impurezze presenti nel biogas

Typical components and impurities in biogas.

<i>Component</i>	<i>Content</i>	<i>Effect</i>
CO ₂	25–50% by vol.	<ul style="list-style-type: none"> – Lowers the calorific value ← – Increases the methane number and the anti-knock properties of engines – Causes corrosion (low concentrated carbon acid). if the gas is wet ←
H ₂ S	0–0.5% by vol.	<ul style="list-style-type: none"> – Damages alkali fuel cells ← – Corrosive effect in equipment and piping systems (stress corrosion); many manufacturers of engines therefore set an upper limit of 0.05 by vol.%; ← – SO₂ emissions after burners or H₂S emissions with imperfect combustion – upper limit 0.1 by vol.% ← – Spoils catalysts
NH ₃	0–0.05% by vol.	<ul style="list-style-type: none"> – NO_x emissions after burners damage fuel cells ← – Increases the anti-knock properties of engines
Water vapour	1–5% by vol.	<ul style="list-style-type: none"> – Causes corrosion of equipment and piping systems ← – Condensates damage instruments and plants ← – Risk of freezing of piping systems and nozzles
Dust	>5 μm	<ul style="list-style-type: none"> – Blocks nozzles and fuel cells
N ₂	0–5% by vol.	<ul style="list-style-type: none"> – Lowers the calorific value ← – Increases the anti-knock properties of engines
Siloxanes	0–50 mg m ⁻³	<ul style="list-style-type: none"> – Act like an abrasive and damages engines ←

Il variare delle impurezze al variare della matrice di partenza



Main composition of biogas produced with biogas plants and added substrates (No. 1–5: Flotate from grease removal tank (6.5–62.5%), No. 6–7: Liquid manure with co-ferments (potatoes, pulp, small amounts of vegetables), No. 8–10: Liquid manure and/or excrement).

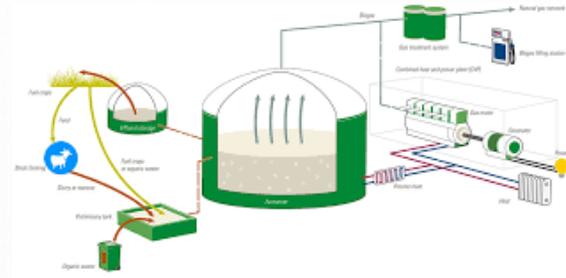
1-5 flottato dal serbatoio di rimozione del grasso (diverse %)

6-7 liquame + scarti vegetali

8-10 liquami e/o escrementi

— H₂S
 --- NH₃

La digestione anaerobica



La digestione anaerobica è un processo biochimico che porta alla degradazione di sostanze organiche complesse con produzione di biogas costituito per il 50-70% di CH_4 e per la restante parte di CO_2 .

Il potere calorifero del biogas, funzione del tenore di metano, è compreso tra 20.000 e 24.000 kJ /Nm³.

Nm³ (normali m³) a T = 273°K e P = 1 atm

Il processo è svolto da un consorzio batterico e comprende una serie di reazioni biodegradative la più lenta delle quali è il passaggio limitante il processo.



La ridotta sintesi di nuova biomassa è d'altra parte una delle caratteristiche vantaggiose della digestione anaerobica

A causa della lentezza delle reazioni anaerobiche in **campo psicrofilo (< 20°C)**

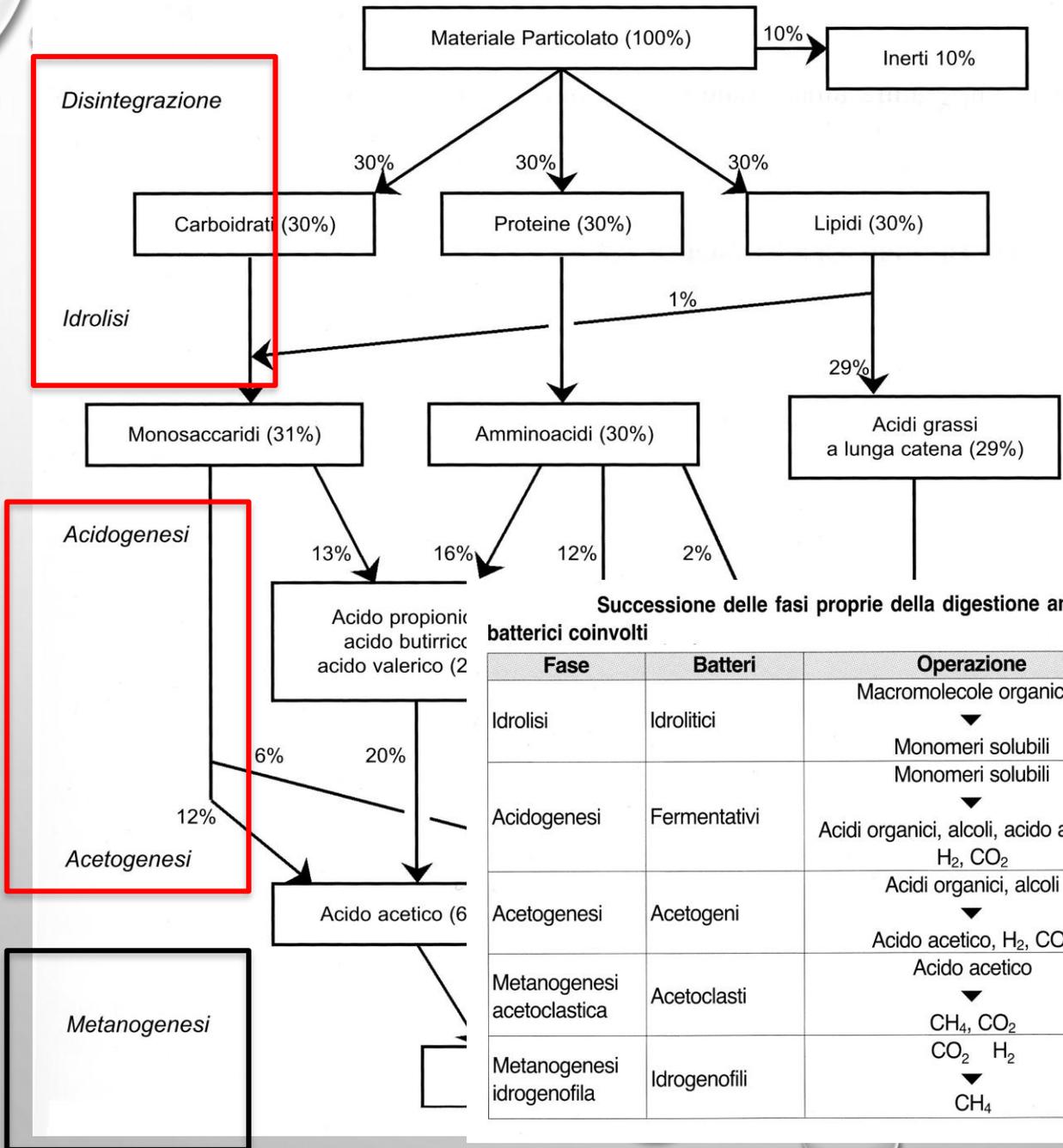
il processo viene di solito compiuto **in condizioni mesofile (30-35°C)**
o termofile (55-60°C).

