

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI *FEDERICO II*



Polo delle Scienze e delle Tecnologie
Facoltà di Ingegneria
Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale

SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA CIVILE
Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Sistemi Idraulici, di Trasporto e Territoriali
XXI Ciclo

**IL TRATTAMENTO DELLE ACQUE REFLUE URBANE
ED INDUSTRIALI MEDIANTE SISTEMI MBR: INDAGINI
SPERIMENTALI ED APPLICAZIONI MODELLISTICHE**

Tutor:
Prof. Ing. Francesco Pirozzi

Dottorando:
Ing. Luca d'Antonio

Controrelatore:
Prof. Ing. Massimiliano Fabbricino

Coordinatore:
Prof. Ing. Bruno Montella

A chi del mondo mi ha permesso di farne parte

A chi mi ha messo le ali

A chi continua a farmi volare

INDICE

Simbologia	1
Introduzione	3
1. I processi a membrana	6
1.1. Generalità	6
1.2. Tipologie di membrane	8
1.2.1. Il MCWO delle membrane	8
1.2.2. Il materiale delle membrane	10
1.2.3. Configurazione delle membrane	10
1.3. Vantaggi e svantaggi dei sistemi MBR	11
1.4. Regole di progettazione	13
2. La respirometria	15
2.1. Generalità	15
2.2. Determinazione dei parametri stechiometrici e cinetici della biomassa eterotrofa	18
2.2.1. Tipologie di prove respirometriche	20
2.2.2. Stima della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi	21
2.2.3. Stima della velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi	22
2.2.4. Stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi	23
2.2.5. Influenza della temperatura	24
2.3. Fenomeni di inibizione	24
2.3.1. Test di inibizione	25
3. Modellazione	28
3.1. Generalità	28
3.2. Gli Activated Sludge Models	29
3.2.1. Activated Sludge Model N°1	31
3.2.2. Activated Sludge Model N°3	34
3.2.3. Soluble Microbial Product	38
3.2.4. Modello proposto	42
4. Disidratabilità	47
4.1. Generalità	47
4.2. Caratterizzazione dei fanghi	48
4.2.1. Produzione	48

4.2.2.	Granulometria	49
4.2.3.	Contenuto d'acqua	49
4.3.	Condizionamento dei fanghi	50
4.3.1.	Condizionamento per via chimica.....	51
4.3.1.1.	Additivi inorganici.....	52
4.3.1.2.	Additivi organici.....	53
4.4.	Disidratazione	55
5.	Caratterizzazione biologica.....	59
5.1.	Generalità.....	59
5.2.	Protozoi.....	60
5.2.1.	Sarcodini	60
5.2.2.	Ciliati.....	61
5.2.3.	Flagellati.....	63
5.3.	Metazoi.....	64
5.4.	Relazioni tra la microfauna dei fanghi e l'efficienza depurativa	64
6.	Materiali e Metodi.....	70
6.1	Impianti pilota.....	70
6.1.1.	Impianto pilota del gruppo di ricerca del LISeA	70
6.1.2.	Impianto pilota del gruppo di ricerca BIOMATH	77
6.1.3.	Membrane	81
6.1.3.1.	Membrane piane	82
6.1.3.2.	Membrane tubolari.....	83
6.1.4.	Lavaggio delle membrane.....	84
6.1.4.1.	Membrane piane	84
6.1.4.2.	Membrane tubolari.....	85
6.1.5.	Influente	86
6.2.	Respirometria.....	87
6.2.1.	Il MARTINA.....	88
6.2.1.1.	Controllo della temperatura	89
6.2.1.2.	Controllo dell'OD, del pH e calcolo dell'OUR	90
6.2.2.	Il BIORESP	91
6.2.2.1.	Controllo dell'OD, del pH, della T e calcolo dell'OUR.....	93
6.2.3.	Reagenti utilizzati durante le prove respirometriche	93
6.2.4.	Prove respirometriche	95
6.2.4.1.	Stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi.....	96

6.2.4.2.	Stima della velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi	97
6.2.4.3.	Stima della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi	97
6.2.4.4.	Test di inibizione	97
6.2.4.5.	Prelievi.....	98
6.3.	Modellazione.....	99
6.4.	Disidratabilità.....	102
6.4.1.	Resistenza specifica alla filtrazione	102
6.4.2.	Tempo di filtrazione.....	104
6.4.3.	Condizionamento	105
6.4.3.1.	Cloruro ferrico	105
6.4.3.2.	Polielettrolita	106
6.4.3.3.	Condizionamento con polielettrolita e cloruro ferrico.....	106
6.5.	Caratterizzazione microbiologica	106
6.6.	Strumentazione e metodi di misura.....	109
6.6.1.	Strumentazione.....	109
6.6.1.1.	Spettrofotometria a lettura diretta	109
6.6.1.2.	Spettrofotometria ad assorbimento atomico	110
6.6.1.3.	Ions Chromatograms.....	111
6.6.1.4.	Mineralizzatore	111
6.6.1.5.	Centrifuga	113
6.6.2.	Metodi di misura	113
6.6.2.1.	Misura del C.O.D.....	113
6.6.2.2.	Misura del B.O.D. ₅	113
6.6.2.3.	Misura di azoto nitrico, nitroso, ammoniacale, totale ortofosfati e solfati	113
6.6.2.4.	Misura delle proteine	114
6.6.2.5.	Misura dei carboidrati.....	115
6.6.2.6.	Misura dei SST	115
6.6.2.7.	Misura dei SSV.....	116
6.6.2.8.	Estrazione degli EPS.....	116
7.	Analisi ed interpretazione dei risultati	118
7.1.	Impianti pilota.....	118
7.1.1.	Impianto pilota del gruppo di ricerca del LISeA	118
7.1.2.	Impianto pilota del gruppo di ricerca BIOMATH	125
7.1.2.1.	Controllo del processo	126
7.1.2.2.	Processo biologico	127
7.2.	Respirometria.....	140

7.2.1.	Stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi.....	141
7.2.2.	Stima della velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi	142
7.2.3.	Stima della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi ..	144
7.2.4.	Test di inibizione.....	146
7.2.4.1.	Inibizione da solfato di cromo	148
7.2.4.2.	Inibizione da solfato di nichel.....	151
7.2.4.3.	Prelievi.....	153
7.3.	Modellazione.....	165
7.4.	Disidratabilità.....	170
7.5.	Caratterizzazione microbiologica	179
Conclusioni	190
Bibliografia	192
Allegati	200

SIMBOLOGIA

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ASM	Activated Sludge Model
ATU	Alliltiourea
BAP	Biomass Associated Product
Bd	Block diagram
BIORESP	BIOMath RESPIrometer
BOD	Biochemical Oxygen Demand
BSA	Bovin Sierum Albumina
CAS	Conventional Activated Sludge
COD	Chemical Oxygen Demand
DAQ	Data AcQuisition
DO	Dissolved Oxygen
EPS	Extra-cellular Polymeric Substances
F/M	Food/Microorganism
Fp	Front panel
HRT	Hydraulic Retention Time
HTC	Heat Treated Carpet
IAWPRC	International Association on Water Pollution Research and Control
IAWQ	International Association on Water Quality
IC	Ions Chromatograms
IWA	International Water Association
LMH	$\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}$
MARTINA	Multiple Analysis Reprogrammable TITration aNAlyser
MBR	Membrane BioReactor
MCWO	Molecular Weight Cut Off
MSE	Mean Square Error
MST	Membrane Sewage Treatment
MW	Molecular Weight
OD	Ossigeno Disciolto
OUR	Oxygen Uptake Rate

PAO	Phosphate Accumulating Organisms
PC	Personal Computer
PTFE	PoliteTraFluoroEtilene
RI	Robustness Index
SMP	Soluble Microbial Product
SRF	Specific Resistance to Filtration
SRT	Sludge Retention Time
SST	Solidi Sospesi Totali
SSV	Solidi Sospesi Volatili
T	Temperatura
TMP	Trans Membrane Pressure
TTF	Time To Filter
UAP	Utilization Associated Product
VI	Virtual Instrument

INTRODUZIONE

Tra i sistemi di depurazione per via biologica che, negli ultimi anni, hanno riscosso maggior interesse vi è, senza dubbio, quello denominato MBR (*Membrane Biological Reactor*), costituito, in sintesi, dall'accoppiamento di un sistema biologico a fanghi attivi con un sistema di filtrazione su membrana per la separazione della biomassa.

Gli MBR presentano indubbi vantaggi, in termini sia di elevata qualità dell'effluente depurato che di ridotti ingombri planimetrici e volumetrici, che li rendono particolarmente adatti in molte situazioni, quali quelle ove si rende necessaria l'attuazione di interventi di adeguamento e/o potenziamento ai sensi del Decreto Legislativo 152/06, ovvero ove è richiesto il rispetto di standard di qualità idonei a consentire il riutilizzo dell'effluente depurato in ambito agricolo o all'interno del ciclo produttivo di processi industriali.

Sebbene negli ultimi anni molte ricerche abbiano avuto ad oggetto gli MBR, ancora molti sono gli aspetti che necessitano di ulteriori approfondimenti.

Mancano, ancora oggi, appropriati modelli matematici di simulazione del funzionamento del sistema, dal momento che quelli esistenti non tengono conto della specificità degli MBR rispetto alle configurazioni convenzionali, sostanzialmente dovuta alla differenti caratteristiche della biomassa che si sviluppa in assenza della fase di sedimentazione. In particolare, mancano informazioni adeguate sui valori che assumono i parametri cinetici e stechiometrici tipici delle reazioni biologiche.

Allo stesso tempo, sono carenti le informazioni esistenti sulle caratteristiche di disidratabilità delle biomasse prodotte negli MBR, che possono influenzare, ovviamente, il dimensionamento delle fasi che costituiscono la linea fanghi.

La scarsità di indicazioni riguarda anche il grado di inibizione dell'attività microbica determinato dalla presenza di metalli pesanti, la cui conoscenza può essere utile, invece, per stimare la concentrazione del metallo stesso che può essere tollerata nell'influenta alla fase biologica.

Ugualmente di poco conto risultano le informazioni sulle strategie che è possibile mettere in atto per operare il controllo dei processi che si sviluppano in un MBR, che sono, invece, di grande ausilio per assicurarne il corretto funzionamento e relativamente alle quali è avvertita l'esigenza di mettere a punto: metodologie idonee d'acquisizione dei dati on-line; algoritmi di controllo dei processi; procedure efficaci di ottimizzazione del processo biologico e del fouling. La disponibilità di tali strumenti potrà consentire di: massimizzare le prestazioni delle membrane; minimizzare i

costi energetici; favorire il trasferimento dell'ossigeno; contenere gli elevati costi di investimento e di esercizio.

Durante l'attività di ricerca condotta nei tre anni di dottorato si è tentato di fornire un contributo al miglioramento del livello di conoscenza del funzionamento degli MBR, cercando di colmare, almeno in parte, le lacune sopra evidenziate. Tale fine è stato perseguito conducendo attività di diverso tipo: indagini sperimentali su due impianti pilota con differente tecnologia di filtrazione, allo scopo di poterne operare il raffronto; utilizzazione di due distinti modelli matematici, di cui il primo convenzionale, idoneo a simulare sistemi a fanghi attivi convenzionali, ed il secondo innovativo, specificamente messo a punto per il sistema MBR, in grado anche di correlare l'attività biologica allo sporcamento delle membrane; analisi di laboratorio, finalizzate sia alla stima dei parametri cinetici e stechiometrici della biomassa che alla caratterizzazione di quest'ultima dal punto di vista microbiologico e delle proprietà di disidratabilità.

