

22.1 LA SOLFATO-RIDUZIONE ANAEROBICA DI SOSTANZE ORGANICHE

Oltre all'ossigeno, vi sono diversi altri composti inorganici che possono fungere da accettori di elettroni nei processi metabolici. La respirazione in assenza di ossigeno prende nome di anaerobiosi, e può avvenire in diverse forme sfruttando diversi tipi di accettori di elettroni da diversi tipi di microrganismi. Si è visto che la produzione di metano da parte di batteri metanogeni avviene grazie a processi di respirazione anaerobica in cui composti a base di carbonio (organici, oppure CO_2) vengono ridotti a metano.

Anche il solfato può essere utilizzato nel metabolismo anaerobico di batteri come accettore di elettroni in processi di riduzione dissimilativa (cioè in cui la molecola ridotta non viene assimilata dall'organismo). I batteri che lo utilizzano si chiamano "batteri solfato-riduttori" (SRB). Il prodotto finale della riduzione è acido solfidrico (H_2S).

La riduzione di solfato a H_2S procede attraverso diversi stadi intermedi, in cui il primo passaggio è l'attivazione del solfato mediante ATP attraverso un enzima, per formare l'estere del solfato (Adenosina fosfosolfato) attraverso un gruppo fosfato dell'ATP.

Il potenziale redox della riduzione del solfato non è favorevole rispetto alla riduzione dell'ossigeno o dei nitrati, per cui la resa di crescita dei batteri SRB è inferiore rispetto agli organismi che utilizzano NO_3 o O_2 .

Esistono diversi generi di batteri solfato riduttori, con una grande varietà di caratteristiche morfologiche, ecologiche e metaboliche, accumulati dalla riduzione dei solfati come caratteristica principale dei loro processi bioenergetici.

Di conseguenza, gli SRB possono utilizzare una grande varietà di substrati come donatori di elettroni, tra cui H_2 , acetato, lattato, piruvato, proprionato, butirrato, etanolo e altri alcoli, acidi grassi a catena lunga, zuccheri, aminoacidi. Alcune specie possono crescere anche in modo autotrofo utilizzando H_2 come donatore di elettroni, SO_4 come accettore e CO_2 come fonte di carbonio per la crescita (Michael T. Madigan, 2003).

Le varie specie di batteri SRB si possono suddividere in due categorie: quelli che sono capaci di ossidare completamente i composti organici utilizzati come donatori di elettroni a CO_2 e quelli che conducono una ossidazione parziale, che solitamente porta ad acetato come prodotto finale.

I batteri solfato riduttori e i batteri metanogeni possono trovarsi in competizione per l'utilizzo degli stessi substrati, come ad esempio nel caso di uso dell'acetato, di H_2 o di CO_2 .

I risultati di questa competizione determineranno la composizione del biogas prodotto e dipendono dalle condizioni in cui avvengono i processi anaerobici; addirittura, un rapporto di COD/SO_4 di uno o anche inferiore, in acque reflue trattate in reattori anaerobici, può inibire la metanogenesi a vantaggio della riduzione di solfati, in quanto il COD viene consumato per la riduzione dissimilativa dello zolfo. Per la riduzione di 1,5 g di SO_4 viene consumato 1 g di COD, con una conseguente diminuzione di metano prodotto. Un gran numero di SRB vivono utilizzando H_2 come sola fonte di energia, e

utilizzando CO_2 o composti a due atomi di carbonio per la crescita cellulare. Questa reazione è termodinamicamente favorita rispetto alla crescita a base di acetato.

Per capire la complessità delle varie reazioni metaboliche in condizioni anaerobiche e i meccanismi della competizione tra diverse specie di batteri è necessario tenere presente che, mentre i microorganismi aerobici sono individualmente capaci di condurre la mineralizzazione completa dei composti organici a CO_2 e H_2O , la mineralizzazione in condizioni anaerobiche richiede il coinvolgimento sequenziale, cooperativo e sintrofico di un numero elevato di specie; i prodotti finali di un percorso metabolico agiscono come substrati per il passaggio successivo della catena alimentare, fino a completamento della mineralizzazione.

Il percorso intrapreso dipende essenzialmente dalla natura degli accettori di elettroni disponibili e dalla pressione parziale dell'idrogeno presente nell'ecosistema.

