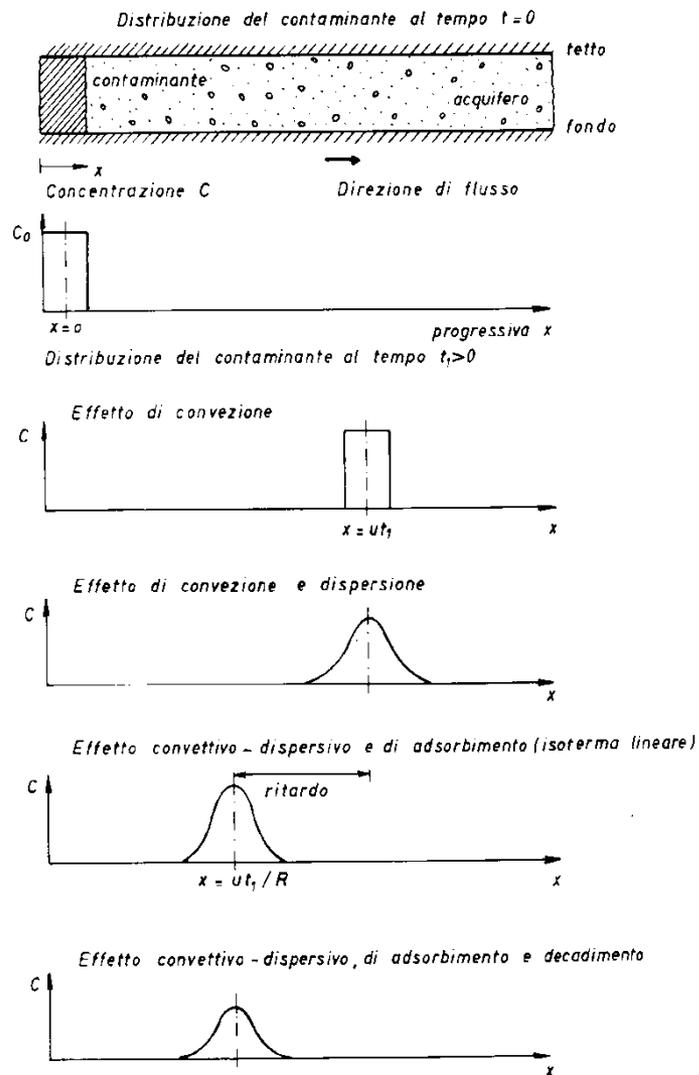


# Processi interfase: Biodegradazione



*Il modo più semplice per affrontare lo studio della cinetica e del meccanismo di una reazione di biodegradazione è quello di operare su scala di laboratorio, su una coltura pura di una singola popolazione batterica che cresce degradando un singolo composto organico, possibilmente solubile.*

**Ipotesi: non esistono barriere tra il substrato e le cellule**

Biodegradazione di una sostanza organica può avvenire per azione di microrganismi che:

- (i) crescono a spese del substrato* e lo utilizzano come sorgente di carbonio, di energia o come possibile ulteriore elemento nutriente, necessario per la riproduzione; **augmenta il numero di cellule**
  
- (ii) crescono a spese di un altro nutriente organico* che viene utilizzato come sorgente di carbonio, di energia o per ambedue le funzioni, ma che metabolizzano il composto di interesse, anche se non lo utilizzano per la costruzione dei “blocchi elementari” per la sintesi cellulare; **cometabolismo**
  
- (iii) non crescono* per effetto della metabolizzazione del composto di interesse. **La quantità di enzima rimane costante**

densità di cellule  $\longleftrightarrow$  concentrazione di substrato

## Modelli teorici per

- ✓ dinamica di crescita di una popolazione microbica
- ✓ diminuzione di un singolo substrato.

⇒ Schemi cinetici: direttamente applicabili solo in casi “modello” (scala di laboratorio)

⇒ Ambienti naturali reali

⇒ Sistemi altamente complessi

- ✓ dal punto di vista fisico che chimico
- ✓ composizione delle comunità microbiche eterogenea
- ✓ componenti abiotici sono spesso reattivi.

⇒ Per la descrizione della maggior parte degli ecosistemi naturali, la trasposizione di questi modelli cinetici non è generalmente possibile

Alcuni fattori che non consentono una facile estrapolazione dei modelli ai sistemi reali:

- (i) *barriere diffusionali*, che possono limitare o annullare il contatto tra le cellule microbiche e i loro substrati organici;
- (ii) *l'adsorbimento* dei substrati organici sullo *humus* o le argille che costituiscono il suolo e i sedimenti. In questi casi, la cinetica di decomposizione dei substrati adsorbiti può avvenire con meccanismi anche completamente differenti rispetto a quelli osservati per gli stessi composti liberi in soluzione;
- (iii) la *scarsa solubilità* di molti composti organici in acqua. Anche in questo caso, la cinetica di biotrasformazione può essere completamente diversa rispetto a quella dei composti solubili.

Per lo studio di questi processi, sono stati sviluppati diversi schemi cinetici complessi.



*modello a due compartimenti.*

# LA CRESCITA BATTERICA

## DUPLICAZIONE BATTERICA

⇒ Condizioni molto ideali di **crescita illimitata**

⇒ Classica teoria microbiologica secondo cui un batterio in queste condizioni di crescita non debba mai morire, riproducendosi per scissione.

⇒ In natura:

1. le colture batteriche raramente e per brevissimo tempo si trovano in condizioni ambientali ottimali
2. intervengono **fattori limitanti** di ogni tipo:
  - bassa temperatura
  - presenza di tossici
  - organismi predatori
  - **troppo basse concentrazioni di substrato (fattore più importante)**

Definiamo:

$N_0$  il numero iniziale di cellule

$\tau$  = tempo necessario per una duplicazione (tempo/duplicazione)

$N$  = numero di cellule al tempo  $t$

$r = 1/\tau$  = numero di scissioni nell'unità di tempo (duplicazioni/tempo)

Il numero di cellule al tempo:

Dopo un generico tempo  $t$  il numero di cellule sarà:

$$\tau \rightarrow 2 N_0$$

$$2 \tau \rightarrow (2)^2 N_0$$

..

..

..