Il fabbisogno energetico principale è rappresentato quindi dall'energia termica per condurre il processo alle temperature indicate

La digestione anaerobica consta di diverse reazioni simultanee nelle quali i composti passano attraverso differenti stati di ossidazione fino ad essere convertiti in CH₄ e CO₂.

Successione delle fasi proprie della digestione anaerobica, con specifica dei principali ceppi batterici coinvolti

Fase	Batteri	Operazione	Principali ceppi
Idrolisi	Idrolitici	Macromolecole organiche ▼ Monomeri solubili	<i>Batteroidi, Clostridium, Ruminococcus, Anaerovibrio, Butyrivibrio, Bacillus</i>
Acidogenesi	Fermentativi	Monomeri solubili ▼ Acidi organici, alcoli, acido acetico, H ₂ , CO ₂	<i>Selonomonas, Clostridium, Ruminococcus, Desulfovibrio, Syntrophomonas, Syntrophobacter</i>
Acetogenesi	Acetogeni	Acidi organici, alcoli ▼ Acido acetico, H ₂ , CO ₂	<i>Eubacterium, Acetogenium, Clostridium</i>
Metanogenesi acetoclastica	Acetoclasti	Acido acetico ▼ CH ₄ , CO ₂	<i>Metanosarcina, Metanothrix, Metanoseta</i>
Metanogenesi idrogenofila	Idrogenofili	CO ₂ H ₂ ▼ CH ₄	<i>Metanobacterium, Metanococcus</i>



Successione delle fasi proprie della digestione anaerobica, con specifica dei principali batterici coinvolti

Fase	Batteri	Operazione	Principali ceppi
Idrolisi	Idrolitici	Macromolecole organiche	<i>Batteroidi, Clostridium, Ruminococcus, Anaerovibrio, Butyrivibrio, Bacillus</i>
		Monomeri solubili	
Acidogenesi	Fermentativi	Monomeri solubili	<i>Selonomonas, Clostridium, Ruminococcus, Desulfovibrio, Syntrophomonas, Syntrophobacter</i>
		Acidi organici, alcoli, acido acetico, H ₂ , CO ₂	
Acetogenesi	Acetogeni	Acidi organici, alcoli	<i>Eubacterium, Acetogenium, Clostridium</i>
Metanogenesi acetoclastica	Acetoclasti	Acido acetico	<i>Metanosarcina, Methanotherox, Methanoseta</i>
		CH ₄ , CO ₂	
Metanogenesi idrogenofila	Idrogenofili	CO ₂ , H ₂	<i>Methanobacterium, Methanococcus</i>
		CH ₄	

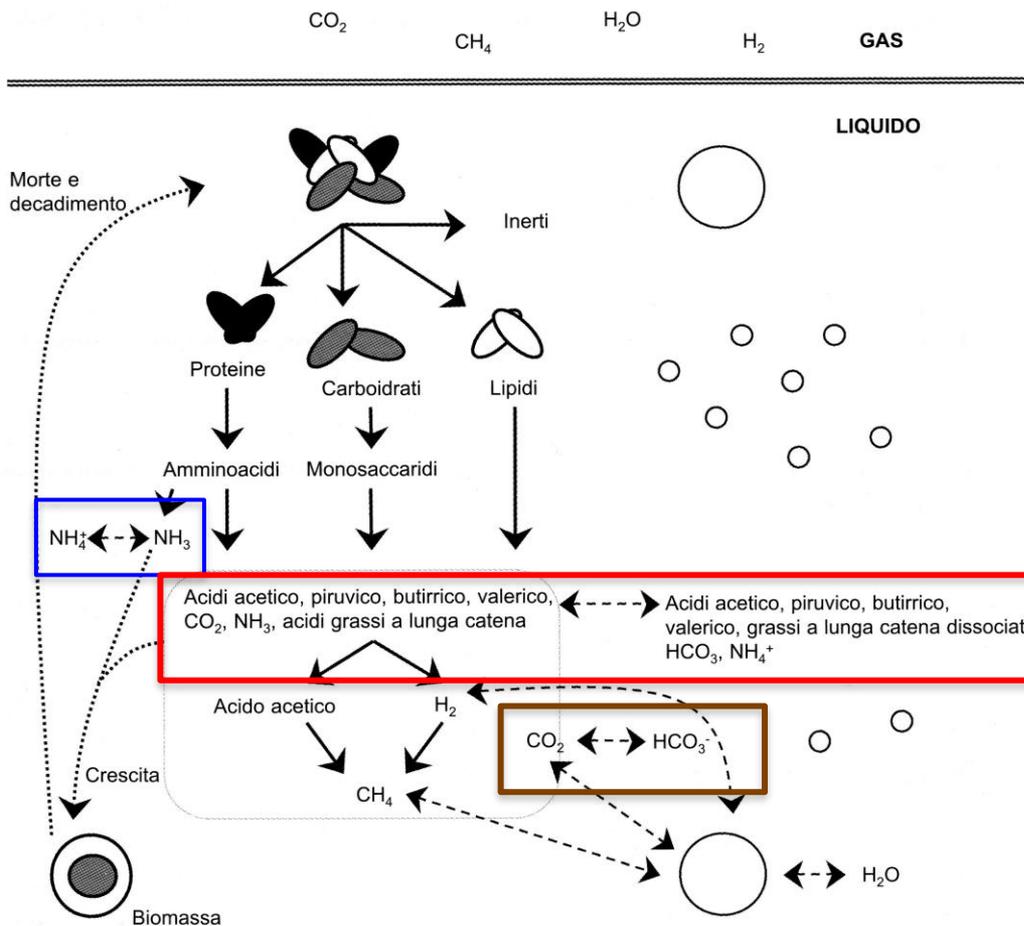
Ai fini dell'applicazione pratica è di uso comune raggruppare i diversi processi in tre sole fasi:

- 1. la disintegrazione/idrolisi,**
- 2. l'acidogenesi,**
- 3. la metanogenesi.**

La biodegradazione anaerobica è affiancata da una serie di processi chimico-fisici che governano:

- il pH,**
- gli equilibri di dissociazione delle specie disciolte,**
- la precipitazione di sali**
- il trasferimento gas-liquido**