Quindi in assenza di solfati, nitrati o ferro (III), in condizioni anaerobiche i composti organici vengono mineralizzati a CH_4 e CO_2 da un consorzio di batteri che comprende specie fermentative, acetogeni obbligati che producono idrogeno (OHPA), metanogeni acetoclastici e idrogenofili e batteri omoacetogeni. In presenza di solfati, gli SRB entrano in competizione con i batteri coinvolti nella metanogenesi a diversi livelli del processo di biodegradazione. La competizione può avvenire:

- tra SBR e batteri fermentativi
- tra SBR e OHPA
- tra SBR e batteri omoacetogeni, per H_2
- tra SBR e metanogeni, per H_2 , CO_2 e acetati

(Colleran, 1995).

Il complesso dei percorsi delle reazioni di degradazione in condizioni metanogeniche e sulfidogeniche è rappresentato in Figura 0-A.

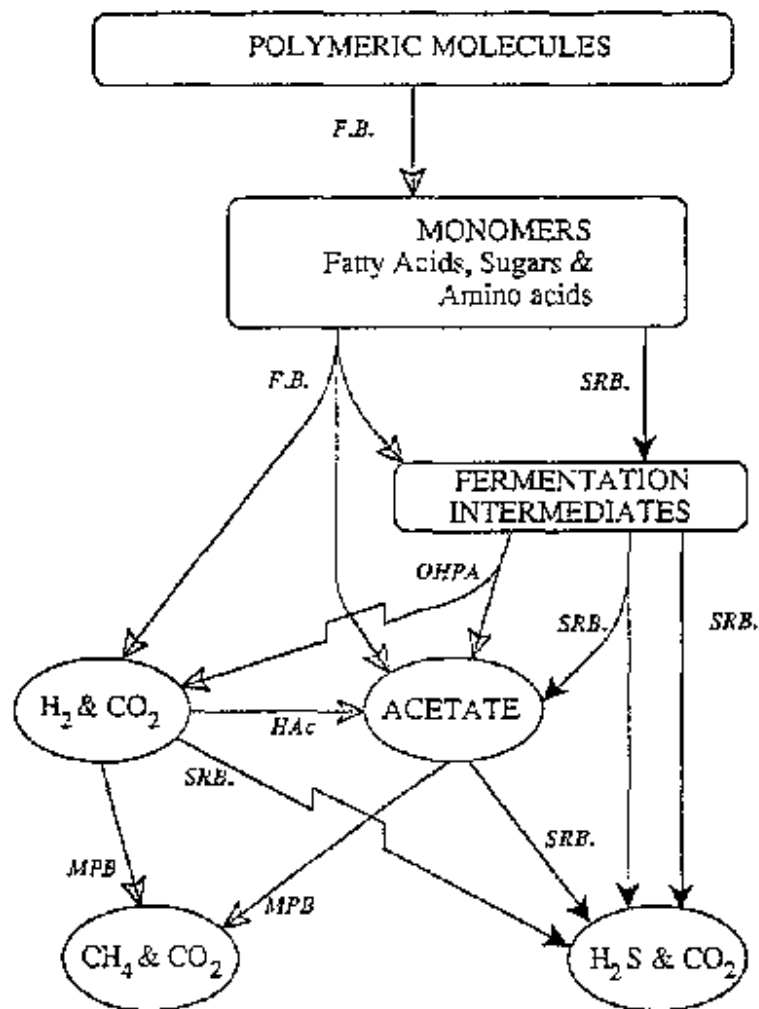


Figura 0-A: Percorsi della degradazione anaerobica in condizioni metanogeniche e sulfidogeniche. FB = batteri fermentativi; OHPA = batteri acetogeni produttori di idrogeno obbligati; HAc = batteri omoacetogenici; MPB = batteri produttori di metano; SRB = batteri solfato-riduttori. Fonte: Colleran, 1995.

22.2 STUDI SULLA SOLFATO-RIDUZIONE ANAEROBICA NELLA LETTERATURA TECNICA E SCIENTIFICA

Nella letteratura scientifica e tecnica si trovano diversi studi sull'azione dei batteri solfato-riduttori; gli studi applicativi riguardano prevalentemente:

- l'uso di SRB per la depurazione di acque reflue ricche in solfati, in reattori anaerobici;
- l'uso di SRB per l'abbattimento di metalli pesanti, sia in acque reflue (in reattori anaerobici) che per la decontaminazione di acque sotterranee o di suoli inquinati da metalli;
- lo studio della corrosione di strutture metalliche dovuta al metabolismo degli SRB, che possono utilizzare il ferro metallico come donatore di elettroni.

La gran parte di questi studi è volta a determinare le condizioni in cui avviene la solfato-riduzione al fine di controllare il processo e convogliarlo verso i risultati voluti, siano questi la soppressione della solfato-riduzione o, al contrario, il suo potenziamento.