$$n \tau \rightarrow (2)^n N_0$$

$$N = (2)^{t/\tau} N_0$$

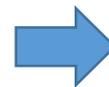
ma

$$r = 1/\tau$$

$$N(t) = (2)^{rt} N_0$$

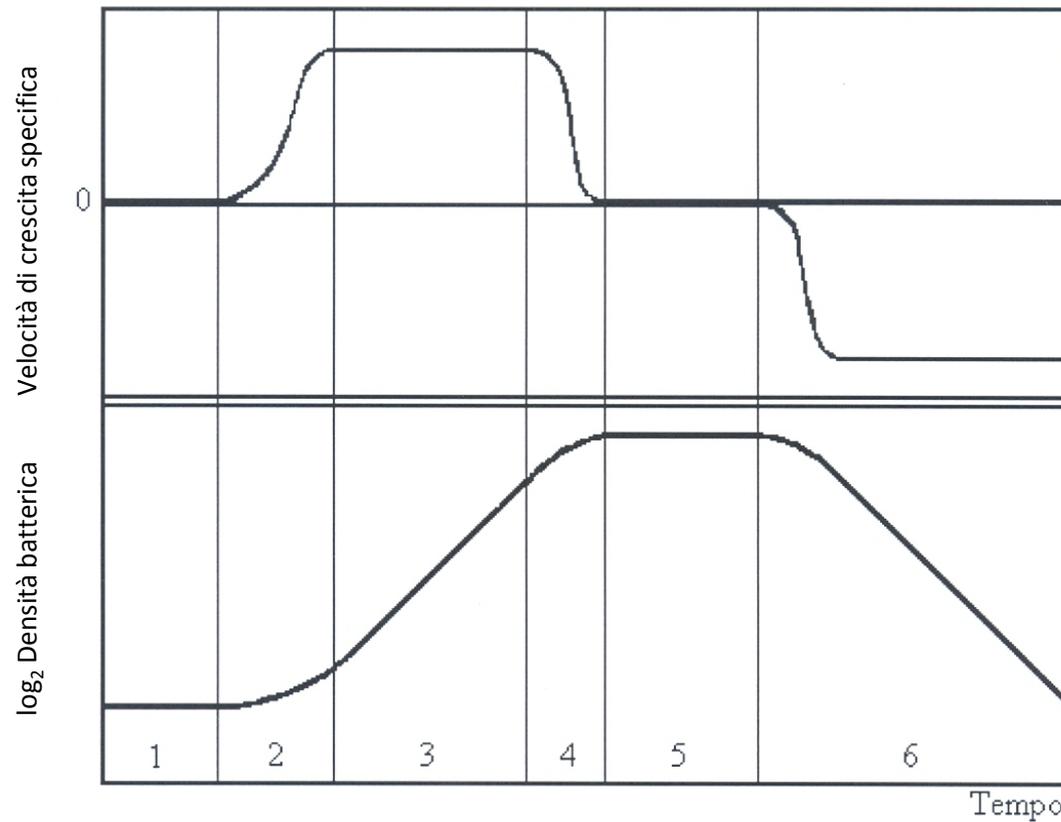
$$\ln N(t) = rt \ln 2 + \ln N_0$$

Processo del 1° ordine



$$\ln N(t) = kt + \ln N_0$$

$$k = r \ln 2 = \ln 2 / \tau$$

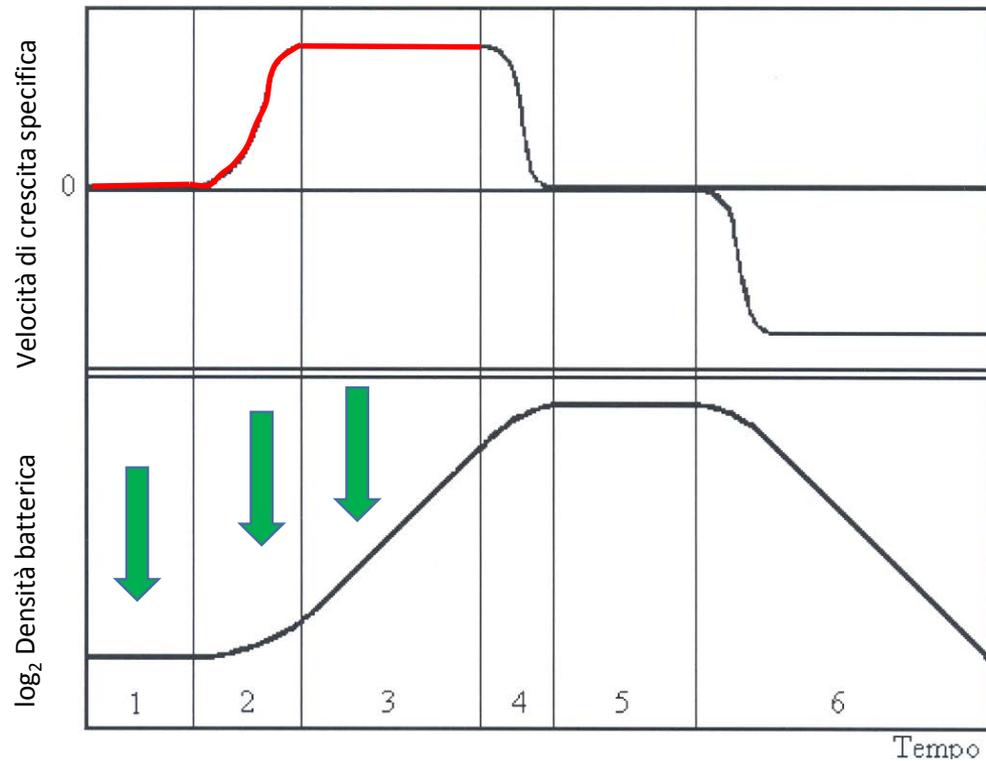


1. Fase di latenza
2. Fase di accelerazione
3. Fase esponenziale
4. Fase di crescita rallentata
5. Fase stazionaria
6. Fase di declino

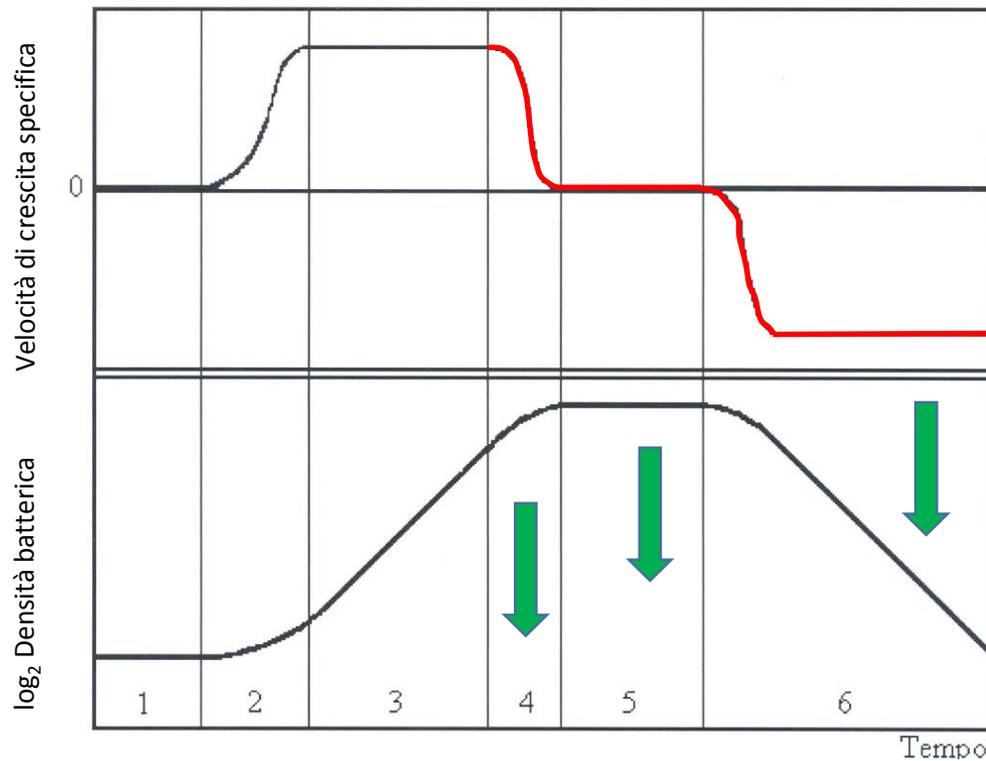
Definizione di velocità:

Variazione nell'unità di tempo:  $\frac{dB}{dt}$

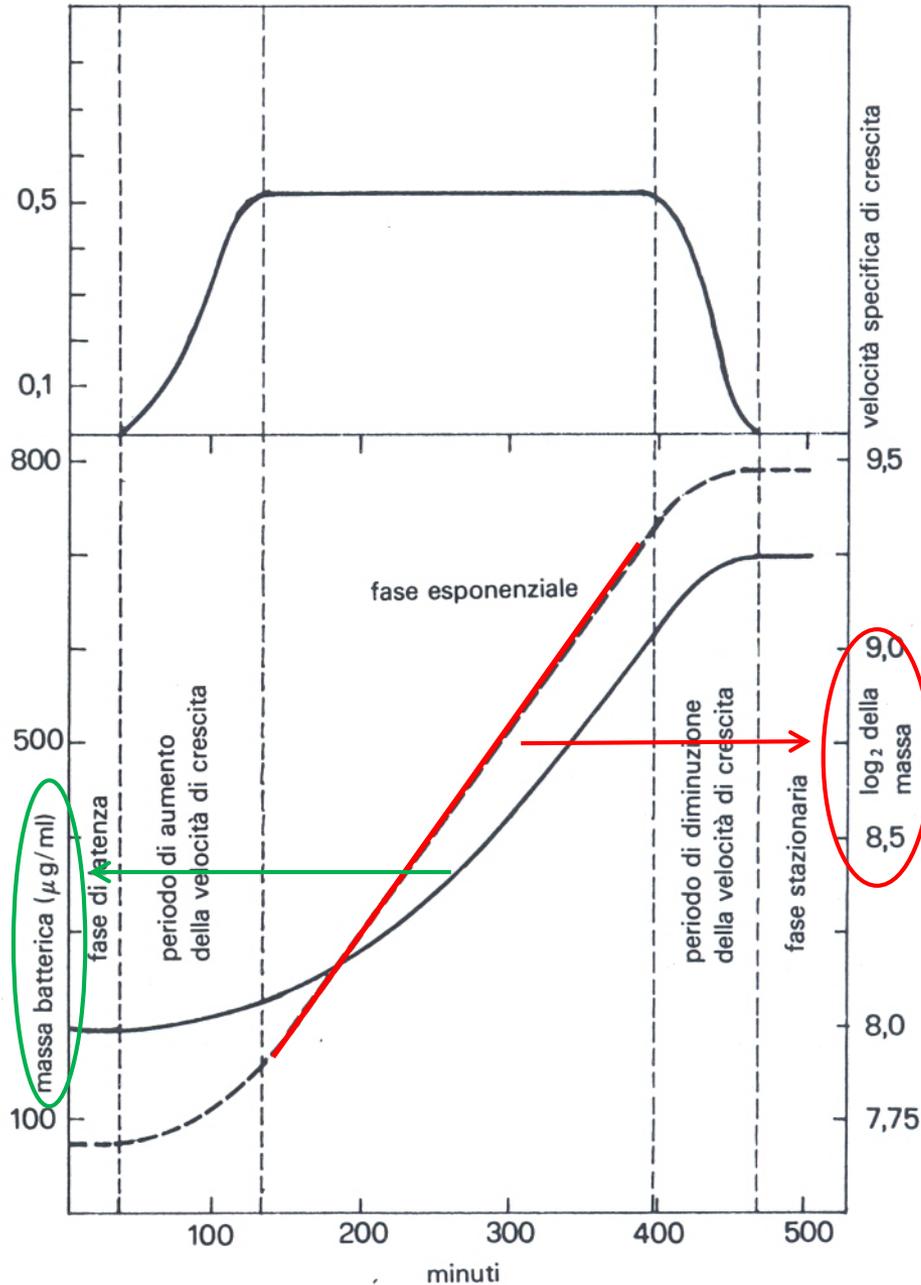
Velocità di crescita specifica:  $\frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B}$



1. *Fase di latenza (o di induzione)*: rappresenta il tempo necessario ai microrganismi per acclimatarsi al nuovo ambiente e per sintetizzare enzimi e coenzimi specifici per i nuovi substrati; in questa fase non si ha crescita.
2. *Fase di accelerazione*: la velocità di crescita aumenta gradualmente.
3. *Fase esponenziale*: in questo periodo, durante il quale la velocità di crescita di ogni cellula rimane costante, i substrati sono ancora presenti in eccesso e, quindi, la velocità di crescita della biomassa dipende soltanto dalla concentrazione dei microrganismi.



4. *Fase di crescita rallentata*: rappresenta il periodo della crescita microbica nel quale una delle sostanze nutritive, essendo in difetto, risulta limitante per la crescita dei microrganismi, determinando una diminuzione graduale della loro velocità di crescita.
5. *Fase stazionaria*: la velocità di crescita è nulla e la popolazione rimane costante in quanto la crescita dei nuovi microrganismi è compensata dalla morte di altri più vecchi.
6. *Fase di declino*: quando il substrato è vicino all'esaurimento, l'autossidazione del protoplasma microbico, i fenomeni di decadimento e la lisi delle cellule prevalgono sulla produzione di nuova biomassa, determinando una velocità di crescita negativa.



Velocità specifica di crescita:

$$\frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B}$$

Fase esponenziale:

**Biomassa:**  $B = B_0 e^{kt}$   
 $\ln B = \ln B_0 + kt$

**Velocità di crescita:**  $\frac{dB}{dt} = kB_0 e^{kt}$

Velocità di crescita specifica:

$$\frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B} = kB_0 e^{kt} / B_0 e^{kt} = k$$

Verranno analizzate solamente le fasi positive della crescita, dal momento che le fasi negative, vale a dire lo studio della morte dei microrganismi, coinvolgono problemi e metodi differenti.

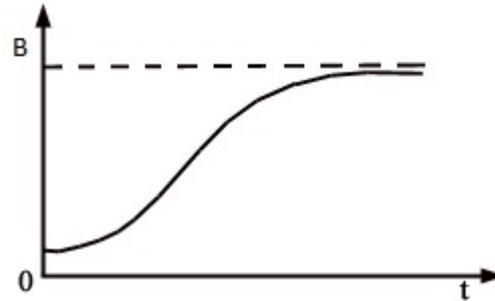
Verranno presentati due tipi di modelli:

- modelli fenomenologici, che descrivono quantitativamente tutte le fasi della crescita batterica
- l'equazione di Monod, per la fase esponenziale e la fase di crescita rallentata.

## MODELLI FENOMENOLOGICI

La curva di crescita batterica ha solitamente un andamento di tipo sigmoidale.

$$B = f(t)$$



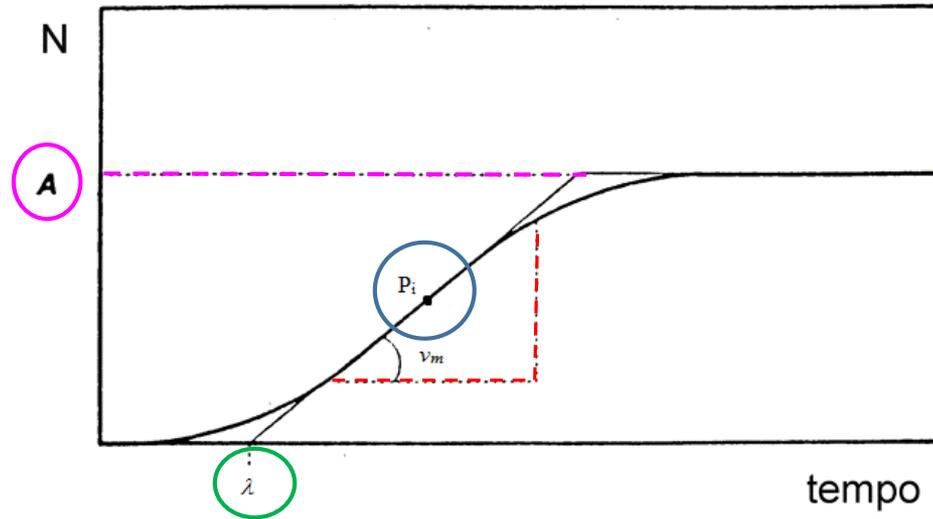
Esistono diverse equazioni che descrivono una sigmoide

Come suggerito da Zwietering (1990), è possibile individuare tre fasi, considerate fondamentali tra quelle presenti nella curva di crescita e identificare per ognuna di esse un parametro caratteristico.

