



17 aprile 2007



B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand): determinazione dei parametri che lo caratterizzano

<http://www.ambra.unibo.it>

didattica → docenti → Modelli → chimica fisica → B.O.D.

DEFINIZIONE di B.O.D.

Il BOD (domanda biochimica d'ossigeno) rappresenta la massa di ossigeno che viene utilizzata in t giorni dai **microorganismi** per decomporre (ossidare) alla temperatura di **20 °C** le sostanze organiche presenti in 1 litro di acqua (viene normalmente espresso in **mg/L**).

Quando viene fornito un solo valore, di solito è **BOD₅** (BOD a 5 giorni). In realtà, l'informazione di BOD ad un solo tempo (ad es., BOD₅ = 115 mg/L) è limitata, perché non consente di valutare separatamente i **2 parametri** da cui dipende e che caratterizzano il sistema (tipicamente, acque reflue), ovvero :

- la quantità totale di ossigeno richiesto a fine processo (**BOD_∞**);
- la velocità con cui viene consumato (**costante cinetica k**).

In altre parole, il BOD_5 potrebbe essere relativamente grande

- o perché la concentrazione di carbonio organico da ossidare (esprimibile come **BOD infinito** \equiv **BOD $_{\infty}$**) inizialmente presente nelle acque reflue è grande;
- o perché è grande la velocità con cui l'ossigeno viene consumato (a parità di BOD_{∞}); il parametro (**costante cinetica k**) che definisce la velocità dipende dalla **concentrazione e natura dei microorganismi** che catalizzano la reazione.

VEDIAMO PERCHE'

L'eliminazione del carbonio organico (C_{or}) dalle acque reflue è affidata a microorganismi (**MO**) aerobi che, in presenza di O_2 , si accrescono a spese del C_{or} , con **produzione di CO_2** e di altri composti con alto numero di ossidazione, come sali di SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4^{---} , ...



dove v_1 , v_2 , ... sono i coefficienti stechiometrici (rapporto in moli).

Se l'unico prodotto fosse CO_2 si avrebbe $v_1 = v_2 = v_4 = 1$. In realtà, il C_{or} va anche ad aumentare la massa dei MO, mentre O_2 ossida anche altre specie.

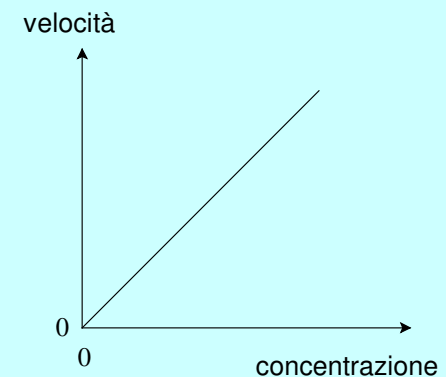
In ogni caso, ci sarà un rapporto definito tra v_1 e v_2 . Quindi, tenendo in conto la diversa massa molecolare ($O_2=32$; $C=12$), ci sarà un **rapporto definito tra le concentrazioni ρ_{O_2} e $\rho_{C_{or}}$** espresse in mg/L.

Le concentrazioni di O_2 , C_{or} e MO variano nel tempo secondo la legge cinetica della **catalisi enzimatica** (meccanismo di Michaelis-Menten). Trascurando la soluzione generale (più complessa), nelle nostre condizioni si semplifica ad un'equazione cinetica **di ordine 1**, ovvero:

la velocità (definita come variazione della concentrazione ρ_{Cor} nel tempo t) a ciascun istante è proporzionale alla ρ_{Cor} .