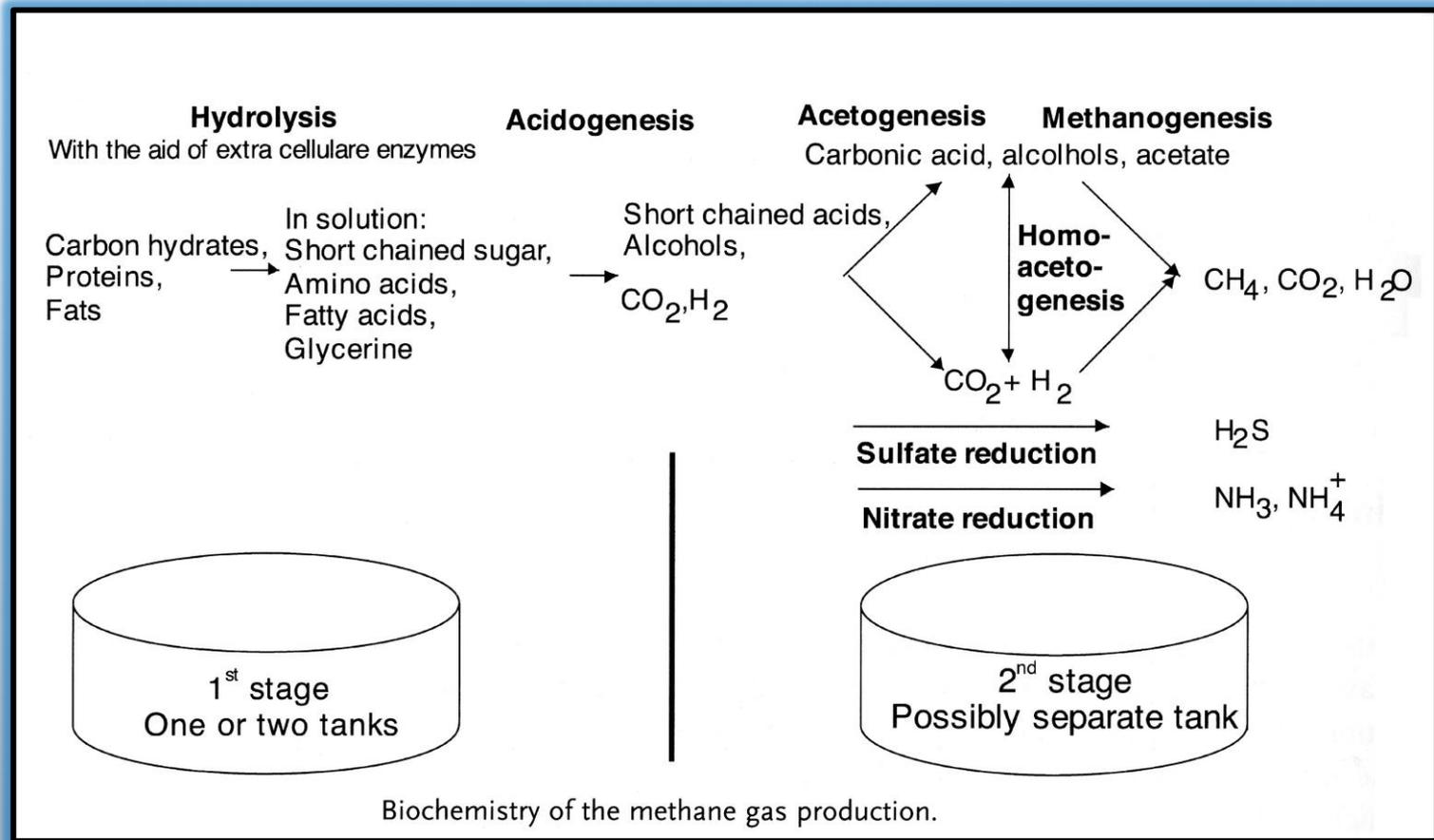
La conoscenza di questi equilibri è di grande importanza perché determinano le condizioni che influiscono sulla biodegradazione, sul trasferimento di gas disciolti alla fase liquida e sui fenomeni di precipitazione che possono portare nel tempo ad incrostazioni e riduzione del volume utile del reattore



Processi di conversione delle sostanze in digestione anaerobica. I processi di natura biochimica sono schematizzati dall'alto verso il basso della figura, mentre gli equilibri di natura chimico-fisica sono schematizzati orizzontalmente

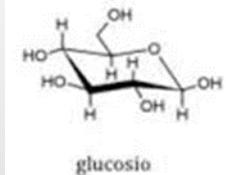
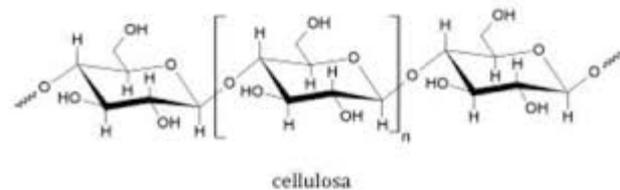
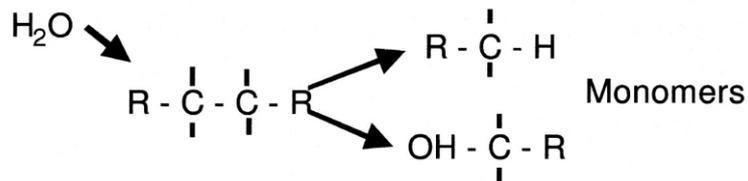
Particolare importanza hanno l'equilibrio CO_2 -bicarbonati, l'equilibrio NH_3 - NH_4^+ e l'equilibrio tra le forme dissociate ed indissociate degli acidi organici.

Biochimica della produzione di metano



Idrolisi

Nel primo stadio composti indisciolti come cellulosa, proteine e grassi vengono spezzati in monomeri solubili in acqua da esoenzimi come le idrolasi di batteri anaerobi o anaerobi facoltativi