1. Fase di latenza o acclimatazione dei microrganismi - tempo di latenza o tempo di “lag”,  $\lambda$ .
2. Fase di crescita esponenziale - velocità massima di crescita raggiunta dai batteri durante la loro duplicazione,  $v_m$ .
3. Fase stazionaria - massima quantità di biomassa batterica, A (asintoto orizzontale).

# RIPARAMETRIZZAZIONE

Definizione matematica rigorosa dei parametri «microbiologici».



Individuazione del punto di flesso della curva,  $P_i (t_i, y_i)$

Velocità massima di crescita  $v_m =$  derivata prima in  $P_i$

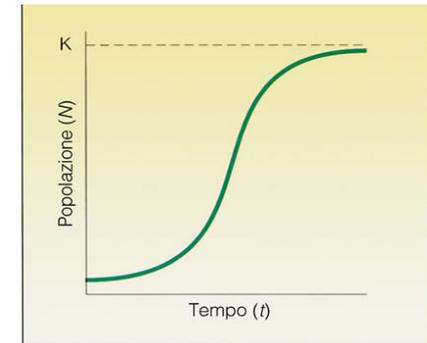
Tempo di lag  $\lambda =$  intercetta della tangente passante per  $P_i$  con l'asse delle ascisse

$A =$  limite della funzione di crescita per un tempo che tende a infinito:  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t)$

Di seguito sono riportati i dettagli delle applicazioni del metodo di riparametrizzazione ai modelli logistico e di Gompertz, che contengono tre parametri generici, e al modello di Richards, contenente quattro parametri.

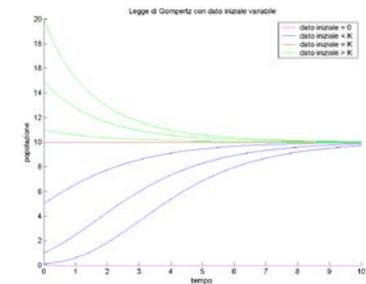
## Equazione originale logistica:

$$y = \frac{a}{\left[1 + \exp(b - ct)\right]}$$



## Gompertz

$$y = a \cdot \exp\left[-\exp(b - ct)\right]$$



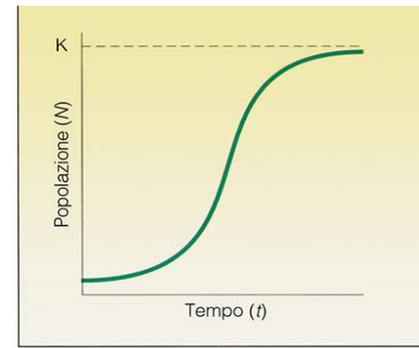
## Richards

$$y = a \cdot \left[1 + v \cdot \exp k(\tau - t)\right]^{\left(\frac{1}{v}\right)}$$



# Modello Logistico

$$y = \frac{a}{[1 + \exp(b - ct)]}$$



## Individuare il punto di flesso, $P_i$ :

Calcolo della derivata prima e seconda rispetto al tempo

$$\frac{dy}{dt} = \frac{ac \exp(b - ct)}{[1 + \exp(b - ct)]^2}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{ac^2 [1 - \exp(b - ct)] \cdot \exp(b - ct)}{[1 + \exp(b - ct)]^3}$$

Calcolo le coordinate del punto di flesso  $(t_i, y_i)$  annullando la derivata seconda:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = 0 \rightarrow \left( t_i = \frac{b}{c}, \quad y_i = \frac{a}{2} \right)$$

## Velocità massima di crescita $v_m =$ derivata prima in $P_i$

Per trovare la relazione tra la velocità massima di crescita  $v_m$  e i parametri matematici, si calcola la derivata prima nel punto di flesso  $(t_i, y_i)$

$$v_m = \left( \frac{dy}{dt} \right)_{(t_i, y_i)} = \frac{ac}{4} \quad \longrightarrow \quad c = \frac{4}{a} v_m$$

## Tempo di lag $\lambda =$ intercetta della tangente passante per $P_i$ con l'asse delle ascisse

Per scrivere l'equazione della retta tangente, si impone alla retta, avente coefficiente angolare  $v_m$ , di passare per il punto  $(t_i, y_i)$ :

$$y = \frac{a}{2} \left( 1 - \frac{b}{2} \right) + v_m t \quad \text{Tempo di lag, } \lambda, \text{ intercetta con l'asse delle ascisse,}$$

$$0 = \frac{a}{2} \left( 1 - \frac{b}{2} \right) + v_m \lambda \quad \longrightarrow \quad \lambda = \frac{b-2}{c} \quad \longrightarrow \quad b = \lambda \cdot c + 2$$

## A = limite della funzione di crescita per un tempo che tende a infinito

massima quantità di biomassa batterica, A,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y = A = a$$

### Riassumendo:

$$a = A$$

$$b = \lambda \cdot c + 2 = \lambda \cdot \frac{4}{A} v_m + 2$$

$$c = \frac{4}{a} v_m = \frac{4}{A} v_m$$

$$y = \frac{a}{[1 + \exp(b - ct)]}$$

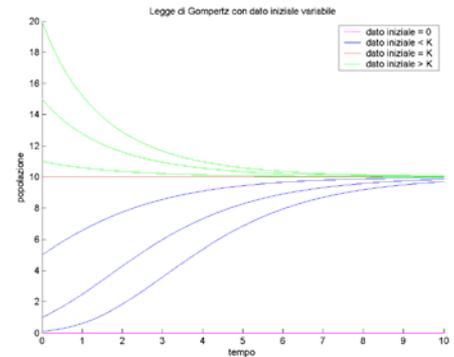


$$y = \frac{A}{1 + \exp\left[\frac{4v_m}{A}(\lambda - t) + 2\right]}$$

# Modello di Gompertz

$$y = a \cdot \exp\left[-\exp(b - ct)\right]$$

1. individuazione del punto di flesso della curva,  $P_i(t_i, y_i)$
2. velocità massima di crescita  $v_m =$  derivata prima in  $P_i$
3. tempo di lag  $\lambda =$  intercetta della tangente passante per  $P_i$  con l'asse delle ascisse
4.  $A =$  limite della funzione di crescita per un tempo che tende a infinito



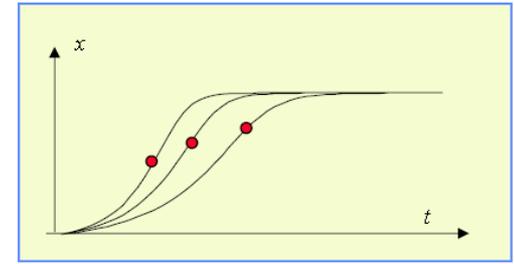
$$c = \frac{e}{a} v_m$$

$$b = \frac{e}{a} \lambda \cdot v_m + 1$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y = A = a$$

$$y = A \exp\left\{-\exp\left[\frac{v_m \cdot e}{A}(\lambda - t) + 1\right]\right\}$$

# Modello di Richards



$$y = a \cdot \left[ 1 + v \cdot \exp k(\tau - t) \right]^{\left(\frac{1}{v}\right)}$$