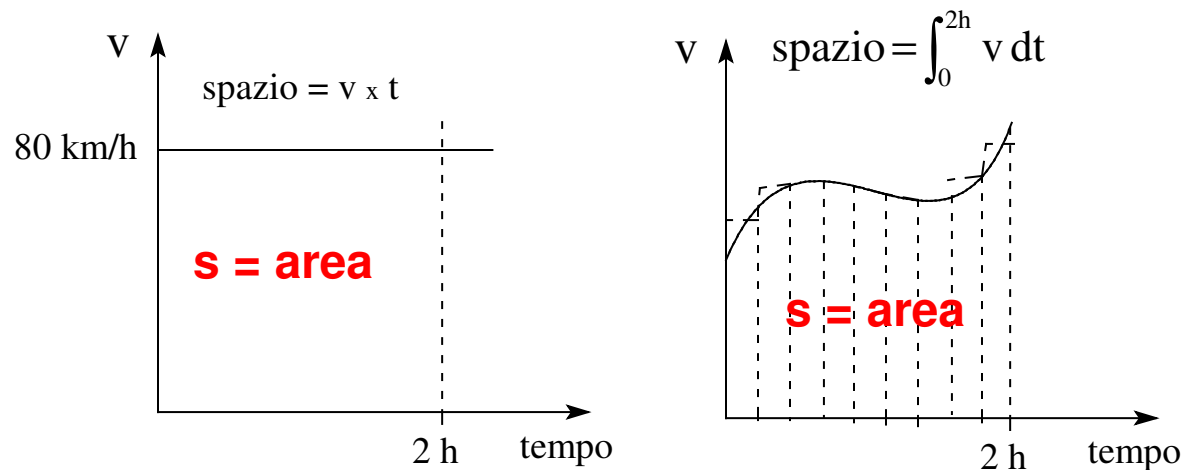
Poiché la velocità non è costante (diminuisce nel tempo perché diminuisce ρ_{Cor}), deve essere espressa come rapporto di quantità *infinitesimali*

$$velocità = -\frac{d \rho_{Cor}}{d t} = k \rho_{Cor}$$



Esempio di integrale

In un diagramma v/t , lo spazio è rappresentato dall'area sottesa dalla curva che definisce v . Se v è costante, lo spazio è dato semplicemente dal prodotto $v \times t$. Se v cambia nel tempo, per valutare lo spazio occorre un'operazione più complessa, ovvero, la sommatoria di tanti rettangolini infinitamente piccoli.



Tornando alla nostra equazione cinetica differenziale, per passare a quantità finite bisogna :

- separare le 2 variabili (ρ_{Cor} e t , nel nostro caso)
- poi risolvere gli *integrali* da $t=0$ fino ad un certo tempo t e, in corrispondenza, dalla concentrazione iniziale $\rho_{Cor}(0)$ fino alla ρ_{Cor} presente a quel tempo t :

$$velocità = -\frac{d \rho_{Cor}}{d t} = k \rho_{Cor} \longrightarrow -\frac{d \rho_{Cor}}{\rho_{Cor}} = k d t$$

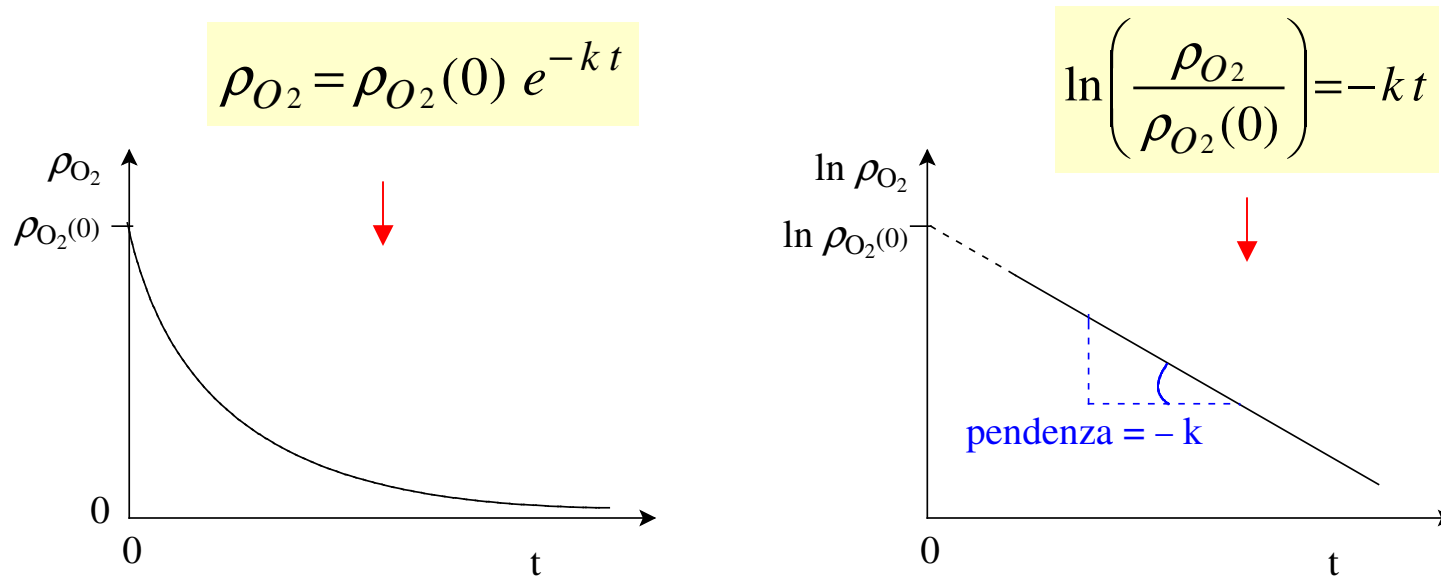
Il risultato dell'integrazione è :