Nel seguito del lavoro, dopo una sintetica descrizione degli MBR (Capitolo 1), viene, in primo luogo, presentata (Capitolo 2) la tecnica di misura dell'attività della biomassa nota come Respirimetria, introducendone i fondamenti teorici e le possibili, seguenti utilizzazioni: identificazione dei parametri cinetici della biomassa; stima del potenziale inibitorio sull'attività batterica di una generica sostanza tossica; approfondimenti sulla produzione di SMP, specie in presenza di composti inibenti

Nel Capitolo 3, vengono descritti i modelli di simulazione dei processi biologici, focalizzando l'attenzione, soprattutto, sul modello specificamente messo a punto per i sistemi MBR.

Le problematiche connesse alla disidratabilità dei fanghi sono state illustrate nel Capitolo 4, approfondendo, in particolare, le modalità maggiormente efficaci utilizzabili per condizionare i fanghi, ed in grado di incrementarne la velocità di disidratazione e di elevarne il tenore di secco ottenibile.

Gli aspetti connessi alle modalità di descrizione della composizione della microfauna sono illustrati nel Capitolo 5, ove viene operata la classificazione degli elementi costitutivi dei protozoi e dei metazoi, al fine di poter correlare la microfauna dei fanghi all'efficienza depurativa.

Nel Capitolo 6 sono descritti, nel dettaglio, gli impianti, le apparecchiature, le attrezzature e le modalità di esecuzione delle indagini sperimentali. Particolare enfasi è stata data: alla definizione delle caratteristiche degli impianti pilota; alle modalità di esecuzione delle prove respirometriche, di disidratabilità e di caratterizzazione microbiologica; alla illustrazione delle peculiarità del modello matematico innovativo messo a punto.

Infine, nel Capitolo 7 vengono presentati e commentati tutti i risultati conseguiti nel corso della ricerca, che sono stati descritti nello stesso ordine già utilizzato nell'esposizione dei capitoli precedenti, a partire dall'analisi dei rendimenti depurativi forniti dagli impianti pilota fino ad arrivare alla descrizione degli esiti delle prove di disidratabilità e della caratterizzazione microbiologica.

1. I PROCESSI A MEMBRANA

1.1. GENERALITÀ

L'accezione più comune per il termine membrana è riferita al materiale utilizzato per attuare un processo di separazione (Stephenson et al., 2000). Nell'ambito del trattamento biologico delle acque reflue, si parla di bioreattore a membrana, noto con l'acronimo inglese di MBR, quando si utilizza, in sostituzione dell'unità di sedimentazione, la tecnologia delle membrane per separare la biomassa dall'acqua. Esistono anche altre due tipologie di bioreattore a membrana: la prima, è usata per il trasferimento di gas, usualmente l'ossigeno puro, senza la formazione di bolle al biofilm che cresce sul lato esterno della membrana del tipo permeabile ai gas, ed è chiamata MBR diffusiva o ad aerazione senza bolle; la seconda, è usata per controllare il trasferimento di nutrienti all'interno del reattore o per estrarre dalle acque reflue specifici inquinanti da trattare poi biologicamente in condizioni ambientali ottimali, ed è denominata MBR estrattiva (Brindle et al., 1996).

L'idea di applicare la tecnologia della membrana ai sistemi di trattamento delle acque reflue è nata alla fine degli anni sessanta, allorquando fu introdotto il sistema MST della Dorr-Olover Inc, che utilizzava un'unità d'ultrafiltrazione, esterna alla vasca d'aerazione, per la separazione dei fanghi attivi dall'acqua (Smith et al., 1969). È alla fine degli anni ottanta, invece, che è stata introdotta per la prima volta la configurazione di membrana interna alla vasca d'aerazione, vale a dire sommersa, al fine di ridurre gli alti costi, soprattutto energetici, della tecnologia con membrana esterna. Infatti, al fine di mantenere il flusso attraverso la membrana il più possibile invariato, vi è la necessità di avere un'elevata velocità tangenziale sulla superficie della membrana, a cui corrispondono alti costi energetici dovuti alla pompa di ricircolo che collega il reattore biologico alla membrana esterna (Yamamoto et al., 1989). È con lo sviluppo del sistema MBR sommerso che la realizzazione d'impianti con bioreattore a membrana a scala reale è notevolmente aumentata, soprattutto per il trattamento d'acque reflue urbane, in conseguenza del risparmio energetico che ne consegue. I sistemi esterni mantengono, invece, un mercato di nicchia, in quanto più indicati per il trattamento di specifici reflui industriali, caratterizzati, ad esempio, da alte temperature, composti organici scarsamente biodegradabili, valori estremi del pH, alta tossicità, bassa filtrabilità (Yang et al., 2006). Storicamente, la tecnologia MBR si è sviluppata per prima nel mercato Giapponese, ove già a cavallo degli anni ottanta e novanta, si osserva la presenza di una serie d'impianti a scala reale per il trattamento d'acque reflue sia urbane che industriali (Aya, 1994). Nell'America settentrionale, i primi impianti MBR a scala reale furono costruiti già alla fine degli anni settanta, mentre solo a

metà del decennio scorso tale tecnologia ha trovato diffusione nel mercato Europeo (Stephenson et al., 2000).

Gli studi e le applicazioni d'impianti MBR a scala reale si sono sviluppati e si continuano a sviluppare, con riguardo a sistemi finalizzati alla separazione della biomassa dall'acqua, per cui è a questa tipologia che si farà riferimento nel seguito, se non diversamente specificato. Per gli MBR estrattivo e diffusivo non si sono registrate, invece, negli anni, significative esperienze di studi, così come non esistono ancora realizzazioni di impianti in piena scala, per quanto siano per essi prevedibili, comunque, applicazioni di nicchia, quali ad esempio, il trattamento di rifiuti pericolosi per quello estrattivo, e la denitrificazione idrogenotrofica delle acque di falda per l'altro (Yang et al., 2006).

Nel mercato mondiale, i principali produttori di membrane sommerse sono la Zenon, la Kubota e la Mitsubishi-Rayon, i cui articoli sono installati in più di 2200 impianti a scala reale, già realizzati o comunque in costruzione nel mondo. In America settentrionale, che rappresenta circa l'11% del mercato mondiale, nella maggior parte degli impianti sono installate membrane Zenon, mentre in Europa è soprattutto diffuso l'impiego di membrane della Zenon e della Kubota. È il Giappone, tuttavia, ad avere il maggior numero di installazioni MBR, rappresentando circa il 60-70% del mercato mondiale, ammontante, nel 2005, a 217 milioni di dollari e che dovrebbe raggiungere i 360 milioni di dollari nel 2010 (Judd, 2006; Stephenson et al., 2000; Yang et al., 2006). Uno dei principali motivi che fa sperare nel conseguimento di tale obiettivo, è la riduzione del costo delle membrane, che potrà rendere economicamente conveniente l'installazione di un impianto MBR per un sempre maggior numero d'applicazioni. Per esempio dalla Figura 1(a), dove è paragonato il costo di realizzazione di un impianto a fanghi attivi convenzionale (CAS) sia con quello di un impianto MBR che con quello costituito da un CAS seguito da fasi di trattamento terziario di filtrazione tramite membrana, si può osservare come, per tutte le dimensioni di impianti presi in esame, un MBR sia quello più economico. Questo risultato è determinato dalla eliminazione della fase di sedimentazione secondaria e dalla riduzione complessiva delle dimensioni delle unità di processo. Paragonando, invece, per le tre tipologie sopra elencate, i costi di gestione, è possibile vedere dalla Figura 1(b) come un impianto MBR sia, invece, il più svantaggioso, perché i costi energetici e di sostituzione della membrana sono elevati. Considerando i costi totali, dalla Figura 1(c) si evince come un impianto MBR sia più conveniente solo di quello CAS più un trattamento terziario di filtrazione (Côté et al., 2004). È evidente quindi che, ancora oggi, è conveniente installare un bioreattore a membrana solo laddove sia richiesto un riutilizzo dell'acqua ovvero sia richiesto il rispetto di limiti allo scarico molto stringenti.

Quindi, in generale, si può affermare che i sistemi MBR sono principalmente utilizzati per il trattamento d'acque reflue industriali e/o civili nei casi in cui siano richiesti: piccoli ingombri in pianta; il riutilizzo dell'acqua, soprattutto nell'ottica di una sua possibile scarsità; standard di qualità allo scarico molto restrittivi. In presenza di un trend rivolto, sempre di più, alla limitazione delle concentrazioni ammissibili allo scarico ed al riutilizzo delle acque, è ragionevole aspettarsi che, in futuro, aumenteranno, per i sistemi MBR, sia il numero che i campi d'applicazione.

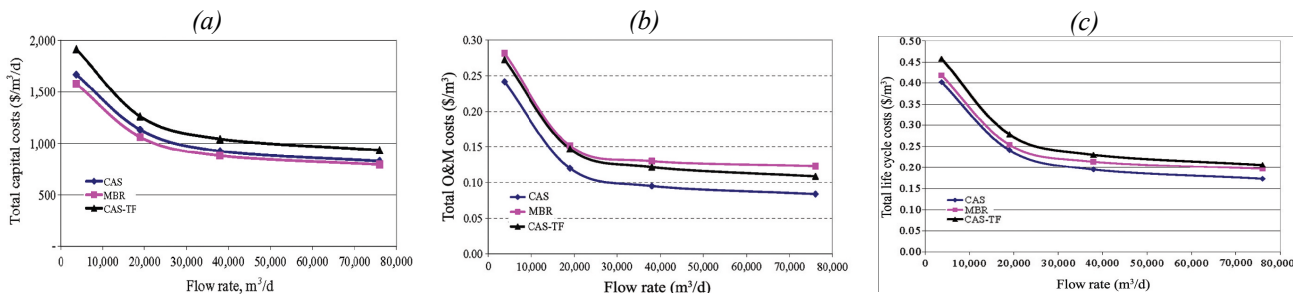


Figura 1. Costi d'investimento (a), costi di gestione (b), costi totali (c) (Côté et al., 2004)

1.2. TIPOLOGIE DI MEMBRANE

Il processo di filtrazione su membrana, come quelli di separazione, consente di operare la rimozione dal fluido di particelle solide: a fronte, quindi, di un unico flusso in ingresso, se ne hanno due in uscita, denominati, rispettivamente, permeato (quello che ha attraversato la membrana) e retentato o concentrato.

Le membrane sono principalmente classificate in funzione del peso molecolare dei composti trattenuti, indicato con l'acronimo MCWO, del materiale di cui è composta e della configurazione.

1.2.1. IL MCWO DELLE MEMBRANE

La prima classificazione delle membrane è basata sul peso molecolare dei composti trattenuti al 90%, e si misura in Dalton. Per i processi rappresentati in Figura 2, la forza motrice applicata per consentire l'attraversamento della membrana da parte del permeato è costituita dal gradiente di pressione, propriamente detto pressione idraulica trans-membranica (TMP) e definito come:

$$TMP = P_F - P_P \quad (1)$$

dove:

P_F e P_P sono le pressioni sulla superficie della membrana a contatto, rispettivamente, con l'influente e con il permeato, bar.

Nel caso di configurazione con membrana esterna, dove la forza motrice è ottenuta attraverso l'alta velocità all'interno dell'unità filtrante, la pressione P_F è data dalla seguente relazione:

$$P_F = \frac{P_{in} + P_{out}}{2} \quad (2)$$

dove:

P_{in} e P_{out} sono, rispettivamente, la pressione in ingresso e in uscita dall'unità filtrante, bar.