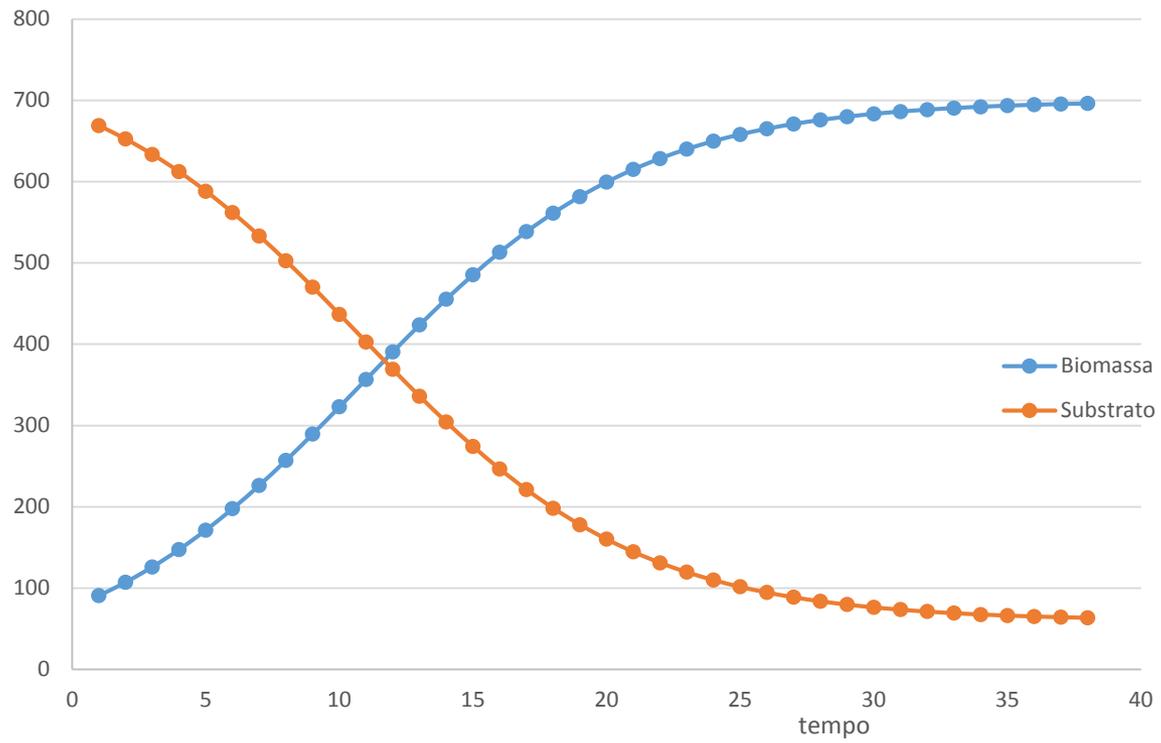
1. individuazione del punto di flesso della curva,  $P_i (t_i, y_i)$
2. velocità massima di crescita  $v_m =$  derivata prima in  $P_i$
3. tempo di lag  $\lambda =$  intercetta della tangente passante per  $P_i$  con l'asse delle ascisse
4.  $A =$  limite della funzione di crescita per un tempo che tende a infinito

$$k = v_m \cdot (1 + v)^{\left(1 + \frac{1}{v}\right)}$$

$$\tau = \lambda + \frac{a}{v_m \cdot (1 + v)^{\left(\frac{1}{v}\right)}}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y = A = a$$

$$y = A \cdot \left\{ 1 + v \cdot \exp(1 + v) \cdot \exp \left[ \frac{v_m}{A} \cdot (1 + v)^{\left(1 + \frac{1}{v}\right)} \cdot (\lambda - t) \right] \right\}^{\left(-\frac{1}{v}\right)}$$



# Descrizione della scomparsa del substrato concomitante all'aumento della popolazione batterica: bilancio di massa

Relazione tra la densità di popolazione B (numero di cellule) che varia nel tempo e la concentrazione di substrato al variare del tempo.

Assumendo che, nel corso dell'esperimento, non vi siano perdite di substrato dovute a reazioni diverse da quella di crescita batterica, l'applicazione del principio di conservazione della massa porta all'equazione

$$S_0 + q \cdot B_0 = S(t) + q \cdot B(t)$$

$S_0$  = concentrazione iniziale del substrato ( $t = 0$ )

$B_0$  = densità di popolazione iniziale ( $t = 0$ )

$q$  = coefficiente di resa di crescita cellulare - quantità di substrato necessaria per costruire una quota unitaria di biomassa batterica.

Quando la sorgente di carbonio costituisce il fattore limitante la crescita, si assume che il valore di  $q$  non dipenda dalla concentrazione del substrato e che, di conseguenza, rimanga costante nel tempo

$$S_0 + q \cdot B_0 = S(t) + q \cdot B(t) \quad \longrightarrow \quad S(t) = S_0 + q \cdot [B_0 - B(t)]$$

sostituendo a B(t) o la funzione logistica, o quella di Gompertz o Richards si ottiene l'espressione del consumo di substrato

## Modello logistico

$$S(t) = S_0 + q \cdot B_0 - q \cdot \frac{A}{1 + \exp\left[\frac{4v_m}{A}(\lambda - t) + 2\right]}$$

## Modello di Gompertz

$$S(t) = S_0 + q \cdot B_0 - q \cdot A \exp\left\{-\exp\left[\frac{v_m \cdot e}{A}(\lambda - t) + 1\right]\right\}$$

## Modello di Richards

$$S(t) = S_0 + q \cdot B_0 - q \cdot A \cdot \left\{1 + v \cdot \exp(1 + v) \cdot \exp\left[\frac{v_m}{A} \cdot (1 + v)^{\left(1 + \frac{1}{v}\right)} \cdot (\lambda - t)\right]\right\}^{\left(-\frac{1}{v}\right)}$$

# Modello di Monod

La velocità di crescita di una coltura batterica rappresenta la velocità complessiva della serie di reazioni in virtù delle quali la sostanza cellulare viene sintetizzata.

Durante la fase esponenziale, la velocità di crescita è costante; sembra ragionevole ipotizzare che si instauri uno stato stazionario, durante il quale le caratteristiche delle cellule possono essere considerate costanti; lo stato stazionario può essere descritto da un valore numerico, la velocità di crescita esponenziale  $r$ , corrispondente alla velocità complessiva del processo in stato stazionario.

Nelle reazioni chimiche, la velocità complessiva di un sistema di reazioni tra loro collegate è determinata dalla velocità della reazione più lenta.

Solo se la velocità di una singola reazione è di molto inferiore rispetto a tutte le altre, questo passaggio assumerà il controllo della rete di reazioni.

In un sistema di reazioni enzimatiche, nel quale sono presenti, come nel caso della crescita di cellule batteriche, centinaia o migliaia di reazioni collegate tra di loro in una rete piuttosto che in una catena, la velocità di crescita massima sarà generalmente controllata da un grande numero di differenti passaggi.

Per esprimere in modo adeguato la relazione tra la velocità di crescita esponenziale e la concentrazione di un nutriente essenziale, possono essere utilizzate leggi empiriche relativamente semplici.

Tra le equazioni utilizzate, può risultare conveniente (Monod, 1949) adottare una equazione simile alle equazioni di Michaelis-Menten e di Briggs-Haldane che descrivono la cinetica delle catalisi enzimatiche.