$$\ln\left(\frac{\rho_{Cor}}{\rho_{Cor}(0)}\right) = -k t$$

ovvero, nella equivalente forma esponenziale :

$$\rho_{Cor} = \rho_{Cor}(0) e^{-k t}$$

Poiché O_2 si consuma in proporzione definita e costante, la sua velocità di scomparsa seguirà la stessa legge cinetica del Cor :



- Occorrono misure di concentr. di O_2 in funzione del tempo
- Il diagramma logaritmico è il più utile perché **dalla pendenza si determina la costante cinetica k.**

Analisi dei dati di BOD :

$$\mathbf{BOD_t = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(t)}$$

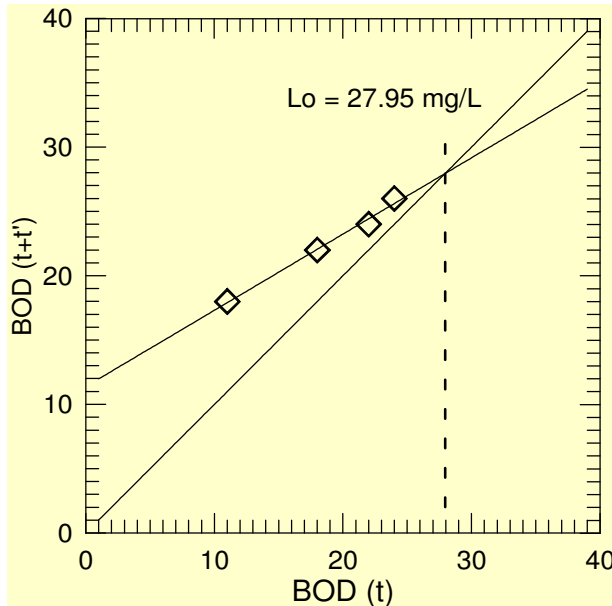
(dove $\rho_{O_2}(0) = BOD_{\infty} = \text{mg/L O}_2$ necessari per ossidare tutto C_{or} iniziale). Adesso siamo in grado di capire che una tabella di dati di BOD **non** fornisce direttamente né il valore di BOD_{∞} né della costante k .

t (giorni)	2	4	6	8	10
BOD (mg/L)	11	18	22	24	26

Infatti, l'ultimo valore riportato non è BOD_{∞} e per trovare k occorre conoscere ρ_{O_2} presente in soluzione a vari tempi t , non ρ_{O_2} totale consumato (BOD).

E' però facile vedere che se si conoscesse BOD_{∞} si potrebbe ricavare immediatamente $\rho_{O_2}(t)$:
$$\rho_{O_2}(t) = BOD_{\infty} - BOD_t$$

Esistono vari metodi per trovare il BOD_{∞} . Uno dei più convenienti è il **metodo di Fujimoto**.



t (giorni)	2	4	6	8	10
BOD (mg/L)	11	18	22	24	26

Occorre disporre di una serie di dati di BOD misurati a intervalli di tempo (t') costanti. Si riporta sull'asse delle ascisse il BOD ad un certo tempo e in quello delle ordinate il BOD al successivo tempo ($t + t'$).