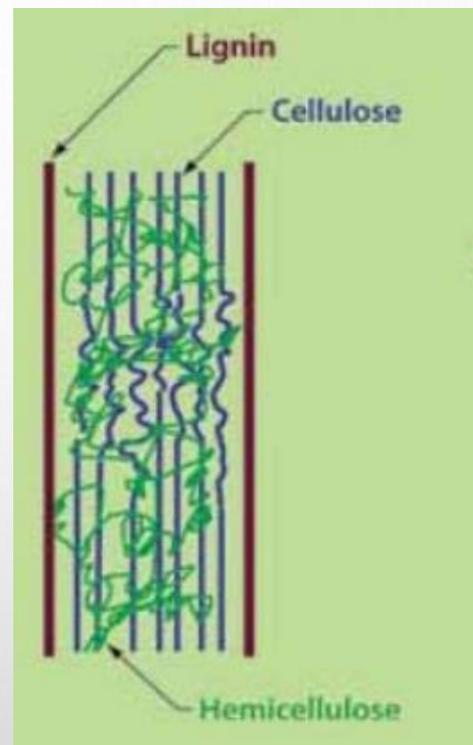
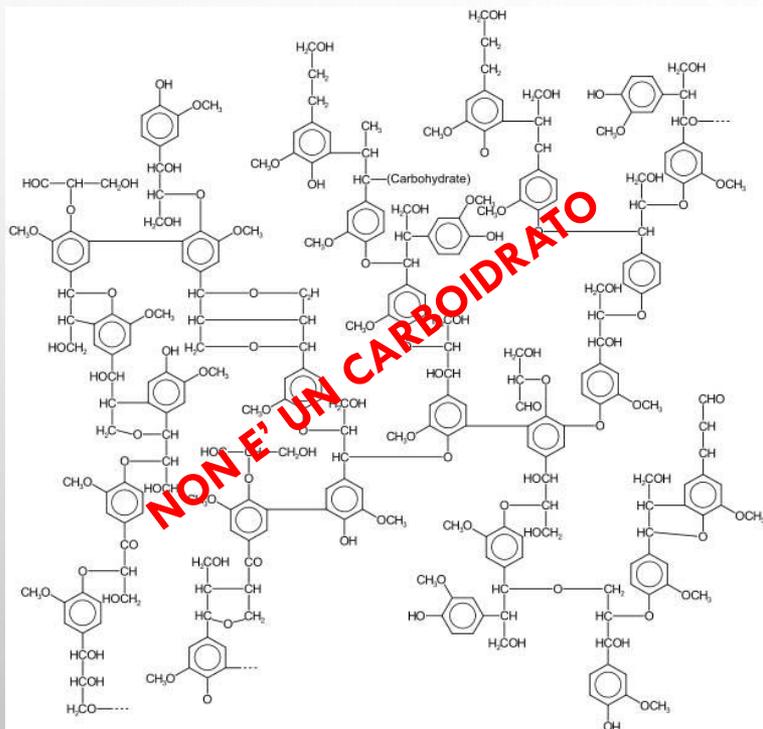


l'idrolisi dei carboidrati \rightarrow in poche ore
l'idrolisi delle proteine e dei grassi \rightarrow in pochi giorni

I microrganismi anaerobi facoltativi usano l'ossigeno disciolto nell'acqua e questo provoca il basso potenziale redox necessario per i microrganismi anaerobi

**la cellulosa è un polimero strutturale...
«programmato» per resistere alla degradazione!!!!**

LIGNINA



**lignocellulosa e lignina sono degradate solo
lentamente ed in maniera incompleta**

Fase acidogenica

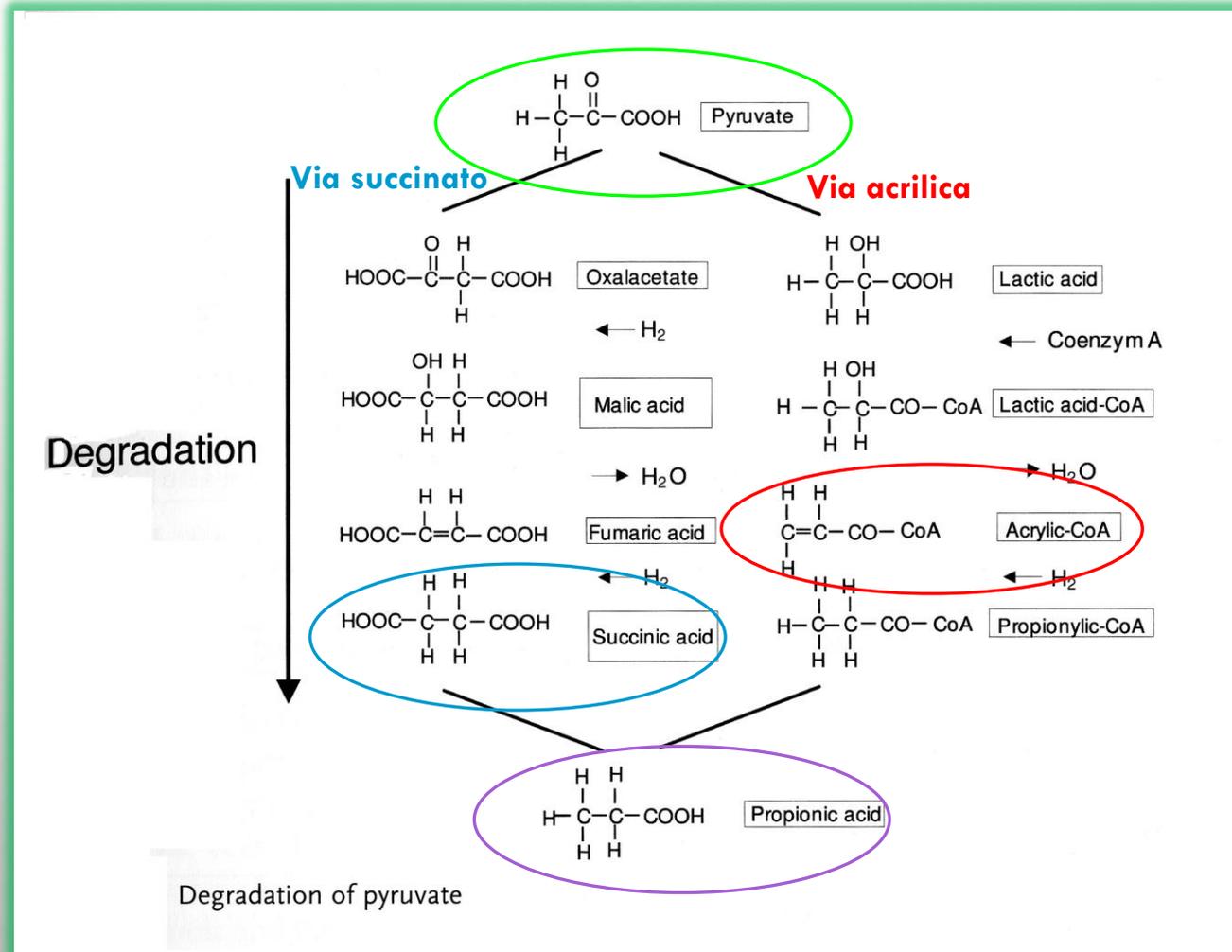
I monomeri formati nella fase idrolitica sono metabolizzati dai differenti microrganismi anaerobi ed anaerobi facoltativi e sono degradati, nella seconda fase detta acidogenica,

- ad acidi a corta catena C_1-C_5
- ad alcoli
- ad idrogeno
- a CO_2 .