Per la configurazione con membrane sommerse, dove la forza motrice è ottenuta pressurizzando il reattore o creando una pressione negativa dal lato del permeato, la pressione sulla superficie della membrana a contatto con l'influente è pari al carico idrostatico medio sulla membrana:

$$P_F = \frac{\rho g h_1 + \rho g h_2}{2} \quad (3)$$

dove:

ρ è la densità dell'influente, kgm^{-3} ;

g è l'accelerazione di gravità, ms^{-2} ;

h_1 e h_2 sono le profondità di immersione, rispettivamente, superiore ed inferiore dell'unità filtrante, m.

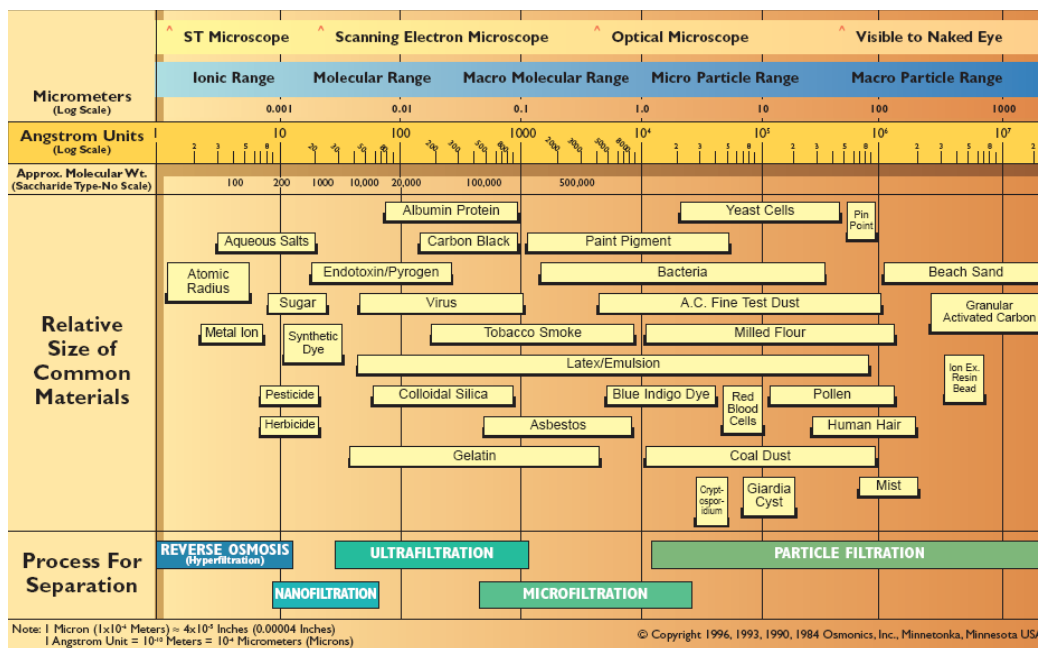


Figura 2. Spettro di filtrazione

Tra i cinque sistemi distinguibili nell'ambito dei processi a membrana e rappresentati nella Figura 2, quelli adottati per la separazione della biomassa dall'acqua sono la microfiltrazione e principalmente l'ultrafiltrazione, per i quali il TMP varia tra 0.1 - 2 e 1 - 10 bar, rispettivamente, e la dimensione nominale dei pori tra 0.1 - 1 e 0.01 - 0.1 μm , rispettivamente. È ovvio che, con il decrescere della dimensione dei pori, è possibile separare composti con pesi molecolari decrescenti; di conseguenza, il MWCO nominale diminuisce aumentando le pressioni che devono essere applicate per garantire un flusso soddisfacente, mentre il TMP aumenta, poiché si incrementa la

resistenza idraulica della membrana. Lo stesso accade quando il materiale del retentato, che non ha attraversato la membrana e che tende ad accumularsi sulla superficie della membrana, produce una serie di fenomeni, complessivamente raggruppati nel termine *fouling*, che provocano una riduzione del flusso attraverso la membrana per fissato TMP o inversamente un incremento di TMP per fissato flusso; in generale si può dire che il fouling provoca una riduzione della permeabilità, data dal rapporto tra il flusso e il TMP.

1.2.2. IL MATERIALE DELLE MEMBRANE

Il materiale di una membrana deve avere, principalmente: una buona di resistenza meccanica; un'elevata permeabilità al permeato desiderato; un elevato grado di selettività. Ovviamente, le ultime due caratteristiche sono mutuamente in contrasto, per cui una membrana ottimale presenta una struttura con i seguenti requisiti: uno spessore sottile, dimensione dei pori il più possibile costante; superficie molto porosa. Attualmente, le membrane sono costituite, principalmente, o da materiale organico-polimerico, o inorganico, quale quello ceramico, ed hanno una struttura anisotropica, con una simmetria solo sul piano ortogonale alla superficie della membrana. Nell'ambito del trattamento delle acque reflue, le membrane di materiale inorganico sono scarsamente utilizzate, in quanto hanno un elevato costo di produzione; ma per le loro caratteristiche di stabilità termica, elevata resistenza ad alti TMP e inerzia chimica sono ideali in determinati processi industriali. La scelta del materiale della membrana è fatta con l'obiettivo di ridurre il fenomeno del fouling nonché allo scopo di assicurare costi contenuti pur in presenza di portate elevate.

1.2.3. CONFIGURAZIONE DELLE MEMBRANE

Quando si parla di configurazione di una membrana, s'intende l'insieme di geometria e modo in cui è montata e orientata rispetto al flusso. Relativamente alla geometria, si distinguono, principalmente, membrane piane, a fibre cave e tubolari, come illustrato in Figura 3.

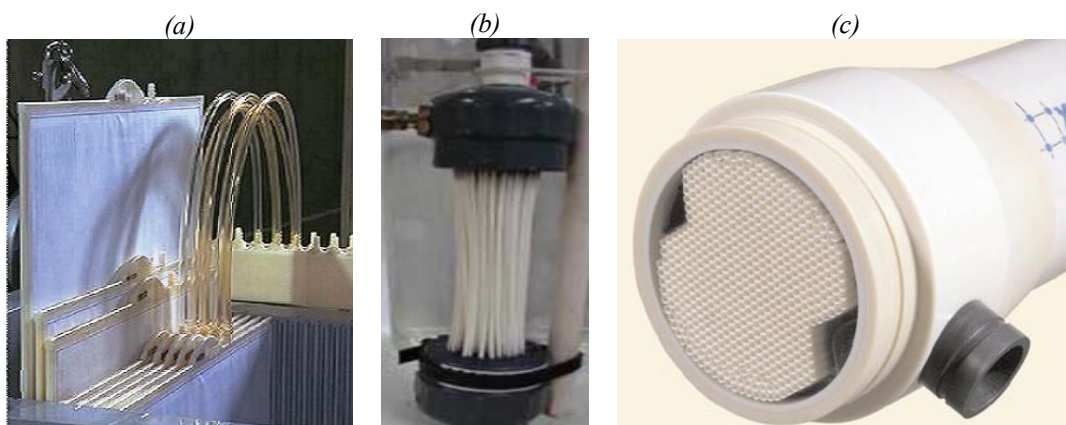


Figura 3. Membrana piana (a), a fibre cave (b), tubolare (c)

La prima, Figura 3(a), è utilizzata esclusivamente per processi di microfiltrazione ed è quella soggetta a minor sporcamento; quella a fibre cave, Figura 3(b), è auto portante ed è quella che ha la più alta superficie membranica per unità di volume a bassi costi. Queste prime due geometrie sono impiegate, generalmente, per membrane sommerse. La terza, Figura 3(c), è utilizzata, principalmente, quando si deve garantire un'elevata turbolenza e per membrane esterne. Circa l'orientamento, il flusso da filtrare si può muovere ortogonalmente alla superficie filtrante, e allora si parla di filtrazione dead-end, oppure tangenzialmente dando luogo alla filtrazione cross-flow.

Per quanto riguarda, infine, il modo in cui una membrana può essere montata, molto dipende dalle case costruttrici: quindi, in linea generale, si può fare solo la distinzione, già in precedenza descritta, tra membrana interna al bioreattore, Figura 4(a), e membrana esterna, Figura 4(b).

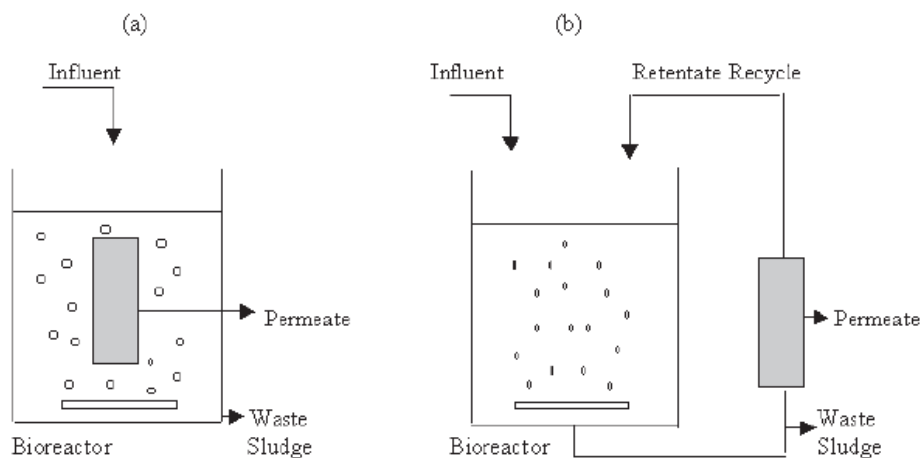


Figura 4. Membrana interna (a), esterna (b)

Idealmente, la membrana dovrebbe essere configurata in modo da avere un'elevata superficie membranica per unità di volume, un elevato grado di turbolenza sulla superficie della membrana a contatto con l'influente (per favorire la filtrazione), bassi costi energetici per unità di volume d'acqua prodotta, bassi costi per unità di superficie membranica, una discreta facilità di pulizia, la possibilità di modulazione. Ma è evidente come alcuni delle caratteristiche sono in contrasto tra loro, come ad esempio la seconda con la terza; quindi la configurazione ottimale sarà un compromesso delle suddette caratteristiche.

1.3. VANTAGGI E SVANTAGGI DEI SISTEMI MBR

La tecnologia MBR si è fortemente sviluppata negli ultimi anni, grazie, soprattutto alla riduzione dei costi, che hanno reso i suoi vantaggi di indiscutibile utilità; questi sono di diversa natura e sono descritti nel seguito.

Primo fra tutti, le piccole dimensioni in pianta rese possibili grazie alla soppressione della fase di sedimentazione nonché alle ridotte volumetrie delle unità biologiche in conseguenza delle elevate concentrazioni di microrganismi.

In secondo luogo, gli MBR consentono effluenti di elevata qualità sotto tutti gli aspetti, ed in particolar modo in termini di solidi disciolti, solidi sospesi e carica microbica. Infatti, la membrana è in grado di trattenere tutta la frazione sospesa dei solidi nonché i solidi disciolti ad alto peso molecolare che non sono rapidamente biodegradabili. Rimanendo nel reattore, la possibilità di ossidarli aumenta e considerando che nel reattore rimangono anche gran parte degli enzimi extracellulari prodotti dai microrganismi, si può affermare, in generale, che la capacità ossidante complessiva aumenta. Inoltre, la presenza di batteri, tra cui quelli patogeni, e virus nell'effluente è drasticamente ridotta, eliminando, così, la necessità di una disinfezione spinta e riducendo, quindi, i problemi di formazione di sottoprodotti della disinfezione. In generale, l'elevata qualità dell'effluente fa sì che i sistemi MBR siano ideali come pretrattamento in applicazioni industriali dove vi siano, a valle, trattamenti di nanofiltrazione od osmosi inversa.