Nota: il tempo non compare nel diagramma di Fujimoto.

Il BOD_{∞} si trova dall'intersezione della retta di interpolazione dei punti sperimentali con la retta bisettrice (BOD_t contro BOD_t).
 Al punto di intersezione $BOD_{(t+t')} = BOD_t$, quindi non c'è ulteriore consumo di O_2 .

t (giorni)	BOD (mg/L)	27,95 – BOD = ρ_{O_2}	$\ln \rho_{O_2}$
2	11	16,95	2,8303
4	18	9,95	2,2976
6	22	5,95	1,7834
8	24	3,95	1,3737
10	26	1,95	0,6678

Nell'esempio considerato, dal diagramma di Fujimoto si trova **$BOD_{\infty} = 27,95 \text{ mg/L}$** , da cui si ricava ρ_{O_2} ai vari tempi; dalla pendenza del diagramma lineare $\ln \rho_{O_2}/t$ si determina **$k = 0,263 \text{ g}^{-1}$** .

Nota. A **20 °C** una soluzione acquosa **satura** contiene **9,2 mg / L** di O_2 . I dati di BOD riportati sopra non possono quindi essere stati misurati direttamente, ma diluendo le acque reflue originali almeno 4-5 volte.

Misura di O₂ sciolto in H₂O

Solubility of Oxygen

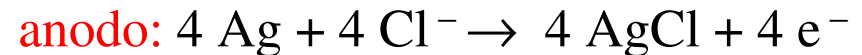
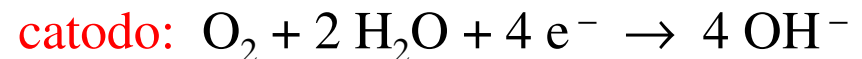
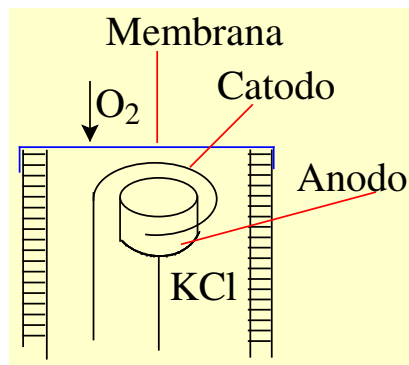
T (°C)	Sat. conc. (mg/L)
2	13.8
4	13.1
6	12.5
8	11.9
10	11.3
12	10.8
14	10.4
16	10.0
18	9.5
20	9.2
22	8.8
24	8.5
26	8.2
28	8.0
30	7.6

Da: P.A. Vesilind, J.J. Pierce, R.F. Weine, *Environmental Engineering*, 3^a Ediz., Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.

La concentrazione di saturazione di O₂ in acqua diminuisce con la T.

ρ_{O_2} può essere misurata con una sonda polarografica (*ossimetro*) dotata di un anodo di Ag circondato da un catodo di Au, immersi in una soluzione di KCl.

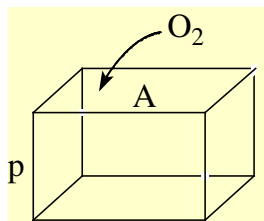
Una parete della sonda è costituita da una membrana di teflon, permeabile all'ossigeno. Si hanno le reazioni di ossido-riduzione :



con una corrente di elettroni proporzionale alle molecole di O₂ che entrano in contatto col catodo.

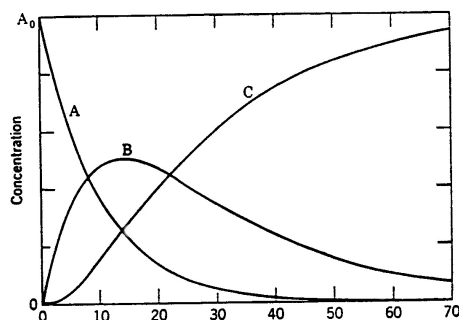
Profilo del deficit di ossigeno in un corso d'acqua in presenza di B.O.D.