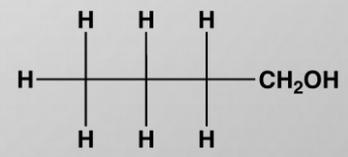
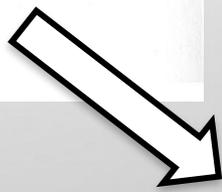
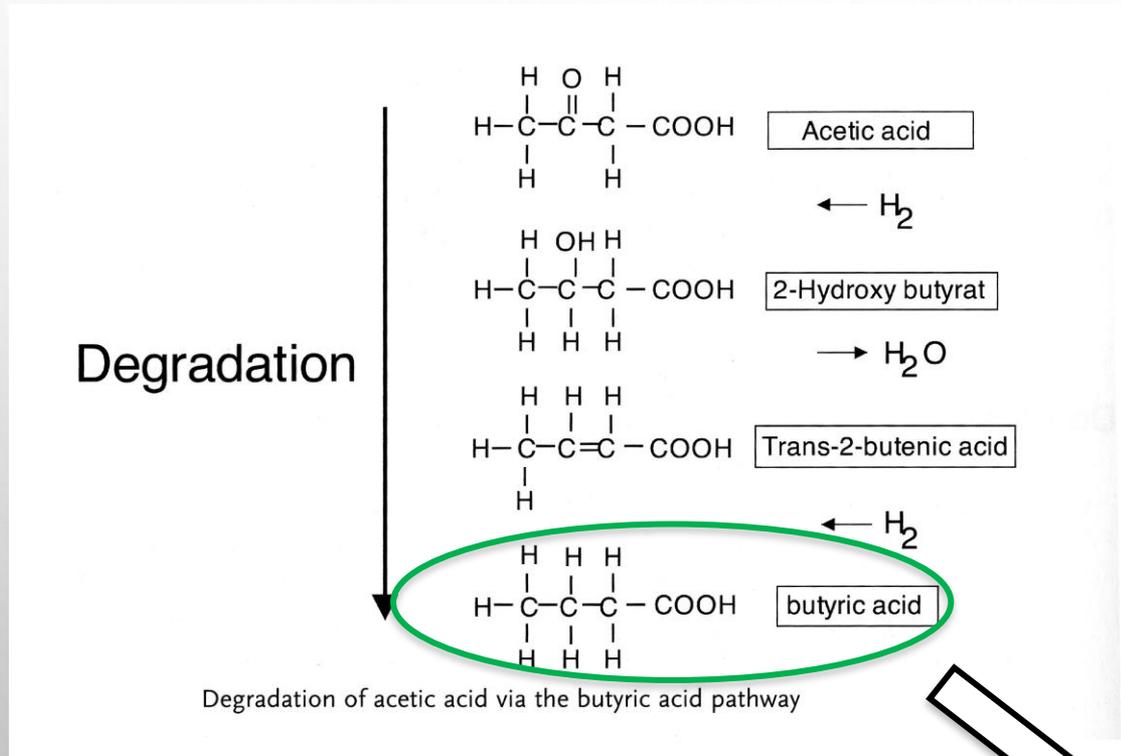
La concentrazione degli ioni idrogeno che si formano nella fase intermedia determinano quali prodotti di fermentazione si otterranno.
Più alta sarà la pressione di idrogeno,
minori saranno i composti ridotti come l'acetato

Acidogenesi carboidrati

- ◆ formazione di **acido propionico** con batteri propionici attraverso la via succinato e acrilica



◆ formazione di **acido butirrico** (via dell'acido butirrico)
principalmente con ceppi di *Clostridium*



butanolo

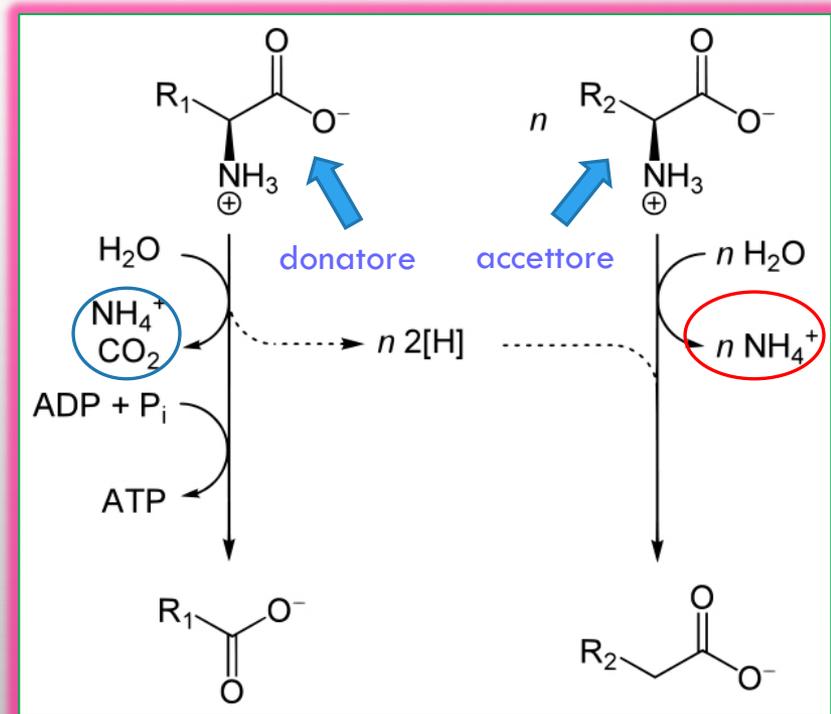
Acidogenesi grassi

Questi sono degradati da *Acetobacter* via β -ossidazione:

l'acido grasso è legato al coenzima A e quindi ossidato eliminando via via 2 atomi di carbonio come **acetati**

Acidogenesi amminoacidi

Questi sono degradati con la reazione di Stickland da *Clostridium botulinum* che usa due amminoacidi, uno come donatore di idrogeno e l'altro come accettore, nell'accoppiamento ad **acetato, ammoniaca e CO_2** .
Durante la degradazione di cisteina si libera H_2S .



Fase acetogenica

I prodotti della **fase acidogenica** servono come substrati per i batteri della fase acetogenica.

Le reazioni della **fase acetogenica** sono endotermiche

<i>Substrate</i>	<i>Reaction</i>
Propionic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$
Butyric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Valeric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Isovaleric acid	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2 + \text{H}^+$
Capronic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 5\text{H}_2$
Carbondioxid/hydrogen	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
Glycerine	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$
Lactic acid	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 2\text{H}_2$
Ethanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2$

CH₃COOH

**La degradazione dell'acido propionico richiede 76 kJ/mole
e la degradazione di etanolo 9.6 kJ/mole.**

**Per recuperare questa energia i microrganismi omoacetogenici
riducono con H₂ continuamente CO₂ ad acido acetico producendo energia**



I batteri acetogenici sono obbligatoriamente produttori di H₂

Ma....