Durante la fase esponenziale e nella fase in cui la crescita microbica è limitata dalla concentrazione del substrato, la velocità con la quale varia il consumo del substrato da parte di una popolazione batterica che cresce in batch può essere descritta tramite l'equazione empirica:

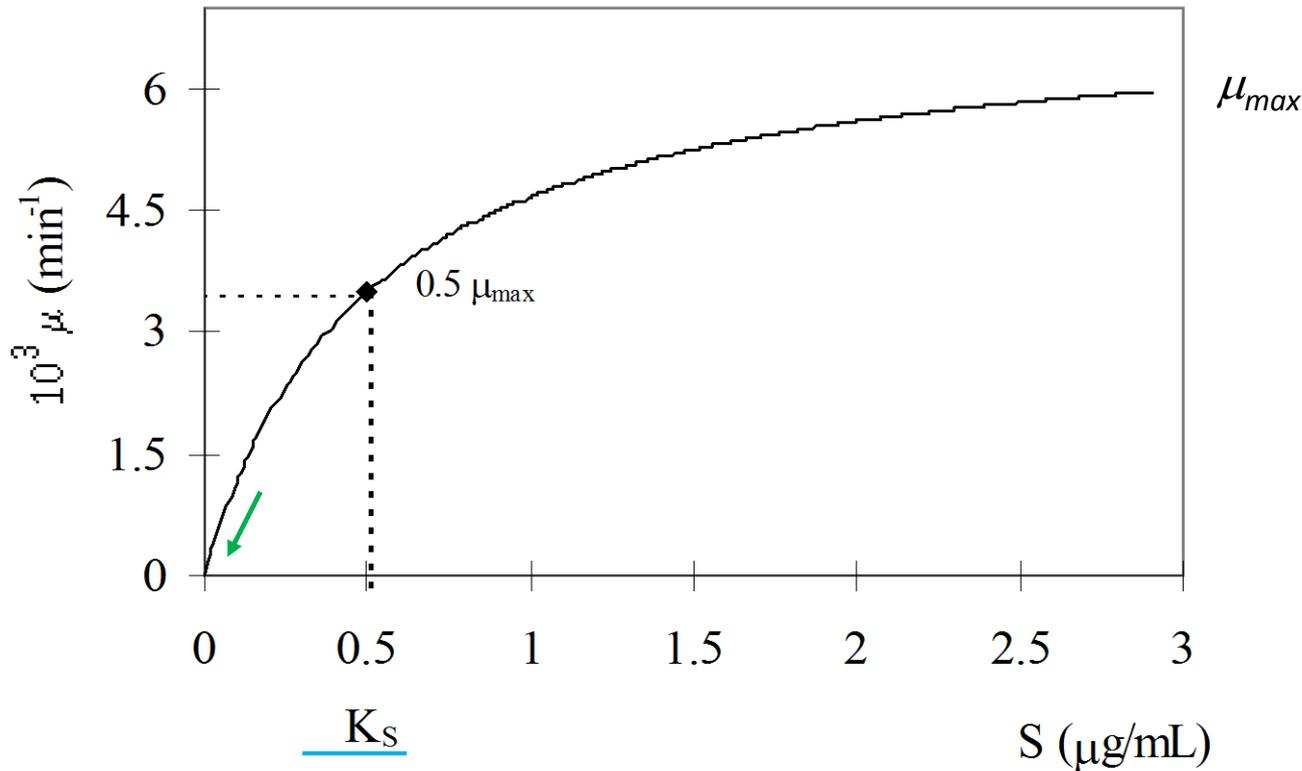
$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

dove:

- $\mu$  è la **velocità di crescita specifica**, che si esprime come:  $\mu = \frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B}$

$B$  = concentrazione della biomassa (densità batterica).

- $\mu_{\max}$  è il valore massimo della velocità specifica di crescita,  $[\mu_{\max}] = [t^{-1}]$ ;
- $S$  è la concentrazione del substrato di crescita;
- $K_s$  è la costante di semi-saturazione per la crescita;



$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S}$$

Variatione della velocità di crescita specifica in funzione della concentrazione di substrato  $S$  ( $K_s = 0,5 \text{ mg/mL}$ ;  $\mu_{max} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

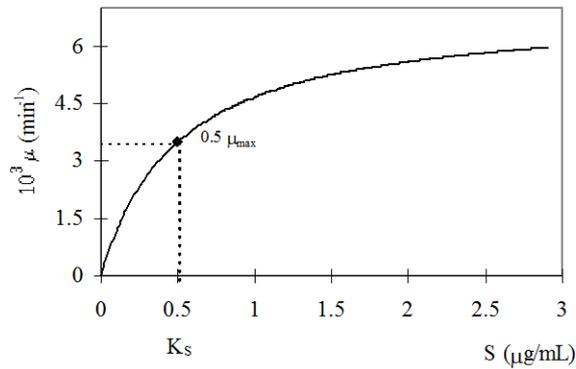
Se  $S = K_s \rightarrow$

$$\mu = \mu_{max} \frac{K_s}{K_s + K_s} = \frac{1}{2} \mu_{max}$$

Se  $S = \text{molto piccolo} \rightarrow$

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s}$$

Proporzionalità diretta con  $S \rightarrow$  retta per origine



Tre zone, che riflettono il rapporto tra i valori  $S$  (ovvero, della concentrazione iniziale di substrato,  $S_0$ ) e  $K_s$ .

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

$S_0 \gg K_s$ , ovvero  $(S_0/K_s) \gg 1$

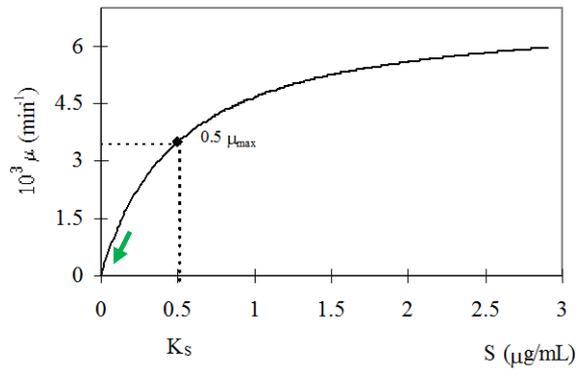


$$\mu = \mu_{\max}$$

Quando una coltura batterica pura cresce in un mezzo che contiene una sorgente di carbonio,  $S$ , in concentrazioni molto più elevate rispetto al valore di  $K_s$ , la maggior parte del ciclo di crescita avviene in un arco temporale nel quale la diminuzione di concentrazione del substrato non influenza in modo significativo la velocità di crescita. La maggior parte del substrato è degradata senza che si abbia un aumento della velocità specifica di crescita, ossia in condizioni di “saturazione” della crescita cellulare.

In questo periodo, si può assumere che il tempo di duplicazione sia costante.

La legge di velocità di crescita delle cellule è la legge di velocità del primo ordine



Tre zone, che riflettono il rapporto tra i valori  $S$  (ovvero, della concentrazione iniziale di substrato,  $S_0$ ) e  $K_s$ .

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

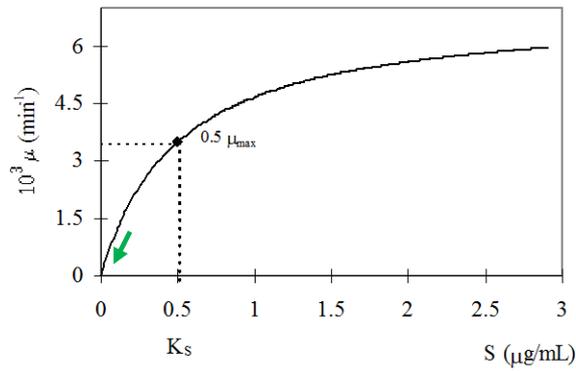
$S_0 \ll K_s$ , ovvero  $(S_0/K_s) \ll 1$



$$\mu = \left( \frac{\mu_{\max}}{K_s} \right) S$$

Se il substrato ha una concentrazione iniziale molto minore rispetto a quella necessaria per avere la semisaturazione, la velocità specifica delle cellule è una funzione lineare della concentrazione.