Ulteriori vantaggi sono costituiti da: possibilità di avere in ingresso alla fase biologica un elevato carico organico; una fase di avviamento più breve rispetto ad un CAS; capacità di rimozione dei microinquinanti; elevati SRT, che, accoppiati ad un'elevata concentrazione di biomassa, permettono di trattare reflui particolarmente resistenti nonché di produrre poco fango da inviare allo smaltimento.

A fronte dei suddetti vantaggi, agli MBR, come per tutte le nuove tecnologie, competono anche taluni svantaggi ed incertezze, derivanti, in massima parte, dalla scarsa esperienza che si ha sul loro esercizio.

Il principale svantaggio, che ancora limita un estensivo sviluppo dei sistemi MBR, è rappresentato dagli alti costi d'installazione e di gestione delle membrane, soprattutto, determinati, per quanto riguarda questo ultimo, dal rilevante impiego energetico connesso alle esigenze di applicare il gradiente di pressione necessario alla filtrazione nonché di insufflare aria per il controllo del fouling.

Anche la necessità di operare un pretrattamento alle acque reflue rappresenta un problema di maggior spessore rispetto a quanto accaduto con i CAS. In particolare, è richiesta la rimozione delle sostanze abrasive o taglienti in grado di danneggiare i moduli, e dei capelli e delle fibre che potrebbero occludere le membrane e provocare quindi un rapido e drammatico decremento del flusso.

Va considerato, inoltre, la frequente necessità di prevedere una vasca di equalizzazione dei flussi, allo scopo di tagliare i picchi idraulici ed alimentare le membrane con una portata quanto più possibile prossima al valore di progetto per garantire una loro maggiore efficienza e durabilità.

Altri possibili svantaggi, legati soprattutto alla diversa struttura, concentrazione ed età che la biomassa assume nei sistemi MBR, sono: formazione di schiuma nel bioreattore; bassa efficienza di trasferimento dell'ossigeno; maggiore difficoltà nel trattamento del fango prima del suo smaltimento; accumulo di elementi inorganici nel bioreattore, che può raggiungere livelli nocivi ai microrganismi o alla struttura della membrana, soprattutto se si opera ad elevati SRT.

Infine, ultimo problema ma assolutamente non di minore importanza, è rappresentato dal fouling e dalla conseguente necessità di prevedere sistematiche interruzioni del processo e utilizzo di reagenti chimici. Il controllo del fouling può essere praticato attraverso controlavaggi con permeato, ad eccezione delle membrane piane, per le quali non è possibile eseguirlo, con una frequenza che è funzione della tipologia di membrana nonché della natura del refluo. Altri sistemi di controllo, sono specifici della configurazione delle membrane, a secondo che siano sommerse o esterne. Per quelle sommerse, è possibile operare la pulizia per scuotimento con aria a bolle grosse con flusso tangenziale alla superficie della membrana e proveniente dal basso; la necessaria velocità tangenziale è garantita dal movimento delle bolle vicino alla superficie della membrana. Per la seconda gioca un ruolo importante l'alta velocità all'interno delle unità filtranti.

Vi sono poi degli specifici svantaggi per le membrane sommerse o esterne. Per le prime è necessario provvedere più efficaci operazioni di pulizia, in quanto, nella realtà hanno una permeabilità più bassa di quella dichiarata dalle case costruttrici; inoltre, per le membrane sommerse, vi è il rischio di fouling legato all'accumulo d'oli e grassi nel bioreattore. Per le seconde, ha notevole rilevanza la temperatura del bioreattore perchè influenza la viscosità del fango e quindi il ricircolo; inoltre, per le membrane esterne, le operazioni delle pompe sono più complesse e la presenza continua d'aria nella miscela ricircolata nella membrana, impatta sul funzionamento della pompa centrifuga d'estrazione detta anche pompa di processo (Cicek, 2003; Cornel et al., 2006; Judd, 2006; Stephenson et al., 2000).

1.4. REGOLE DI PROGETTAZIONE

Il dimensionamento di un impianto MBR può essere condotto applicando gli stessi criteri concettuali adottati per gli impianti convenzionali a fanghi attivi, adattandoli, ovviamente, alle loro specifiche caratteristiche.

In particolare, il volume del reattore biologico può essere stimato a partire dalle medesime equazioni utilizzate per i CAS, tenendo conto, tuttavia, dei diversi valori dei parametri cinetici che

competono alle differenti specie microbiche che vi si sviluppano (Jiang, 2007; Judd, 2006). In termini di rapporto F/M si adottano valori certamente inferiori accertandosi, però, che siano garantiti HRT di almeno 4 ore. Il carico idraulico e il flusso raggiungibile sono i parametri chiave per progettare la superficie delle membrane; flusso che dipende dalle membrane, dai moduli, dalla pressione transmembranica, dalla composizione del refluo, e dalla propensione allo sporcamente delle membrane (Cicek, 2003; Cornel et al., 2006).

Peculiari agli MBR con membrane esterne è l'esigenza di avere elevati rapporti di ricircolo, pari a 4 – 5, per ovviare all'incremento locale di concentrazione di fango dovuto alla filtrazione. Il problema non sussiste con membrana interna al reattore poiché l'aria immessa sia per ossigenazione della biomassa che per lo scuotimento delle membrane è sufficiente a mescolare il fango e quindi ad evitare gradienti di concentrazione nel reattore.

2. LA RESPIROMETRIA

2.1. GENERALITÀ

La respirometria è la disciplina che si occupa della misura ed interpretazione della velocità di consumo biologico dell'ossigeno sotto ben definite condizioni sperimentali (Spanjers et al., 1998). I primi ad applicarla a varie matrici ambientali furono negli anni '60 Jenkins e Montgomery (Jenkins, 1960; Montgomery, 1967) che, utilizzando specifiche apparecchiature dette respirometri, applicarono differenti metodi per misurare il consumo d'ossigeno (Andreottola et al., 2002).

Per consumo d'ossigeno s'intende la quantità complessiva d'ossigeno utilizzata da un sistema biologico per espletare le funzioni cataboliche ed anaboliche in un certo tempo, mentre la velocità di consumo dell'ossigeno, nota anche come OUR, rappresenta la quantità di ossigeno utilizzata nell'unità di tempo dal sistema ed è una quantità correlata alla velocità della reazione biologica. Quindi, essendo il consumo d'ossigeno espressione dell'attività della biomassa, la respirometria riveste un importante ruolo per la misura dei parametri cinetici utili alla modellazione del processo depurativo (Andreottola et al., 2002). Infatti, è dalla pubblicazione dell'ASM1 (Henze et al., 1987), seguita successivamente dai ASM (Henze et al., 2000), che si fa un uso sempre più frequente di modelli matematici per la progettazione, gestione e controllo degli impianti di depurazione, e quindi si rende necessaria la conoscenza dei parametri stechiometrici e cinetici da inserire nelle equazioni che descrivono i processi biologici.

La respirometria rappresenta una delle tecniche più utilizzate per l'identificazione dei suddetti parametri (Gernaey et al., 2001; Kappeler et al., 1992; Plattes et al., 2007; Spanjers et al., 1995); ma ancora di più è necessario ricorrere ad un suo utilizzo quando i processi biologici avvengono in impianti differenti da quelli CAS, come quelli MBR, oppure si sviluppano in presenza di sostanze inibenti. Infatti, è stato dimostrato che le condizioni che si verificano all'interno di un bioreattore influenzano sia la struttura del fango che la diversità biologica, e di conseguenza i parametri dei processi biologici (Jiang, 2007; Wagner et al., 2000); ciò rende indispensabile il ricorso alla respirometria soprattutto se si intende sviluppare un modello matematico che simuli la fase biologica di un impianto di trattamento delle acque reflue.

Indipendentemente dalla complessità del modello, le equazioni cardini per le cinetiche biologiche sono, generalmente, quelle di Monod e di Michaelis-Menten (nel seguito riportate ed indicate come equazioni 1 e 2). Analizzandole, è evidente che per la loro utilizzazione è necessario conoscere, nel caso di microrganismi eterotrofi (H) e substrato solubile (S): la massima velocità di

crescita batterica ($\mu_{H,MAX}$); il coefficiente di crescita cellulare (Y_H); la velocità di decadimento cellulare (b_H) e la costante di semisaturazione (K_S):

$$\frac{dX_H}{dt} = \mu_{H,MAX} \frac{S}{S + K_S} X_H - b_H X_H \quad (1)$$

$$v_S = \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_H} \mu_{H,MAX} \frac{S}{S + K_S} X_H \quad (2)$$

dove:

$$\frac{dX_H}{dt} = \text{tasso di crescita dei microrganismi eterotrofi, mg}_{\text{CODbiomassa}}\text{l}^{-1}\text{d}^{-1};$$

$$\mu_{H,MAX} = \text{massima velocità di crescita batterica per microrganismo eterotrofi, d}^{-1};$$

$$S = \text{concentrazione del substrato solubile, mg}_{\text{CODsubstrato}}\text{l}^{-1};$$

$$K_S = \text{costante di semisaturazione per il substrato solubile, mg}_{\text{CODsubstrato}}\text{l}^{-1};$$

$$X_H = \text{concentrazione della biomassa eterotrofa, mg}_{\text{CODbiomassa}}\text{l}^{-1};$$

$$b_H = \text{velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi, d}^{-1};$$

$$\mu_H(S) = \mu_{H,MAX} \frac{S}{S + K_S} = \text{velocità di crescita batterica osservata per microrganismo eterotrofi e}$$

substrato solubile, d^{-1} .

$$v_S = \frac{dS}{dt} = \text{tasso di consumo del substrato solubile, mg}_{\text{CODsubstrato}}\text{l}^{-1}\text{d}^{-1};$$

$$Y_H = \text{coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi.}$$

Come si evince dall'equazione (1), l'andamento della biomassa nel tempo dipende da due contributi: uno positivo, legato alla crescita o sintesi batterica; l'altro negativo, dovuto al decadimento cellulare o metabolismo endogeno. In condizioni di substrati assenti o limitanti, il tasso di respirazione endogena prevale su quello di crescita, per cui la crescita netta della popolazione batterica risulta negativa.

Il presente approccio è quello tradizionale di decadimento endogeno (Orhon et al., 1994), utilizzato successivamente nel modello ASM3 (Henze et al., 2000). Questo modello suppone che il processo di decadimento contribuisca al consumo di ossigeno e alla produzione soltanto di materiale inerte.

Esiste, però, anche un altro approccio usato per modellare il decadimento cellulare, visibile in Figura 1 insieme a quello di decadimento endogeno, conosciuto come modello di morte-rigenerazione (Dold et al., 1980). Questo è utilizzato nell'ASM1 (Henze et al., 1987), dove si

assume che il decadimento della biomassa produca sia materia inerte che materia sospesa, carboniosa e azotata, lentamente biodegradabile. Quest'ultima, dopo essere stata idrolizzata, ritorna all'interno del processo, andando a costituire una nuova fonte di substrato per la biomassa attiva. Perciò, rimane un consumo di ossigeno dovuto alla crescita su substrato risultante dal decadimento, anche quando tutto il substrato esterno è consumato.