**La formazione di acetato per ossidazione degli acidi grassi a lunga catena
avviene spontaneamente ed è possibile termodinamicamente solo
a bassi livelli di pressione di H₂.**





Quindi i batteri acetogenici e metanogenici devono per forza vivere in simbiosi.

I metanogenici sopravvivono solo ad alte concentrazioni di H_2 e quindi sottraggono H_2 mantenendo la pressione parziale a livelli bassi che permette la sopravvivenza degli acetogenici.



Quando la pressione parziale di idrogeno è bassa, i batteri acetogenici formano prevalentemente H_2 , CO_2 ed acetato

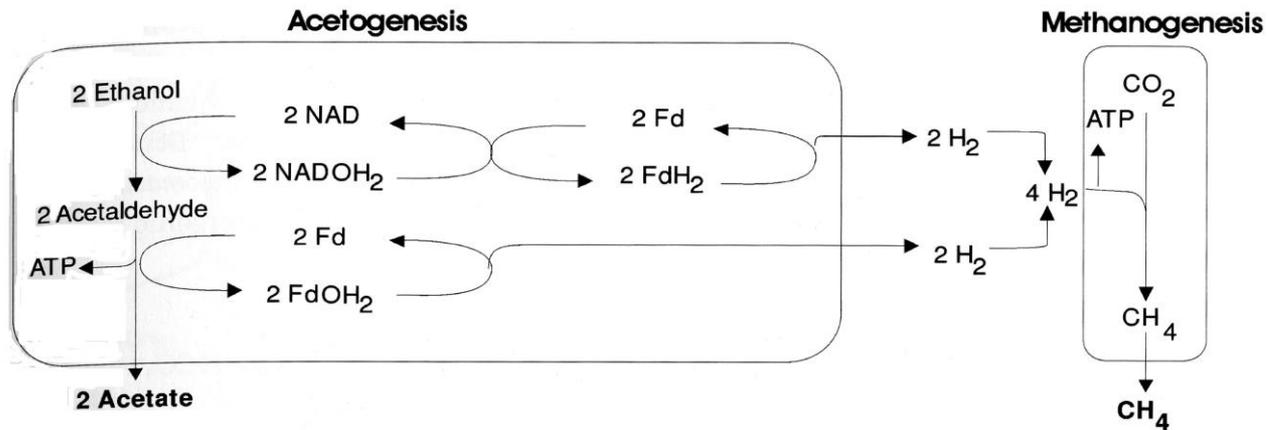
mentre quando la pressione è alta producono prevalentemente acido butirrico, capronico, propionico e valerico ed etanolo.



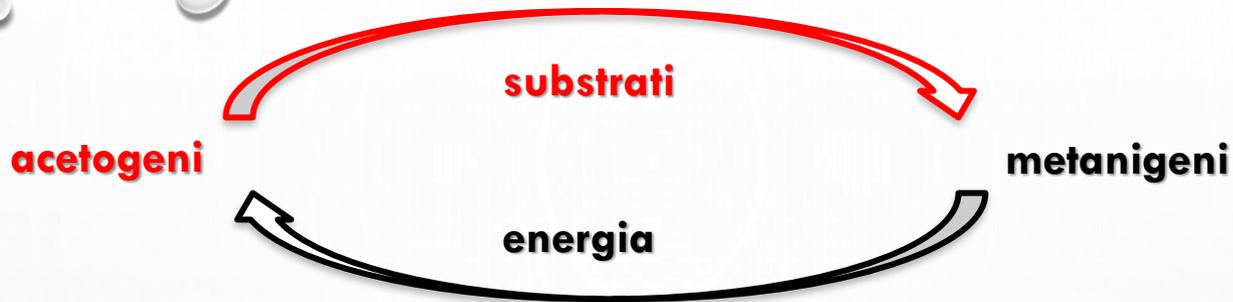
i metanogenici possono metabolizzare solo acetato, H_2 e CO_2

Circa il 30% del metano prodotto in condizioni anaerobiche è attribuibile alla riduzione di CO_2 per mezzo di H_2 prodotto nella fase acetogenica e solo il 5-6% all' H_2 disciolto.

Questo si può spiegare con il “trasferimento di idrogeno interspecie” per cui l' H_2 si muove direttamente dai microrganismi acetogenici a quelli metanogenici senza sciogliersi nel substrato.



“Interspecies hydrogen transfer”, as for example in a *Methanobacterium omelanskii* culture.



La conversione anaerobica degli acidi grassi procede energeticamente a spese dei metanogeni e questi a loro volta ricevono i substrati necessari alla crescita dai batteri acetogenici.



La fase acetogenica limita la velocità di degradazione nello stadio finale.

Dalla composizione e dalla quantità del biogas finale si possono trarre conclusioni sull'attività della fase acetogenica

Nello stesso tempo i composti organici contenenti zolfo e azoto possono **essere mineralizzati rispettivamente a H₂S e NH₃**

La riduzione del solfato segue le seguenti reazioni



Acido lattico

ione solfuro

I batteri riducenti-solfato:

Desulfovibrio,
Desulforomonas,
Desulfobulbus,
Desulfobacter,
Desulfococcus,
Desulfosarcina,
Desulfonema
Desulfomaculum

usano l'energia rilasciata
dai processi esotermici

Fase metanogenica

Nella quarta fase si forma metano **in condizioni strettamente anaerobiche**.

La reazione è assolutamente esotermica.

Le specie metanigene non degradano tutti gli stessi substrati.