La velocità di crescita delle cellule diminuisce rapidamente al diminuire della concentrazione iniziale di substrato. Quando una coltura si moltiplica in un mezzo nel quale è presente una bassa concentrazione di substrato, il numero di cellule continua ad aumentare ma, poichè una concentrazione di substrato progressivamente sempre più piccola comporta una velocità di crescita progressivamente inferiore, il periodo di tempo tra due successivi raddoppi del numero di cellule diventa sempre maggiore. La crescita cellulare a concentrazioni inferiori a  $K_s$  è quindi caratterizzata da tempi di raddoppio sempre più lunghi. In questa situazione, l'aumento del numero di cellule avviene con una legge nota come crescita logistica.



Tre zone, che riflettono il rapporto tra i valori  $S$  (ovvero, della concentrazione iniziale di substrato,  $S_0$ ) e  $K_s$ .

$$\mu = \mu_{\text{max}} \frac{S}{K_s + S}$$

$$S_0 \approx K_s, \text{ ovvero } (S_0/K_s) \approx 1$$



$$\mu = \mu_{\text{max}} \frac{S}{K_s + S}$$

# Equazione generale per la scomparsa del substrato

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S}$$

può essere riscritta in modo da esplicitare la velocità di crescita batterica:

$$\mu = \frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} B$$

Prendendo in considerazione l'equazione di bilancio di massa applicata per ciascun istante temporale:

$$S_0 + q \cdot B_0 = S(t) + q \cdot B(t)$$

Definisco una nuova variabile  $X$ , che corrisponde alla quantità di substrato necessaria per produrre una densità batterica pari a  $B$

$$X(t) = q \cdot B(t)$$

# Equazione generale per la scomparsa del substrato

$$\mu = \frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} B$$

$$S_0 + q \cdot B_0 = S(t) + q \cdot B(t)$$

$$X(t) = q \cdot B(t)$$

Derivo rispetto al tempo nell'ipotesi che il coefficiente di resa di crescita cellulare non dipenda dal tempo:

$$\frac{dX}{dt} = q \frac{dB}{dt} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dX}{dt}$$



$$\frac{1}{q} \frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \frac{X}{q}$$
$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} X$$

# Equazione generale per la scomparsa del substrato

$$\mu = \frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} B$$

$$S_0 + q \cdot B_0 = S(t) + q \cdot B(t)$$

$$X(t) = q \cdot B(t)$$

Derivo rispetto al tempo nell'ipotesi che il coefficiente di resa di crescita cellulare non dipenda dal tempo:

$$\frac{dX}{dt} = q \frac{dB}{dt} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dX}{dt} \quad \text{Sostituendo} \quad \frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot X$$

Riscrivo il bilancio di massa

$$S_0 + X_0 = S(t) + X(t)$$

$$X(t) = S_0 + X_0 - S(t)$$

Derivo rispetto al tempo:

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{dS}{dt}$$

# Equazione generale per la scomparsa del substrato

$$\mu = \frac{dB}{dt} \cdot \frac{1}{B} \quad \longrightarrow \quad \frac{dB}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} B$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot X \quad X(t) = S_0 + X_0 - S(t)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{dS}{dt}$$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

Integro e ricavo l'espressione implicita della dipendenza di S dal tempo e da X:

$$K_s \ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = (S_0 + X_0 + K_s) \ln\left(\frac{X}{X_0}\right) - (S_0 + X_0) \mu_{\max} \cdot t$$

# Equazione generale per la scomparsa del substrato

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

## Semplificazioni

Cinetica senza crescita

$$X_0 \gg S_0$$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S X_0}{K_s + S}$$

$$S_0 \gg K_s$$

$$S_0 \ll K_s$$

Cinetica con crescita

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

$$S_0 \gg K_s$$

$$S_0 \ll K_s$$

# Scomparsa del substrato

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

Cinetica senza crescita  $X_0 \gg S_0$

Se la densità di cellule inizialmente presente (al tempo  $t = 0$ ) è molto maggiore rispetto al numero di microorganismi che possono essere prodotti dal substrato inizialmente presente, ossia se è  $X_0 \gg S_0$ , l'aumento di popolazione durante la reazione è percentualmente trascurabile rispetto al valore iniziale: in altri termini, la cinetica di biodegradazione non comporta una crescita di popolazione apprezzabile.

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S(X_0 - S)}{K_s + S}$$

Ma, se al tempo  $t = 0$  è  $X_0 \gg S_0$ , anche per qualsiasi altro tempo  $t$  è  $X_0 \gg S$ . Si può quindi scrivere

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{X_0 S}{K_s + S}$$



$$K_s \ln\left(\frac{S}{S_0}\right) + (S - S_0) = -\mu_{\max} \cdot X_0 \cdot t$$

# Scomparsa del substrato

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

Cinetica senza crescita  $X_0 \gg S_0$

Casi particolari

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{X_0 S}{K_s + S} \quad \longrightarrow \quad K_s \ln\left(\frac{S}{S_0}\right) + (S - S_0) = -\mu_{\max} \cdot X_0 \cdot t$$

Caso con  $S_0 \gg K_s$ : equazione di ordine zero

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} X_0 \quad \text{Eqz. integrata} \quad S = S_0 - \mu_{\max} X_0 t$$

dove il prodotto  $\mu_{\max} X_0$  ha le dimensioni di una costante di velocità di una reazione di ordine zero.

*dimensioni della costante di velocità di una reazione del primo ordine.*

$S_0 \ll K_s$ : equazione del primo ordine

$$-\frac{dS}{dt} = \left( \mu_{\max} \frac{X_0}{K_s} \right) S \quad \text{Eqz. integrata:} \quad S = S_0 \exp\left[-\underbrace{(\mu_{\max} X_0 / K_s)}_t\right] t$$

# Scomparsa del substrato

Cinetica con crescita  $X_0 < S_0$

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \cdot (S_0 + X_0 - S)$$

Casi particolari

Caso con  $S_0 \gg K_s$ : equazione logaritmica

$$-\frac{dS}{dt} = \mu_{\max} [(S_0 + X_0) - S] \quad \text{Eqz. integrata} \quad S = S_0 + X_0 [1 - \exp(\mu_{\max} t)]$$