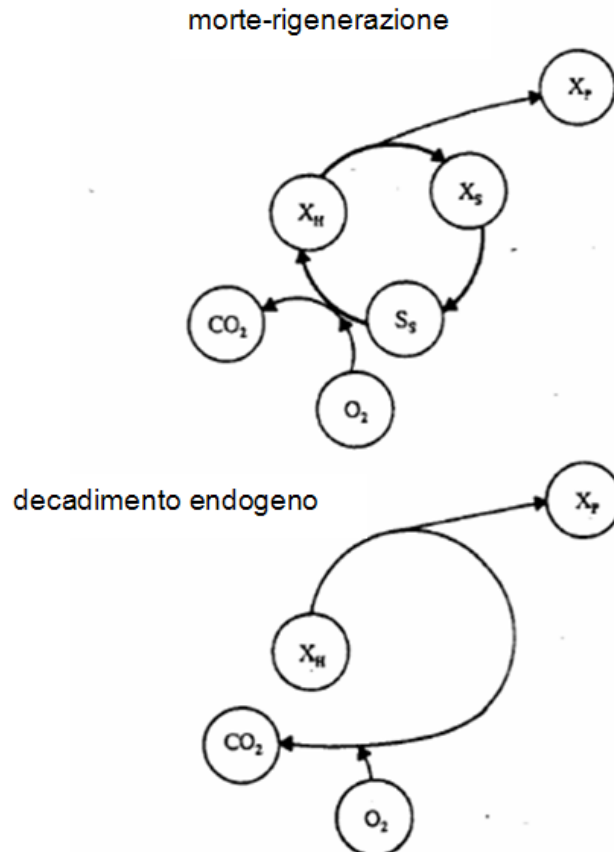


Figura 1. Rappresentazione schematica dei due modelli di decadimento cellulare (Orhon et al., 1994)

Poiché i due schemi di Figura 1 sono diversi, anche il valore del decadimento endogeno sarà diverso; cioè, ai due approcci corrispondono diversi coefficienti di decadimento endogeno e della frazione di materiale inerte (f_p) derivante dalla morte dei microrganismi. Però, a prescindere dallo schema adottato, la quantità di biomassa cellulare morta al giorno deve essere la stessa, in quanto si tratta di una proprietà intrinseca del fango, indipendentemente dal meccanismo che si utilizza per spiegarla. Quindi, considerando uguale la biomassa morta in entrambi gli schemi ed indicando con b'_H e f'_p , rispettivamente, il coefficiente di decadimento endogeno e la frazione di materiale inerte derivante dalla morte dei microrganismi relativi all'approccio "morte-rigenerazione" (ASM1) e con b_H quello riferito all'approccio "decadimento endogeno" (ASM3), la relazione che permette il passaggio da l'uno all'altro è la (3):

$$b'_H = \frac{b_H}{1 - Y_H(1 - f'_P)} \quad (3)$$

nella quale il valore suggerito dall'ASM1 per f'_P è 0.08.

2.2. DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI STECHIOMETRICI E CINETICI DELLA BIOMASSA ETEROTROFA

L'apparecchiatura utilizzata dalla respirometria per la determinazione dei parametri stechiometrici e cinetici da inserire nelle equazioni che descrivono i processi biologici, è il respirometro, la cui funzione principale è, ovviamente, quello di misurare il consumo d'ossigeno.

Secondo la classificazione proposta dall'IAWQ (confluita poi nell'IWA, (Spanjers et al., 1998), i respirometri vengono classificati secondo due criteri: la fase in cui è misurata la concentrazione dell'ossigeno, che può essere gassosa, come percentuale di saturazione, o liquida, come OD; in alternativa, in base alla loro configurazione concettuale, che può essere chiusa o aperta. Per i primi, non si ha ingresso o uscita di liquidi o gas durante l'esecuzione dei test, al contrario di quanto si può verificare per i secondi.

Ogni possibile configurazione dei respirometri proposta dall'IAWQ è contraddistinta con una sigla di tre lettere, che, nell'ordine, identificano: la fase in cui viene misurata la concentrazione di ossigeno (L = liquido, G = gas); la presenza o assenza di flusso (F = flusso, S = statico), rispettivamente, per il gas (G) e per il liquido (L) (Spanjers et al., 1998).

Un reattore respirometrico, generalmente, ha un volume compreso tra alcuni decilitri fino a 3 litri, è dotato di termostatazione a temperatura controllata ed è equipaggiato con sistema d'aerazione (circa 100 – 200 Nlh⁻¹ d'aria per litro di reattore) e miscelazione (per ridotti volumi può essere sufficiente un agitatore magnetico).

La sonda d'ossigeno collegata all'ossimetro è il componente più importante. Infatti, lo strumento utilizzato deve essere sensibile a piccole variazioni della concentrazione d'ossigeno disciolto (espressa come mgO₂l⁻¹), con precisione di almeno un decimo d'unità (il range di misura è solitamente compreso tra 0.00 e 10 mgO₂l⁻¹). Per una corretta esecuzione delle misure, è importante che il tempo di risposta della sonda sia più breve dell'intervallo di misura scelto. È molto utile che l'ossimetro sia dotato di sistema automatico d'acquisizione dati e/o connessione con PC per la memorizzazione e successiva elaborazione degli stessi (Andreottola et al., 2002).

In un respirometro di questo tipo, l'ossigeno può essere fornito mediante insufflazione d'aria con aerazione discontinua, mantenendo la concentrazione d'ossigeno disciolto tra una soglia inferiore ed una superiore, soglie comunque superiori alla concentrazione di OD limitante per il

processo biologico (indicativamente pari a $2 \text{ mgO}_2\text{l}^{-1}$). I tratti crescenti rappresentano le fasi d'aerazione, mentre i tratti decrescenti, ad aerazione spenta, rappresentano il consumo d'ossigeno ad opera della biomassa; si ottiene così un'alternanza di tratti crescenti e decrescenti, il cui andamento può essere definito a "dente di sega", come è visibile in Figura 2. Il tasso di consumo dell'ossigeno si calcola sulla base delle pendenze dei tratti decrescenti e tale valore, che rappresenta l'OUR, è associato al tempo medio del medesimo tratto. La rappresentazione dell'OUR in funzione del tempo costituisce il respirogramma, la cui interpretazione analitica permette la determinazione dei parametri stechiometrici e cinetici della biomassa.

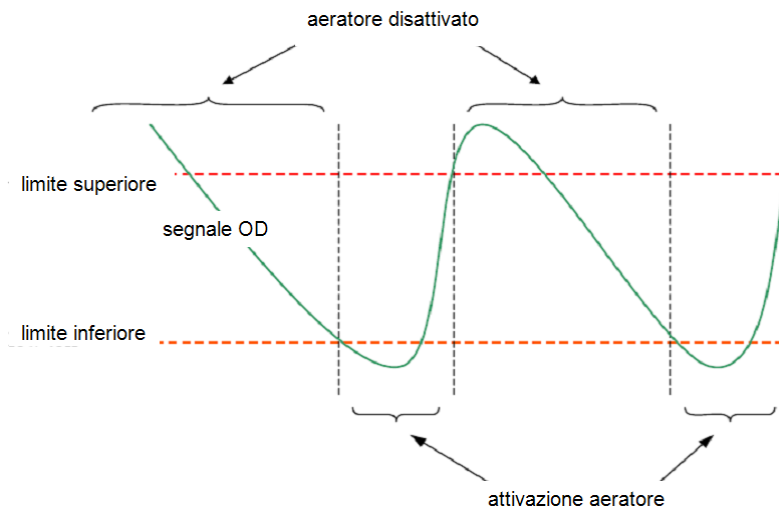


Figura 2. Tipico andamento a dente di sega dell'ossigeno disciolto mantenuto in un range di valori prefissati

Da un punto di vista analitico, i modelli dell'IWA (Henze et al., 2000) assumono che il consumo d'ossigeno da parte della biomassa eterotrofa, per le funzioni anaboliche e cataboliche, non sia dovuto all'idrolisi del substrato particolato; ciò permette di scrivere la seguente equazione:

$$-\frac{dO_2}{dt} = \frac{dS}{dt} + \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

dove:

$$-\frac{dO_2}{dt} = \text{tasso di consumo dell'ossigeno o OUR, } \text{mgO}_2\text{l}^{-1}\text{d}^{-1}.$$

Sostituendo le equazioni (1) e (2), si ottiene:

$$\frac{dDO}{dt} = \text{OUR} = \frac{1-Y_H}{Y_H} \mu_{H,\max} \frac{S}{K_S + S} X_H + b_H X_H \quad (5)$$

dove:

$$\frac{1-Y_H}{Y_H} \mu_{H,\max} \frac{S}{K_S + S} X_H = \text{è il consumo d'ossigeno durante la respirazione esogena, cioè per}$$

l'ossidazione del substrato disciolto e per la sintesi di nuovo materiale cellulare;

$b_H X_H$ = è il consumo d'ossigeno durante la respirazione endogena, cioè per garantire l'energia necessaria alle funzioni vitali della cellula.

Integrando la (1) si ottiene:

$$X_H(t) = X_{H,0} \cdot e^{(\mu_{H,\max} \frac{S}{K_S + S} - b_H)t} \quad (6)$$

dove:

$X_{H,0}$ = concentrazione della biomassa eterotrofa al generico istante 0.

Sostituendo la (6) nella (5) si ottiene:

$$OUR(t) = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_{H,\max} \frac{S}{K_S + S} + b_H \right) \cdot X_{H,0} \cdot e^{(\mu_{H,\max} \frac{S}{K_S + S} - b_H)t} \quad (7)$$

che è l'equazione che consente di interpretare i respirogrammi.

2.2.1. TIPOLOGIE DI PROVE RESPIROMETRICHE

Nell'esecuzione di un test respirometrico, un parametro fondamentale per la corretta interpretazione del respirogramma generato è il rapporto tra la concentrazione di substrato, S_0 , e quella della biomassa attiva X_0 , dove il pedice 0 indica le condizioni del test al tempo zero (Andreottola et al., 2002; Kappeler et al., 1992; Spanjers et al., 1995):

$$\frac{S_0}{X_0} = \frac{COD_{\text{substrato}}}{COD_{\text{biomassa}}} \quad (8)$$

Il rapporto è spesso indicato in letteratura con F/M. Il valore di X_0 , se non si ha una sufficiente serie storica d'analisi sulla frazione attiva, può essere ricavato da quello dei solidi sospesi volatili, tramite il coefficiente di conversione tra COD e SSV, assumibile pari a $1.42 \text{ mg}_{\text{COD}} \text{ mg}_{\text{SSV}}^{-1}$.

Il substrato dosato deve essere, da una parte, sufficiente a saturare la cinetica corrispondente e a valutare il massimo rateo di crescita, dall'altra, non eccessivamente elevato per limitare la crescita batterica durante il test.

A tal fine, in letteratura è generalmente consigliato di lavorare con un rapporto F/M non superiore a 1/20 (Spanjers et al., 1995), al fine di evidenziare tutte le componenti del refluo in esame; solo negli esperimenti di crescita diretta, il rapporto F/M deve essere maggiore di 4 (Kappeler et al., 1992).

I bassi rapporti F/M simulano con buona approssimazione le condizioni di basso carico che si instaurano negli impianti di trattamento a fanghi attivi, soprattutto in quelli di tipo MBR, permettendo così una reale rappresentatività dei parametri stimati per via respirometrica. Il substrato deve essere, infine, iniettato nel reattore in modo batch, cioè in un unico dosaggio, e alla fine di un tratto di aerazione (Andreottola et al., 2002). È opportuno, inoltre, che contestualmente al

substrato carbonioso si iniettino anche i nutrienti necessari alla crescita, cioè azoto e fosforo, in un quantitativo tale da rispettare il rapporto C:N:P di 100:5:1 (Spanjers et al., 1995) così da evitare fenomeni di limitazione della crescita. Se poi si intende valutare l'attività dei soli batteri eterotrofi presenti nel fango attivo, deve essere inibita l'attività dei batteri autotrofi, attraverso l'iniezione, ad inizio prova, di ATU, in un quantitativo tale da ottenere una concentrazione nel reattore respirometrico di 10-20 mg^l⁻¹.