Esistono tre gruppi di metanogeni

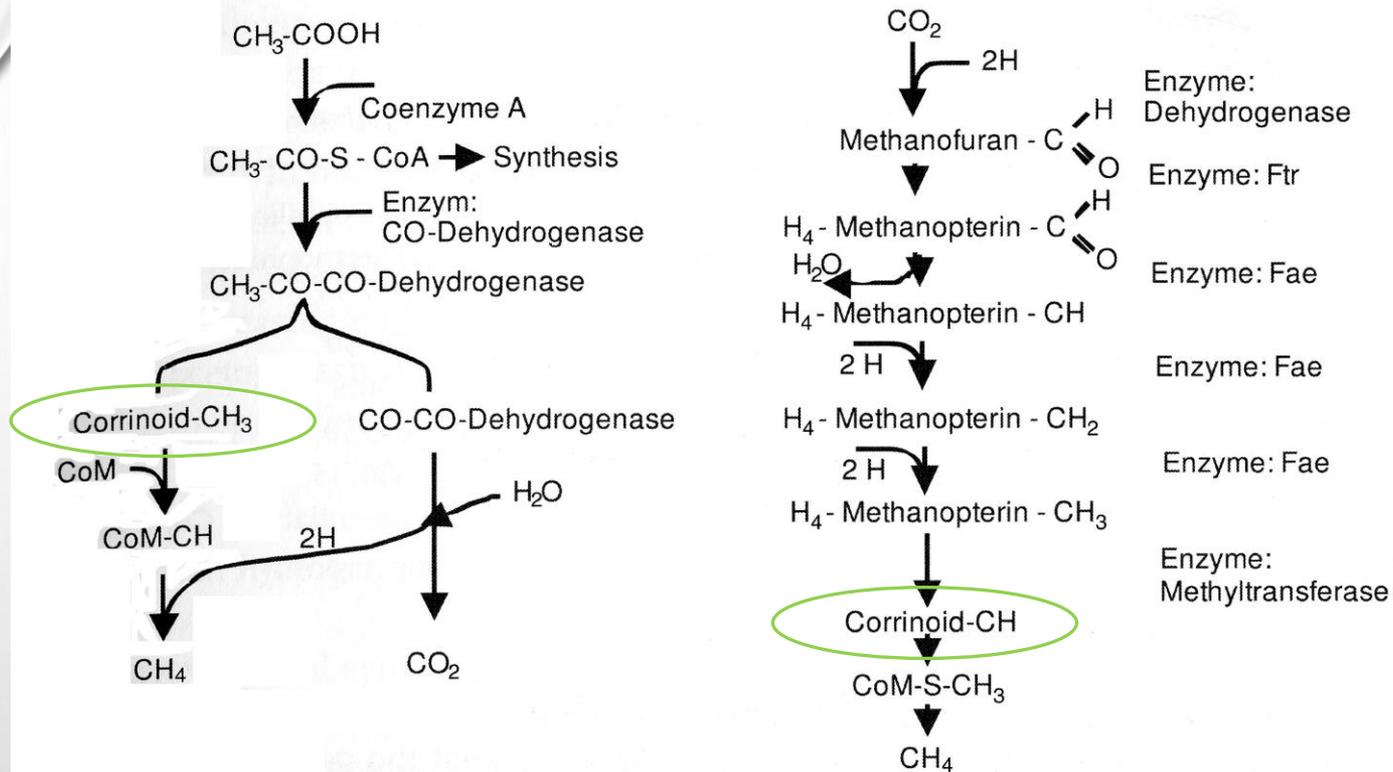
1. **CO₂ tipi:** **CO₂, HCOO⁻, CO**

2. **Metil tipi:** **CH₃OH, CH₃NH₃⁺, (CH₃)₂NH₂⁺, (CH₃)₃NH⁺, CH₃SH, (CH₃)₂S**

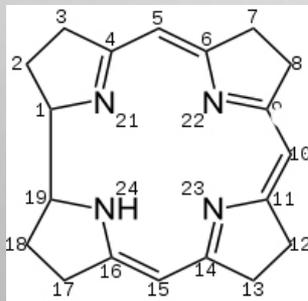
3. **Acetato tipi:** **CH₃COO⁻**

Methanogenic degradation

<i>Substrate type</i>	<i>Chemical reaction</i>	$\Delta G_f'$ (kJ mol ⁻¹)	<i>Methanogenic species</i>
CO ₂ -Type	$4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-135.4	All species
	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131.0	
CO ₂ -Type	$4\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{HCO}_3^-$	-130.4	Many species
Acetate	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-30.9	Some species
Methyl type	$4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-314.3	One species
Methyl type	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-113.0	
e.g. Methyl type: ethanol	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$	-116.3	



Methane formation from acetate⁸⁾ (left) and from carbon dioxide (right) (CoA=Coenzyme A, CoM=Coenzyme M)



i corrinoidi sono molecole che hanno 4 anelli pirrolici ridotti in un grande anello e possono esser rappresentati dalla formula empirica $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4$

**Quando si forma metano anche la fase acetogenica va avanti senza problemi.
Quando la formazione di metano è disturbata si ha una overacidificazione**

**Le reazioni che formano metano hanno differenti rese energetiche:
la riduzione di acido acetico se confrontata con quella di CO₂
è solo debolmente esotermica**



**Nonostante questo durante la metanazione solo il 27-30% del metano
deriva dalla riduzione dell'anidride carbonica mentre il 70% deriva dall'acetato**

Parametri di processo

le richieste dei batteri che danno l'idrolisi e l'acidificazione sono diverse da quelle dei batteri che danno metano

Environmental requirements.

<i>Parameter</i>	<i>Hydrolysis/acidogenesis</i>	<i>Methane formation</i>
Temperature	25–35 °C	Mesophilic: 32–42 °C Thermophilic: 50–58 °C
pH value	5.2–6.3	6.7–7.5
C:N ratio	10–45	20–30
DM content	<40% DM	<30% DM
Redox potential	+400 to –300 mV	<–250 mV
Required C:N:P:S ratio	500:15:5:3	600:15:5:3
Trace elements	No special requirements	Essential: Ni, Co, Mo, Se

L'optimum delle condizioni per tutti i microrganismi coinvolti nella degradazione può essere ottenuto con impianti che prevedono uno stadio di idrolisi/acidificazione ed uno stadio di acetogenesi/metanazione.

Se invece si prevede un impianto ad un unico stadio, le richieste dei metanogeni devono avere la priorità perché altrimenti questi non hanno possibilità di sopravvivere data la loro bassa velocità di crescita ed l'alta sensibilità ai fattori ambientali.

Parametri limitanti ed inibenti

I principali fattori di inibizione del processo di formazione di biogas sono:

- **il pH,**
- **le elevate concentrazioni di ammoniaca indissociata,**
- **la presenza di prodotti tossici.**

pH

L'effetto inibente del pH è dovuto alla combinazione di diversi fattori ed è certamente uno dei parametri di maggior rilievo nel controllo e nella ottimizzazione della digestione anaerobica.

La dipendenza dal pH è stata rilevata per tutti i ceppi batterici coinvolti, anche se l'effetto più marcato e più importante si ha sui batteri metanigeni.

L'acidogenesi e l'acetogenesi sono favorite a pH acidi (5-5.5), mentre l'intervallo entro il quale dovrebbe essere compreso il pH per consentire una adeguata attività dei metanigeni è generalmente indicato tra 6.8-8.2, con valori ottimali tra 7-7.5.

A valori inferiori l'attività metanigena risulta via via ridotta e al di sotto di pH 6 gravemente compromessa, con tempi di recupero dell'attività ristabilimento di adeguate condizioni di pH, dell'ordine delle settimane

All'effetto proprio sul metabolismo dovuto al pH, si somma anche l'effetto dovuto allo spostamento degli equilibri degli acidi organici verso la forma non dissociata, a pH acidi.