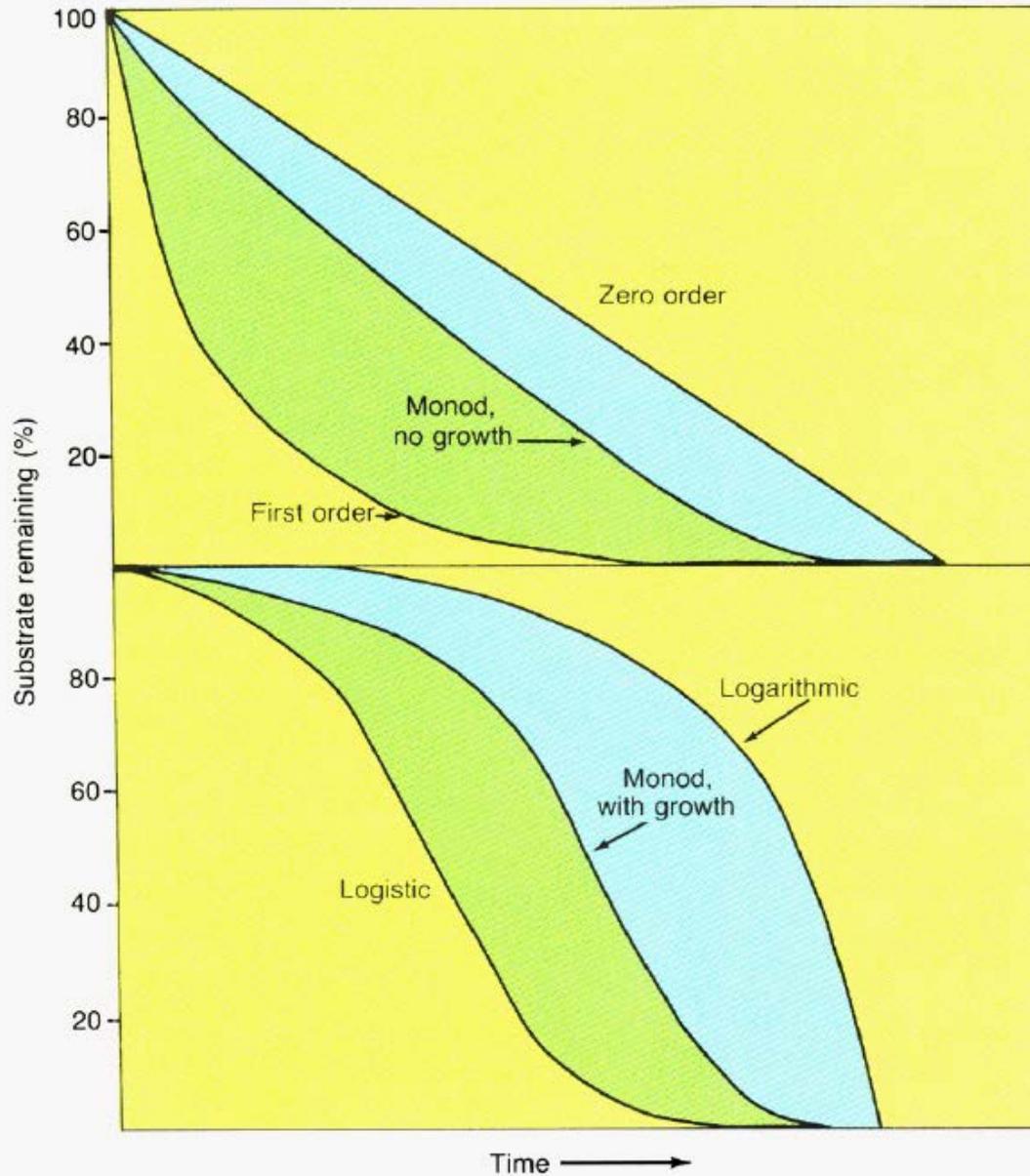
Caso con  $S_0 \ll K_s$ : equazione logistica

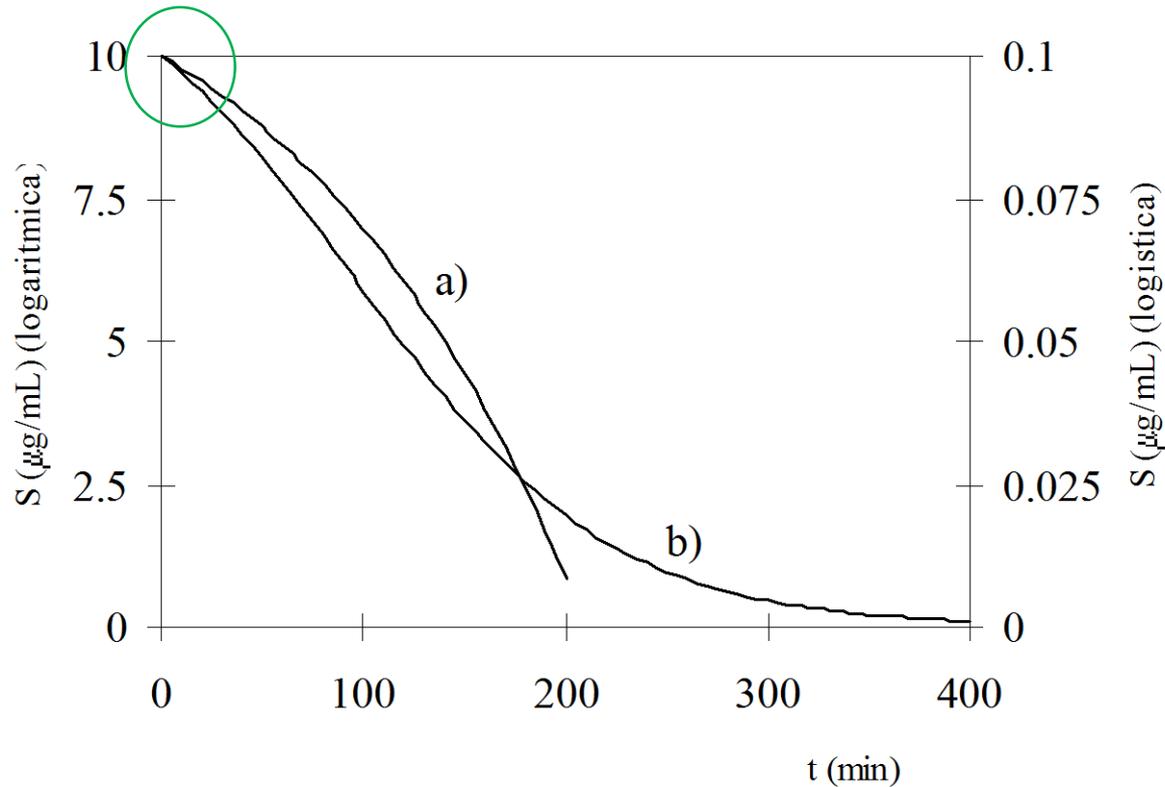
$$-\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_{\max}}{K_s} S [(S_0 + X_0) - S]$$

$$S = \frac{S_0 + X_0}{1 + (X_0/S_0) \exp[(\mu_{\max}/K_s)(S_0 + X_0)t]}$$

FIGURE 3

**Disappearance curves for chemicals that are mineralized as related to individual kinetic models**





Curve di scomparsa del substrato per  $K_S = 0,5 \text{ mg/mL}$  e  $\mu_{\text{max}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ : a) curva logaritmica ( $S_0 = 10 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ;  $X_0 = 3 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ); b) curva logistica ( $S_0 = 0,1 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ;  $X_0 = 0,022 \text{ } \mu\text{g/mL}$ ).

Comportamenti cinetici apparentemente lineari possono rappresentare, in realtà, una parte di un andamento logistico.

## Modello a due compartimenti

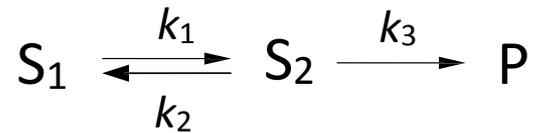
Si assume che il substrato sia suddiviso in due “compartimenti”:

1. È presente in una forma utilizzabile nel processo di degradazione biologica;
2. Non è accessibile ai microorganismi e non può quindi entrare nel processo di biotrasformazione.

Per esempio, nel primo compartimento il composto è in soluzione ed è quindi liberamente disponibile per i microrganismi e soggetto a mineralizzazione; nel secondo compartimento, invece, il composto (poco solubile) è presente in fase solida (come sospensione o corpo di fondo) e non è quindi facilmente disponibile.

Quando il composto presente nel primo compartimento è stato completamente utilizzato, la velocità di biodegradazione sarà sotto un controllo fisico. Nell'esempio, lo stadio determinante sarà infatti quello di solubilizzazione del composto; in altri casi, lo stadio determinante può essere quello di diffusione o di desorbimento del composto.

Se con  $k_1$  e  $k_2$  si indicano le costanti di velocità del processo di trasferimento di massa e con  $k_3$  si indica la costante di velocità del processo di biodegradazione del composto nel compartimento nel quale è disponibile per la degradazione, si può scrivere:



dove  $S_1$  e  $S_2$  rappresentano il substrato, rispettivamente, nel comparto nel quale non è disponibile e nel comparto nel quale è disponibile e con P si indicano i prodotti.

La forma delle equazioni cinetiche dipenderà dalle condizioni nelle quali è condotto il processo e può essere definita sulla base dei modelli precedenti.