Qualunque sia il tipo di test respirometrico che si intende realizzare, il fango da analizzare, prelevato direttamente dal reattore biologico dell'impianto di depurazione, deve essere mantenuto in condizioni aerate, così da eliminare il COD biodegradabile ancora presente nel refluo o immagazzinato dai microrganismi. Infatti, poiché l'interpretazione dei respirogrammi richiede di isolare il contributo della respirazione endogena da quello totale, è opportuno che all'inizio della prova il fango si trovi in fase endogena. La durata di tale fase di preaerazione può variare da alcune ore fino anche ad un giorno, in funzione del tipo d'impianto e del suo fattore di carico.

Nel caso in cui non fosse possibile prelevare fango dall'impianto quotidianamente, è possibile conservarlo in frigo alla temperatura di 4 °C per un massimo di due settimane (Kong et al., 1996) ed ovviamente opportunamente preaerato prima dell'utilizzo per riattivare il fango e portarlo a condizioni endogene.

La concentrazione di SST del fango attivo durante i test respirometrici deve essere indicativamente pari a 2-3 gSST^l⁻¹; solo per le prove di crescita diretta è opportuno che tale concentrazione venga raggiunta solo a completamento della prova stessa, per cui la concentrazione iniziale deve essere pari, circa, a 1 gSST^l⁻¹. Qualora il fango attivo provenga da impianti con elevata concentrazione di solidi sospesi, come nel caso degli MBR, è opportuno diluirlo con acqua distillata, o, meglio ancora, con l'effluente dello stesso impianto, così da evitare l'istaurarsi nei batteri di fenomeni di natura osmotica e quindi di shock salini.

2.2.2. STIMA DELLA MASSIMA VELOCITÀ DI CRESCITA BATTERICA PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

Per stimare $\mu_{H,\max}$ è necessario condurre prove di crescita diretta, cioè con substrato non limitante; in queste condizioni l'equazione (6) si semplifica a:

$$\text{OUR}(t) = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_{H,\max} + b_H \right) \cdot X_{H,0} \cdot e^{(\mu_{H,\max} - b_H)t} \quad (9)$$

Da un punto di vista grafico, poi, si deve costruire la fase di crescita, eliminando dal respirogramma tutti i punti prima dell'iniezione e quelli dopo la caduta del profilo dell'OUR verso il livello di respirazione endogena.

Dall'equazione (8) si desume che, nota l'equazione esponenziale che interpola il grafico dell'OUR in fase di crescita in condizioni di substrato non limitante, è possibile determinare il valore di $\mu_{H,MAX}$ sommando al valore dell'esponente quello della velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi.

C'è da sottolineare che, come visibile in Figura 3, prima che i microrganismi raggiungano la fase di crescita effettiva, cioè quella interpolabile con un andamento esponenziale, è presente una fase di Lag (Orhon et al., 1994), ad andamento lineare, dove i microrganismi si riadattano alle nuove condizioni ambientali a cui sono sottoposti. In altre parole, sarà necessario un periodo di acclimatazione prima che si osservi un incremento del numero di microrganismi presenti nel sistema (Sirini, 2002).

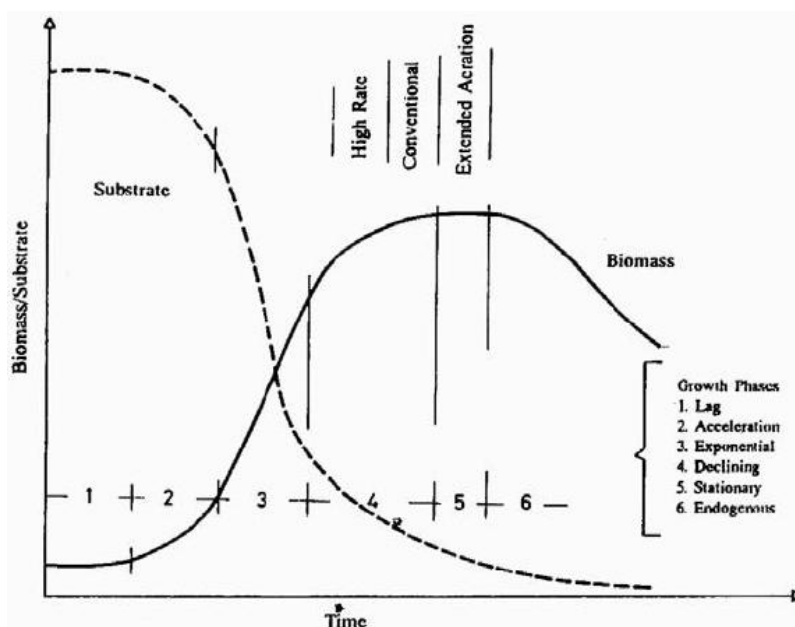


Figura 3. Tipica curva di crescita di una cultura batterica (Orhon et al., 1994)

2.2.3. STIMA DELLA VELOCITÀ DI DECADIMENTO CELLULARE PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

La stima di b_H è effettuata mantenendo la biomassa per diversi giorni nel respirometro senza alcuna aggiunta di substrato, secondo il metodo denominato “single batch”; in queste condizioni, l'unica fonte di carbonio atta a garantire l'energia necessaria alle funzioni vitali della cellula è fornita dalla lisi cellulare (Andreottola et al., 2002).

Da un punto di vista analitico, l'equazione (7) in condizioni di assenza di substrato si semplifica nella (10): quindi, interpolando i punti di OUR del respirogramma con una relazione esponenziale, l'esponente sarà esattamente la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi:

$$OUR_{end}(t) = -b_H X_{H,0} e^{-b_H t} \quad (10)$$

2.2.4. STIMA DEL COEFFICIENTE DI CRESCITA CELLULARE PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

Il coefficiente Y_H , come riportato nell'equazione (11), rappresenta la percentuale di substrato degradato che è trasformato dall'attività di sintesi dei microrganismi eterotrofi in nuova biomassa:

$$Y_H = \frac{\text{biomassa}_{\text{prodotta}}}{\text{substrato}_{\text{consumato}}} \quad (11)$$

La prova per stimare il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi, consiste nell'aggiungere impulsivamente una quantità nota del refluo, in termini di COD, al fango attivo in esame e di misurare il tasso di consumo dell'ossigeno dovuto alla degradazione del substrato, cioè OUR_{ex} . L'equazione (12) è, poi, utilizzata per determinare Y_H :

$$Y_H = \frac{COD_{\text{degradato}} - \int OUR_{ex}(t)dt}{COD_{\text{degradato}}} \quad (12)$$

Si evince, quindi, che è necessario conoscere le frazioni inerte e solubile presenti nel campione aggiunto per determinare $COD_{\text{degradato}}$, cosa non sempre immediata. In alternativa, è possibile utilizzare, al posto del refluo, un substrato completamente biodegradabile, quale acetato di sodio, in modo da conoscere precisamente il $COD_{\text{degradato}}$.

In tal caso, però, bisogna sottolineare che c'è il rischio che il coefficiente di resa eterotrofa ottenuto con acetato sia notevolmente diverso da quello che si sarebbe ottenuto direttamente dal refluo; in secondo luogo, è possibile che, a causa delle condizioni di tipo batch realizzate nel reattore, l'acetato venga immagazzinato nelle cellule, con la conseguenza che la richiesta di ossigeno sia dovuta solo al trasporto del substrato e all'incorporazione di materiale di accumulo all'interno della cellula e non alla completa conversione in nuovo materiale cellulare (Vanrolleghem et al., 1999).

Il termine $\int OUR_{ex}(t)dt$ rappresenta il consumo totale d'ossigeno, ed è dato dall'area sottesa al respirogramma esogeno; esso si può calcolare mediante integrazione della curva di OUR con il metodo dei trapezi. Quindi discretizzando l'equazione (12) si ha:

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_2}{COD_{\text{degradato}}} \quad (13)$$

2.2.5. INFLUENZA DELLA TEMPERATURA

Per una corretta interpretazione delle prove, la temperatura deve essere monitorata e tenuta costante durante i test respirometrici. L'effetto della temperatura su un generico parametro cinetico k può essere espressa dalla relazione di van't Hoff – Arrhenius:

$$k_T = k_{20^\circ} \theta^{(T-20)} \quad (14)$$

dove:

k_T = coefficiente cinetico alla temperatura T , °C;

k_{20° = coefficiente cinetico a 20°C,

θ = coefficiente di Arrhenius;

T = temperatura, °C.

Tale equazione può essere utilizzata in maniera inversa per determinare il valore del parametro alla temperatura standard di 20°C; i valori di θ per i microrganismi eterotrofi variano tra 1.02 e 1.08 (Metcalf & Eddy Inc., 2003).

2.3. FENOMENI DI INIBIZIONE

L'inibizione parziale o totale dell'attività batterica ad opera di sostanze presenti nel refluo in ingresso ad un impianto di depurazione può rallentare, se non addirittura bloccare, le cinetiche di rimozione dei substrati e quindi influenzare in senso negativo i rendimenti del processo. Conoscerne, quindi, la concentrazione d'inibente che si può ammettere in ingresso alla fase biologica di un impianto di trattamento delle acque reflue, in particolar modo se di origine industriale, può consentire un appropriato dimensionamento delle fasi preliminari e primarie evitando, così, di alterare l'attività biologica.

In generale, l'aggiunta di un substrato tossico ad un fango attivo causa l'inibizione delle cellule batteriche e quindi il blocco, o almeno il rallentamento, delle funzioni vitali, con una diminuzione dell'attività enzimatica e soprattutto del livello di respirazione che consente, quindi, l'utilizzo della respirometria per valutare l'entità dell'inibizione sulla biomassa.

In alcuni casi, la popolazione batterica può gradualmente acclimatarsi in modo spontaneo al livello di concentrazione della sostanza tossica applicata al sistema: questa acclimatazione si può sviluppare o a seguito dell'attività stessa dei microrganismi, rivolta alla degradazione dei composti tossici se presenti in modesta quantità, oppure in seguito alla crescita selettiva all'interno della popolazione batterica di specie meno sensibili a tali composti tossici. Risulta, infatti, che una biomassa batterica già acclimatata ad un determinato tipo di refluo presenterà sicuramente una

minore sensibilità alle somministrazioni di quest'ultimo rispetto ad una biomassa che non ha mai ricevuto un refluo della stessa tipologia (Andreottola et al., 2002).

Se questo è noto per un fango CAS, altrettanto non si può affermare con assoluta certezza per un fango MBR. Infatti, è comprovata (Judd, 2006) l'esistenza di differenze microbiologiche tra i due fanghi dovute principalmente, come detto nel precedente capitolo 1, all'assenza, nel secondo caso, di un selettore naturale come quello costituito dalle unità di sedimentazione; la presenza di una membrana, che è capace di trattenere tutti i microrganismi all'interno del reattore, fa sì che la selezione non sia dovuta a motivi fisici di sedimentabilità, ma esclusivamente biologici di adattamento alle condizioni di operatività del reattore. Non si può, quindi, escludere a priori la possibilità che il fango MBR possa avere una maggiore o minore resistenza ad inibitori rispetto ad un fango CAS.

Inoltre, la respirometria può essere utile a chiarire gli aspetti poco noti della variazione di concentrazione di SMP in presenza di inibenti. Ciò può essere utile a comprendere come potrebbe evolvere il fouling delle membrane d'impianti di depurazioni e di reflui contenenti inibenti, poiché è comprovato che gli SMP hanno un ruolo nello sporcamento dei moduli filtranti (Drews et al., 2007; Le-Clech et al., 2006).