Gli acidi indissociati attraversano la parete cellulare e bloccano l'attività della cellula

L'esistenza di range ottimali di pH diversi per i batteri fermentativi/acetogenici e quelli metanigeni è alla base della suddivisione del processo di digestione anaerobica in due fasi in sequenza: una prima fase di idrolisi/acidificazione condotta a pH acidi seguita da una seconda fase metanigena a pH neutri o superiori.

Ammoniaca

La metanogenesi risulta inibita dalla presenza di elevate concentrazioni di ammoniaca, che si comporta come una base debole ed è in grado di superare, come già visto per gli acidi deboli indissociati, la parete cellulare e bloccare l'attività metabolica del microrganismo.

La dissociazione dello ione ammonio in acqua è data da:



Questa dissociazione è influenzata sia dal pH che dalla temperatura (°C): all'aumentare del pH e della temperatura l'ammoniaca tende ad aumentare e quindi questo comporta un maggior rischio di inibizione per processi operati in termofilia e a pH basici.

Frazione di NH_3 indissociata in funzione di temperatura e pH, nei range tipici per la digestione anaerobica

pH	Temperatura [°C]		
	25	35	55
6.5	0.002	0.004	0.012
7.0	0.006	0.011	0.036
7.5	0.017	0.034	0.107
8.0	0.053	0.099	0.274

Prodotti tossici

Numerose sostanze, naturali o xenobiotiche, esercitano un'azione tossica sui batteri anaerobici e metanigeni in particolare

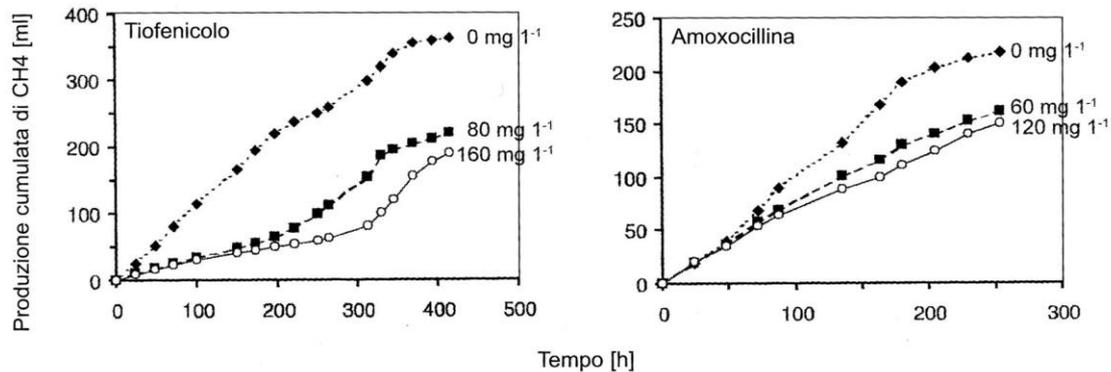
Alcune sostanze, ed in particolare metalli, possono favorire il metabolismo a basse concentrazioni ed anzi sono necessari come micronutrienti, mentre a maggiori concentrazioni diventano inibenti.

Tra le sostanze riportate come tossiche per i metanigeni rientrano solventi, sostanze alogenate, chetoni, esteri, pesticidi, ecc.

Nel caso della digestione di liquami zootecnici, un effetto inibente può essere provocato, oltre che dai metalli, dagli antibiotici.

Questi vengono largamente utilizzati negli allevamenti sia per velocizzare la crescita dei capi che per prevenire le infezioni, oltre che con scopi terapeutici mirati.

L'uso indiscriminato di antibiotici è la causa primaria delle alte concentrazioni nei reflui degli allevamenti zootecnici



Effetto della concentrazione di antibiotici sulla produzione di metano da liquame suino

Influenza della temperatura



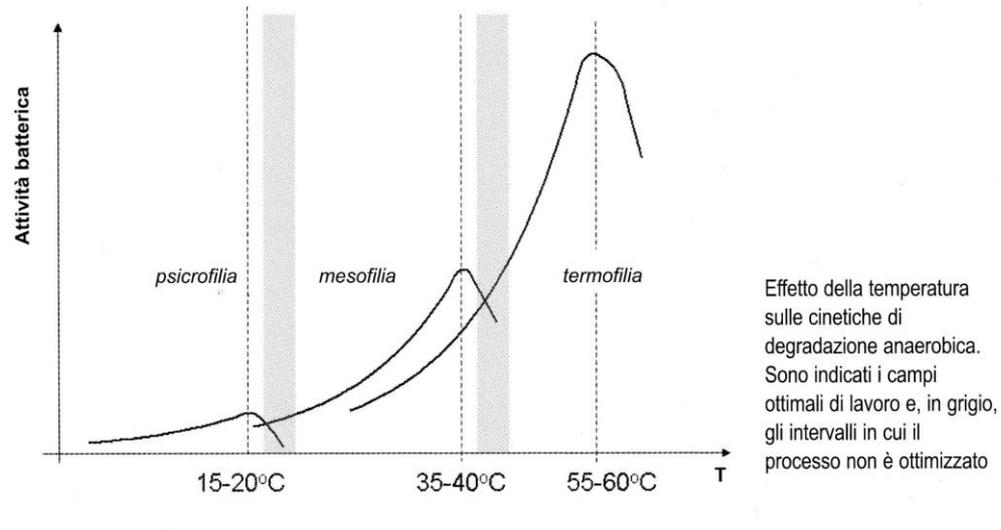
La temperatura ha un effetto determinante sulla rapidità e la completezza delle reazioni di degradazione anaerobiche e seleziona popolazioni batteriche adatte ad operare nel corrispondente intervallo di temperatura ed incapaci di operare con efficacia al di fuori di esse;

si distinguono al riguardo tre diversi intervalli operativi:

campo psicrofilo: 4 - 15°C;

campo mesofilo: 20 - 40°C, con valore ottimale a 35°C;

campo termofilo: 45 - 70°C, con valore ottimale a 55°C.



All'interno di ogni intervallo, si osserva un incremento delle cinetiche di processo con un successivo rallentamento in prossimità del valore ottimale, seguito da una successiva rapida decrescita. Scelto il campo operativo, vanno quindi limitate le oscillazioni entro un intervallo possibilmente inferiore a $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Oltre all'incremento dei valori massimi di crescita, al passare dal campo psicrofilo al termofilo, uno dei vantaggi della termofilia è il più elevato abbattimento dei microrganismi patogeni eventualmente presenti, per l'effetto di pastorizzazione esercitato dalla temperatura più elevata associato ai lunghi tempi di permanenza.