Gli aspetti maggiormente indagati riguardano:

- la competizione con i batteri metanogeni (in reattori anaerobici per la depurazione delle acque)
- l'abbattimento di metalli pesanti come solfuri insolubili (per la depurazione delle acque reflue e per la bonifica di suoli contaminati)
- l'effetto inibitore di altre sostanze presenti nell'ambiente di reazione.

Riguardo alla competizione tra metanogeni e SRB, uno studio interessante per comprendere il comportamento degli SRB in discarica in presenza di solfati e sostanze organiche è riportato da F. Omil *et al.* (Omil, 1997), anche se si riferisce a reattori UASB (Upflow Anaerobic Sludge Bed) per la depurazione di acque reflue. Omil ha studiato la competizione a lungo termine (centinaia di giorni) tra batteri metanogenici (MB) e SRB, a pH 8, alimentando il reattore con acidi grassi volatili e solfati a vari rapporti COD/SO₄.

E' stato visto che la ripartizione nell'utilizzo di acetato tra metanogeni e SRB, e quindi la predominanza di attività metanogena o solfato-riducente, dipende dal rapporto COD/SO₄. **Per valori di COD/SO₄ minori di 0,67, gli SRB diventano predominanti sugli MB.** In un tempo di 400 giorni la quantità di acetato utilizzata dagli SRB è il 90% del totale e l'attività di solfato-riduzione diventa quindi largamente predominante.

Lo studio propone anche la simulazione della cinetica della competizione utilizzando un modello matematico basato sui parametri cinetici di Monod. La simulazione ha confermato che la competizione tra MB e SRB ha una natura a lungo termine, e che il pH elevato (circa 8) è tra i fattori che influenzano la crescita degli SRB.

Trasponendo i risultati di questo studio dai reattori anaerobici alla discarica, dove il pH del percolato è intorno a 8, si può ragionevolmente supporre che in tempi sufficientemente lunghi (le centinaia di giorni sono tempi normali per una discarica), la compresenza di solfato e di substrato organico possa favorire lo sviluppo di SRB e di aumentare in modo significativo la produzione di acido solfidrico.

Un altro studio sulla competizione tra MB e SRB utilizzando metanolo come substrato in un reattore anaerobico (Weijima, 2000) riporta che la competizione a lungo termine favorisce gli SRB, con l'80% del COD consumato per la produzione di Solfuri a pH 7,5 e 65°C. In questo caso specifico, si è trovato che la competizione riguarda soprattutto H₂ come principale donatore di elettroni.

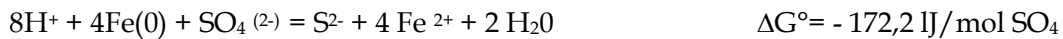
Un aspetto interessante riguarda l'abbattimento dei metalli pesanti utilizzando solfuri: diversi studi riportano la possibilità di utilizzare SRB in reattori anaerobici o inoculati nel terreno per precipitare metalli pesanti come solfuri e quindi per depurare acque, percolati o bonificare terreni (Diels, 2002, Sivula, 2006, Higgins, 2003).

Essendo i metalli pesanti presenti nel percolato, anche se a bassa concentrazione dato che a quei valori di pH la maggior parte dei metalli è precipitata come idrossido, e dato che a pH 8 l'acido solfidrico è principalmente presente come HS⁻ (aq), **è possibile quindi che i metalli pesanti disciolti in soluzione abbattano parzialmente l'H₂S che si può**

liberare in atmosfera in forma gassosa (costanti di acidità di H₂S: K_{a1}= 1*10⁽⁻⁷⁾, K_{a2}= 1*10⁽⁻¹⁴⁾).

Sivula osserva che **la presenza di Calcio inibisce la riduzione dei solfati** nel reattore anaerobico perché la precipitazione del Carbonato di Calcio può sottrarre biomassa, intrappolandola e limitando l'apporto di substrato verso di questa. **L'inibizione della riduzione dei solfati non viene però osservata nello smaltimento in discarica di gessi** insieme a materiale organico, dove il Calcio è presente insieme al Solfato e ci sono le condizioni per la precipitazione di CaCO₃, ma dove H₂S viene prodotto.

Uno studio propone di utilizzare particolato di Fe(0) come donatore di elettroni per la solfato-riduzione; in questo caso si produce FeS(s) come prodotto finale di reazione, inibendo quindi lo sviluppo di H₂S (Karri, 2005). L'articolo riporta i valori di ΔG° per la reazione di solfato riduzione utilizzando ferro come donatore di elettroni:



Come si vede, la reazione è termodinamicamente favorita.