Da un punto di vista pratico, le sostanze inibitrici possono essere suddivise in tre gruppi: sostanze organiche limitatamente biodegradabili che risultano tossiche solo ad alte concentrazioni (es. fenoli e aldeidi); sostanze inorganiche che costituiscono fattori nutrizionali a basse concentrazioni ma che sono tossiche ad alte (es. oligoelementi quali Fe, Na, Cu, ecc.); antibiotici e sostanze inorganiche in nessun caso biodegradabili, che svolgono sempre un'azione inibitrice più o meno marcata anche a basse concentrazioni (Vismara, 1998).

2.3.1. TEST DI INIBIZIONE

Per determinare il potenziale inibitorio sull'attività batterica di una determinata sostanza si possono eseguire test respirometrici volti alla determinazione contestuale sia della massima velocità di respirazione esogena che del consumo totale d'ossigeno; tutto ciò in funzione delle quantità aggiunte di substrato e della dose di sostanza da sperimentare. Ciò permette di valutare due tipi d'inibizione: una istantanea, immediatamente successiva all'iniezione della sostanza da testare; l'altra più lunga e completa, perchè segue l'evoluzione della prova fino al consumo del substrato; i due valori permettono di capire il fenomeno d'inibizione nella sua interezza, nonché la sua rapidità d'azione. Il fattore d'inibizione, relativo all'i-esimo dosaggio della sostanza inibente, nei due casi sarà uguale rispettivamente a:

$$f_{\text{inibizione},i} = \left(\frac{\text{OUR}_{\text{test},i} - \text{OUR}_{\text{chimico},i}}{\text{OUR}_{\text{controllo}}} \right) \quad (15)$$

$$f_{\text{inibizione},i} = \left(\frac{\Delta\text{O}_{2\text{test},i} - \Delta\text{O}_{2\text{chimico},i}}{\Delta\text{O}_{2\text{controllo}}} \right) \quad (16)$$

dove:

$\text{OUR}_{\text{test},i}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{test},i}$ =rispettivamente, il valore massimo della velocità di respirazione esogena e consumo totale d'ossigeno, misurati relativamente alla somministrazione dell'i-esimo dosaggio della sostanza inibente e di un quantitativo noto di substrato carbonioso di riferimento, $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}\text{d}^{-1}$ e $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}$;

$\text{OUR}_{\text{chimico},i}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{chimico},i}$ =rispettivamente, il valore massimo della velocità di respirazione esogena e consumo totale d'ossigeno, misurati relativamente alla somministrazione dell'i-esimo dosaggio della sostanza inibente, $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}\text{d}^{-1}$ e $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}$;

$\text{OUR}_{\text{controllo}}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{controllo}}$ =rispettivamente, il valore massimo della velocità di respirazione esogena e consumo totale d'ossigeno, misurati relativamente alla somministrazione di un quantitativo noto di substrato carbonioso di riferimento, $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}\text{d}^{-1}$ e $\text{mgO}_2\text{l}^{-1}$.

È opportuno sottolineare che $\text{OUR}_{\text{chimico},i}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{chimico},i}$ servono a valutare la richiesta chimica di ossigeno dovuta all'ossidazione di eventuali composti ridotti connessi alla sostanza inibente; questo evita di sovrastimare il fattore d'inibizione, soprattutto se in presenza di una forte ossidazione chimica. Inoltre, la determinazione dei valori di $\text{OUR}_{\text{test},i}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{test},i}$ e di $\text{OUR}_{\text{chimico},i}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{chimico},i}$ viene fatta in due prove distinte, e in ciascuna si valuta anche $\text{OUR}_{\text{controllo}}$ e $\Delta\text{O}_{2\text{controllo}}$.

Infine è importante evidenziare che ogni volta che si esegue un test con una diversa concentrazione di sostanza inibente si deve sostituire il fango attivo, così da avere prove indipendenti dai precedenti dosaggi (Andreottola et al., 2002).

Diagrammando la concentrazione del campione inibente rispetto al fattore d'inibizione, si possono verificare tre diversi comportamenti, indicati in Figura 4:

- assenza di effetti tossici (curva a): all'aumentare della concentrazione del campione testato il valore di OUR non cambia e quindi la curva che esprime il rapporto R risulta orizzontale; non si nota quindi una rilevante variazione nella velocità di respirazione ed il campione viene classificato come non causante tossicità acuta;
- presenza di effetti tossici (curva b e c): il grado di tossicità aumenta all'aumentare della concentrazione del campione. Si può verificare il caso b, in cui l'attività diminuisce con

concavità verso il basso, e quello c, con curva con concavità verso l'alto. Il caso c è il caso peggiore, in quanto rappresenta una situazione con tossicità significativa già per basse concentrazioni del campione (Andreottola et al., 2002).

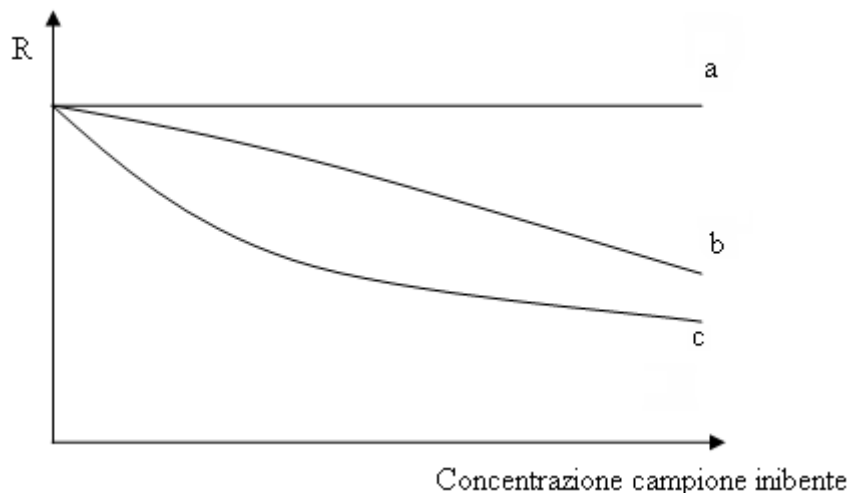


Figura 4. Comportamenti di una sostanza inorganica potenzialmente inibente

A partire dai fattori d'inibizione, si può determinare il grado d'inibizione sull'attività batterica di una determinata sostanza come visibile, rispettivamente, nelle equazioni (17) e (18):

$$I_{\text{inibizione},i} = \left(1 - \frac{\Delta O_{2\text{test},i} - \Delta O_{2\text{chimico},i}}{\Delta O_{2\text{controllo}}} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

$$I_{\text{inibizione},i} = \left(1 - \frac{OUR_{\text{test},i} - OUR_{\text{chimico},i}}{OUR_{\text{controllo}}} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

Costruendo poi la curva concentrazione del composto inibente su inibizione, è possibile determinare il valore EC_{50} che rappresenta la concentrazione alla quale corrisponde un grado d'inibizione del 50% rispetto a quello osservabile in condizioni non inibite; si divide poi EC_{50} per la concentrazione di SSV del fango attivo per ottenere $EC_{50,\text{specifico}}$.

3. MODELLAZIONE

3.1. GENERALITÀ

Un modello matematico è una rappresentazione esemplificativa e fedele di un fenomeno reale, con il quale, mediante relazioni matematiche, vengono schematizzate le caratteristiche essenziali del fenomeno che interessa studiare. Mediante il linguaggio e gli strumenti della matematica, si stabilisce una relazione tra le variabili d'ingresso e le variabili d'uscita di un sistema. Sulla base di dati iniziali forniti dall'utente, il modello descrive la probabile evoluzione di un fenomeno e restituisce dei dati finali.

A seconda della finalità, i modelli realizzati per i processi biologici che avvengono negli impianti a fanghi attivi sono di progetto e di verifica.

I primi, sono modelli che permettono di determinare i dati di progetto per la realizzazione di un impianto di trattamento biologico dei reflui. Per la loro applicazione è necessario conoscere le caratteristiche dell'influente ed imporre la concentrazione degli inquinanti nell'effluente.

Un modello di verifica ha, invece, il compito di verificare la funzionalità di un impianto. In fase di progettazione può servire a verificare i risultati del modello di progetto; può, inoltre, essere utilizzato per determinare i valori di portata o concentrazioni di inquinanti che mettono in crisi la funzionalità dell'impianto; durante il funzionamento dell'impianto, permette di determinare i valori dei parametri di gestione, quali rapporto di ricircolo e portata di fango, che ottimizzano il funzionamento dell'impianto stesso.

Lo sviluppo di modelli matematici per gli impianti a fanghi attivi è stato stimolato principalmente dai ricercatori dell'IWA, che hanno proposto nel 1987 un primo modello biochimico di verifica, l'ASM1 (Henze et al., 1987), e nel 2000 l'ultima versione modificata ed aggiornata, l'ASM3 (Henze et al., 2000) sulla scorta dei problemi evidenziatisi in anni di applicazione della prima versione.

I modelli matematici Activated Sludge Models sono stati concepiti per la descrizione dei processi biologici che avvengono negli impianti convenzionali a fanghi attivi, ma, più che modelli veri e propri, sono piattaforme comuni per lo sviluppo di modelli matematici dedicati alla descrizione di precisi processi biologici.

Le modalità operative dell'impianto e le caratteristiche del liquame possono influenzare la scelta dei parametri e dei processi fondamentali che si presentano nei reattori. I modelli ASM permettono

di implementare opportuni modelli in cui aggiungere i parametri e i processi ritenuti importanti, ed eliminare, invece, quelli ritenuti di poco peso per lo svolgimento del processo biologico.

È la notazione matriciale dei modelli ASM a permettere di modificare con relativa semplicità il modello base.

Nel seguente lavoro si presenta il modello di verifica per gli impianti MBR redatto secondo la predetta notazione matriciale introdotta negli ASM e sviluppato sulla scorta dei seguenti modelli già presenti in letteratura.

3.2. GLI ACTIVATED SLUDGE MODELS

Secondo le indicazioni fornite dal task group formatasi per la redazione dei modelli ASM, il primo passo per lo sviluppo di un modello matematico è l'individuazione dei processi più significativi che avvengono all'interno del sistema. Tali processi agiscono su uno o più componenti del sistema stesso; il secondo passo è, quindi, quello di individuare tutte le componenti coinvolte nei processi di rilevanza significativa per il modello e per ciò che interessa studiare.

Individuati processi e componenti, è possibile costruire la matrice. Nella prima colonna vengono riportati tutti i processi ritenuti rilevanti nel sistema, nell'ultima vengono, invece, riportate le cinetiche dei processi stessi; nella prima riga si riportano le componenti.

L'espressione delle cinetiche asseconda la tipologia Michaelis Menten, ma introduce l'uso di 'switching functions', che permettono di introdurre il possibile effetto limitante dovuto sia all'eccesso, cioè all'inibizione attraverso il termine $\frac{K_s}{K_s + S}$, che alla carenza delle sostanze coinvolte nei singoli processi, attraverso il termine $\frac{S}{K_s + S}$.

La matrice vera e propria che viene a formarsi secondo questa costruzione è una matrice $m \times n$ dove m è il numero di processi e n il numero di componenti; il generico elemento j_i della matrice rappresenta l'elemento relativo al j -esimo processo e alla i -esima componente e costituisce il coefficiente stechiometrico che esplicita i rapporti di massa fra le componenti coinvolte nel j -esimo processo. Lungo la generica riga j , quindi, si può leggere quali saranno le componenti che entrano in gioco nel processo e in che rapporto sono le une con le altre.