L'ossigeno si trasferisce dall'aria all'acqua attraverso la superficie, con costante di velocità (k_2) proporzionale al deficit di O_2 e inversamente proporzionale alla profondità p ($= A/V$). Contemporaneamente, la presenza di B.O.D. determina un consumo di O_2 .



$$\left. \begin{aligned} \frac{d\rho_{os}}{dt} &= k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \\ -\frac{d\rho_{os}}{dt} &= k_1 L_0 e^{-k_1 t} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \begin{aligned} \frac{d\rho_{os}}{dt} &= k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) - k_1 L_0 e^{-k_1 t} \\ \text{ovvero: } \frac{d(\rho_{sa} - \rho_{os})}{dt} &= k_1 L_0 e^{-k_1 t} - k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \end{aligned}$$

$(\rho_{sa} - \rho_{os})$ è come l'intermedio B nelle reazioni consecutive di ordine 1: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$



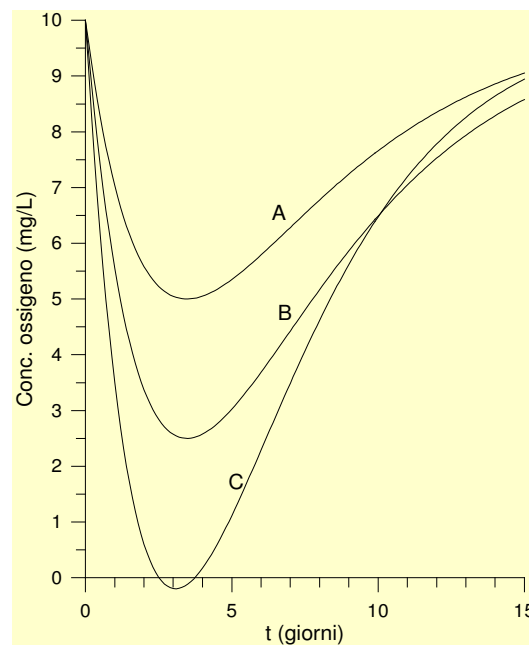
e il tempo corrispondente alla minima ρ_{os} è :

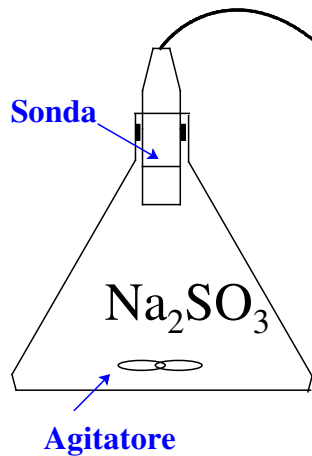
$$t_{\min} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}$$

$$(\rho_{sa} - \rho_{os}) = \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

In un corso d'acqua con una certa velocità (v), a t_{\min} corrisponde la distanza $v t_{\min}$ dal punto in cui si immettono le acque reflue.

Nota: il valore di t_{\min} dipende solo da k_1 e k_2 , mentre ρ_{\min} dipende anche da L_0 .



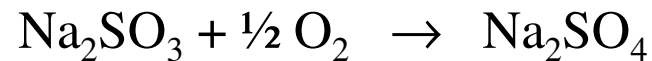


ESERCITAZIONE: misure di BOD, determinaz. di BOD_{∞} (metodo di Fujimoto) e costante cinetica k .

Durante la misura di ρ_{O_2} , in funzione del tempo, occorre ovviamente **riempire e sigillare il recipiente** per evitare che il trasferimento di O_2 dall'aria alla soluzione falsi la valutazione del BOD.

E' inoltre necessario mantenere il sistema **agitato** per assicurare la omogeneità della soluzione, soprattutto a contatto con la sonda.

- Per simulare l'ossidazione del C_{or} , utilizziamo solfito di sodio:



- Lettura di ρ_{O_2} ogni 5 minuti (**facendoli corrispondere a 1 giorno nella elaborazione dei dati**) per 45-50 minuti.

- Utilizziamo un programma in BASIC (o carta millimetrata) per costruire il **diagramma di Fujimoto**, poi un "foglio elettronico" per elaborare i dati, **costruire il diagramma $\ln \rho/t$ da cui determinare k** .