Una volta costruita la matrice, per ogni componente è possibile definire la variazione complessiva che essa subisce nel sistema: muovendosi lungo la generica colonna i si può leggere a quali processi è soggetta la componente, secondo che coefficienti stechiometrici e , leggendo la colonna delle cinetiche, con che velocità tali processi coinvolgono la componente stessa.

Di seguito un semplice esempio.

Si consideri il caso di biomassa eterotrofa che cresce in ambiente aerobico, utilizzando un substrato solubile come fonte di carbonio ed energia.

In tali condizioni, i principali processi che concorrono alla variazione di concentrazione di biomassa sono la crescita cellulare della biomassa ed il suo decadimento. Altri processi, come il consumo di ossigeno e di substrato, pur avvenendo, non vengono presi direttamente in considerazione poiché già implicitamente presenti, mediante opportuni coefficienti stechiometrici, nei due processi principali analizzati. Le componenti che vengono coinvolte nei processi e che si intendono analizzare sono: concentrazione di biomassa eterotrofa ($X_{B,H}$); concentrazione di substrato organico solubile (S_S); concentrazione di ossigeno disciolto (S_O). In conformità con la nomenclatura indicata dall'IAWPRC, si è indicato con X i costituenti insolubili e con S quelli solubili; i pedici specificano le singole componenti: B per biomassa; H per eterotrofa; S per substrato; O per ossigeno. Le cinetiche dei processi sono espresse secondo la relazione Monod-Herbert ed il generico elemento j_i contiene il coefficiente stechiometrico che indica quanta massa dell' i -esima componente si consuma o si produce mediante il j -esimo processo, come è visibile in Tabella I.

Tabella I. Notazione matriciale del modello del processo preso ad esempio

componenti (i)		→			
processi (j)		↓			
		$X_{B,H}$	S_S	S_O	cinetiche
crescita		+1	$-\frac{1}{Y}$	$-\frac{1-Y}{Y}$	$\frac{\mu \cdot S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H}$
decadimento		-1		-1	$b \cdot X_{B,H}$
coefficienti stechiometrici		unità di misura			parametri cinetici
Y =	rendimento di crescita batterica	$M(COD)/V$	$M(COD)/V$	$M(-COD)/V$	$\mu =$ massimo tasso di crescita specifica
					$K_S =$ coefficiente di semisaturazione del substrato
					$b =$ tasso specifico di decadimento

La crescita della biomassa produce microrganismi eterotrofi secondo un coefficiente stechiometrico pari a 1 (con segno positivo), mentre consuma $1/Y$ substrato e $(1-Y)/Y$ ossigeno disciolto (e, quindi, ai relativi coefficienti compete il segno negativo); il decadimento produce un consumo di biomassa e ossigeno disciolto secondo il coefficiente stechiometrico 1.

La concentrazione del singolo componente che si legge lungo una colonna è influenzata dai processi che intervengono, mediante i coefficienti stechiometrici, sulla componente stessa: la concentrazione di biomassa aumenta per effetto della crescita e si riduce per decadimento, il substrato viene consumato per la crescita batterica, l'ossigeno disciolto viene consumato per

l'ossidazione della sostanza organica e per il decadimento cellulare. La notazione matriciale permette di determinare rapidamente il termine di reazione che compare nella classica formula di bilancio di massa visibile nella (1):

$$\text{ingresso} - \text{uscita} + \text{reazione} = \text{accumulo} \quad (1)$$

Il termine reazione per ogni componente è la somma algebrica dei prodotti dei coefficienti stechiometrici relativi al processo per le cinetiche del processo stesso. Nel caso in esame il termine di reazione relativo alla biomassa eterotrofa è dato dalla (2):

$$r_{X_{B,H}} = +1 \cdot \frac{\mu \cdot S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H} - 1 \cdot b \cdot X_{B,H} \quad (2)$$

Quello relativo alla sostanza organica dalla (3):

$$r_{S_S} = -\left(\frac{1}{Y}\right) \cdot \frac{\mu \cdot S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H} \quad (3)$$

Quello relativo all'ossigeno disciolto dalla (4):

$$r_{S_o} = -\left(\frac{1-Y}{Y}\right) \cdot \frac{\mu \cdot S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H} - 1 \cdot b \cdot X_{B,H} \quad (4)$$

3.2.1. ACTIVATED SLUDGE MODEL N°1

È il primo dei modelli matematici di simulazione dei processi biologici che avvengono in un impianto convenzionale a fanghi attivi redatto dal task group dell'IWA nel 1987.

I processi biologici presi in considerazione nel modello possono essere raggruppati in 4 famiglie: crescita della biomassa, decadimento della biomassa, trasformazione di azoto organico in ammoniacale, idrolisi delle sostanze organiche sospese.

Nel dettaglio, la biomassa considerata è sia quella eterotrofa sia quella autotrofa; la crescita di tale biomassa avviene sia in ambiente aerobico nitrificante sia in ambiente anossico denitrificante; l'attività metabolica dei microrganismi avviene a spese della sostanza organica disciolta, dell'ammoniaca, dei nitrati e dell'ossigeno.

Il fenomeno di decadimento di tutta la biomassa, eterotrofa ed autotrofa, segue il concetto di decadimento-rigenerazione (Dold et al., 1980), secondo il quale la biomassa, morendo, produce sostanza sospesa carboniosa e azotata; questi componenti, mediante i processi di idrolisi, vengono dissociati in sostanze disciolte, che, potendo essere utilizzate dalla biomassa attiva, rientrano nel ciclo biologico.

I componenti presi in considerazione nel modello sono riportati in Allegato (Tabella A.I) e sono:

S_I , sostanza solubile inerte, la cui concentrazione non si modifica durante i processi biologici poiché tale sostanza non è interessata da nessun fenomeno;

S_S , sostanza solubile rapidamente biodegradabile, che viene utilizzata dalla biomassa eterotrofa per la crescita, ed è rappresentata dalla somma del substrato influente e di quello che si forma per idrolisi del substrato lentamente biodegradabile;

X_I , sostanza organica sospesa inerte, che, non essendo interessata da alcun processo biologico, non subisce la modifica della propria concentrazione;

X_S , sostanza organica sospesa lentamente biodegradabile, che è la frazione organica che deve essere sottoposta ad idrolisi prima di poter essere utilizzata dalla biomassa eterotrofa, ed è somma della frazione influente e di quella prodotta per decadimento della biomassa;

$X_{B,H}$, biomassa eterotrofa responsabile del consumo di S_S , la cui concentrazione si riduce per decadimento e che in ambiente aerobico utilizza come accettori di elettroni l'ossigeno disciolto, mentre in ambiente anossico utilizza come accettore di elettroni i nitrati, operando quindi il processo di denitrificazione;

$X_{B,A}$, biomassa autotrofa, che, in ambiente aerobico, è responsabile dei processi di nitrificazione operando sull'ammoniaca e trasformandola direttamente in nitrati senza passare per i nitriti (ipotesi semplificativa);

X_P , frazione particolata inerte, che si produce per decadimento della biomassa e non subisce ulteriori processi che ne riducano la concentrazione;

S_O , ossigeno disciolto necessario per l'attività microbica in ambiente aerobico;

S_{NO} , nitrati prodotti dalla biomassa autotrofa a spese dell'ammoniaca, che fungono da accettori di elettroni per il metabolismo della biomassa eterotrofa facoltativa;

S_{NH} , azoto ammoniacale, somma di quello influente e di quello prodotto dall'ammonificazione dell'azoto organico prodotto per decadimento;

S_{ND} , azoto organico biodegradabile disciolto, prodotto per idrolisi dell'azoto organico biodegradabile sospeso (X_{ND});

X_{ND} , azoto organico biodegradabile sospeso, prodotto per decadimento della biomassa attiva;

S_{ALK} , alcalinità totale, che non rappresenta una vera e propria componente entrante in gioco direttamente nei processi, ma, consente di stimare e prevedere, attraverso le sue variazioni, il corretto svolgimento del trattamento biologico.

Tutti i processi descritti coinvolgono le componenti secondo opportuni coefficienti stechiometrici, riportati nella Tabella II, e con cinetiche che rispettano la formulazione di Michaelis Menten, i cui coefficienti sono descritti nella Tabella III.

La biomassa eterotrofa ($X_{B,H}$) cresce, in ambiente aerobico, a spese della sostanza organica disciolta biodegradabile (S_S) utilizzando come accettore di elettroni l'ossigeno disciolto (S_O) in vasca. In tale comparto, la biomassa eterotrofa è anche responsabile del processo di idrolisi che rende disponibile per la crescita la sostanza organica a lenta biodegradabilità (X_S) e l'azoto organico sospeso (X_{ND}), trasformandolo in azoto organico disciolto (S_{ND}) che, a sua volta, viene trasformato in ammoniaca (S_{NH}) mediante ammonificazione. La concentrazione di microrganismi eterotrofi si riduce per decadimento; i prodotti di tale processo sono sostanze sospese, in piccola frazione inerte (X_P), ma, in accordo con il principio di morte-rigenerazione, per la maggior parte a lenta biodegradabilità (X_S) e quindi idrolizzabili.

In ambiente aerobico operano anche i microrganismi autotrofi ($X_{B,A}$) che crescono a spese dell'azoto ammoniacale, trasformandolo prima in nitriti poi in nitrati (S_{NO}); per semplicità modellistica però, l'ASM1 fa l'ipotesi che la trasformazione dall'ammoniaca in nitrati avvenga saltando il passaggio intermedio. Anche la biomassa autotrofa subisce il fenomeno di decadimento e, come quella eterotrofa, produce sostanze particolate, per lo più disponibili previa idrolisi.

In ambiente anossico, opera solo la biomassa eterotrofa facoltativa, che, utilizzando i nitrati prodotti dai batteri autotrofi come accettori finali di elettroni, cresce a spese della sostanza organica a rapida biodegradabilità; in tal modo, si ha la trasformazione dei nitrati in azoto gassoso.

Anche se con maggiore lentezza, anche in ambiente anossico si ha il processo di idrolisi della sostanza carboniosa e azotata. Lo sviluppo dei processi metabolici considerati nel modello è graficamente rappresentato nella Figura 1.

Tabella II. Coefficienti stechiometrici

simbolo	Significato
Y_A	rendimento per biomassa autotrofa
Y_H	rendimento per biomassa eterotrofa
f_P	frazione di biomassa decaduta non biodegradabile
i_{XB}	massa di azoto per unità di COD della biomassa
i_{XP}	massa di azoto per unità di COD del prodotto della biomassa
4,57	domanda di ossigeno teorica per la trasformazione dell'ammoniaca in nitrati
2,86	quantità di ossigeno equivalente necessario alla conversione dei nitrati in azoto gassoso

Tabella III. Costanti cinetiche

simbolo	Significato
μ_H	tasso di crescita specifico massimo per la biomassa eterotrofa
K_S	coefficiente di semisaturazione per biomassa eterotrofa
$K_{O,H}$	coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno per biomassa eterotrofa
K_{NO}	coefficiente di semisaturazione dei nitrati per denitrificazione della biomassa eterotrofa
b_H	coefficiente di decadimento per biomassa eterotrofa
η_g	fattore di correzione di μ_H sotto condizioni atossiche
η_h	fattore di correzione per l'idrolisi sotto condizioni atossiche
k_h	tasso di idrolisi specifico massimo
K_X	Coefficiente di semisaturazione per l'idrolisi del substrato lentamente biodegradabile

μ_A	tasso di crescita specifico massimo per la biomassa autotrofa
K_{NH}	coefficiente di semisaturazione dell'ammoniaca per biomassa autotrofa
$K_{O,A}$	coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno per biomassa autotrofa
k_a	tasso di ammonificazione
b_A	coefficiente di decadimento per biomassa autotrofa

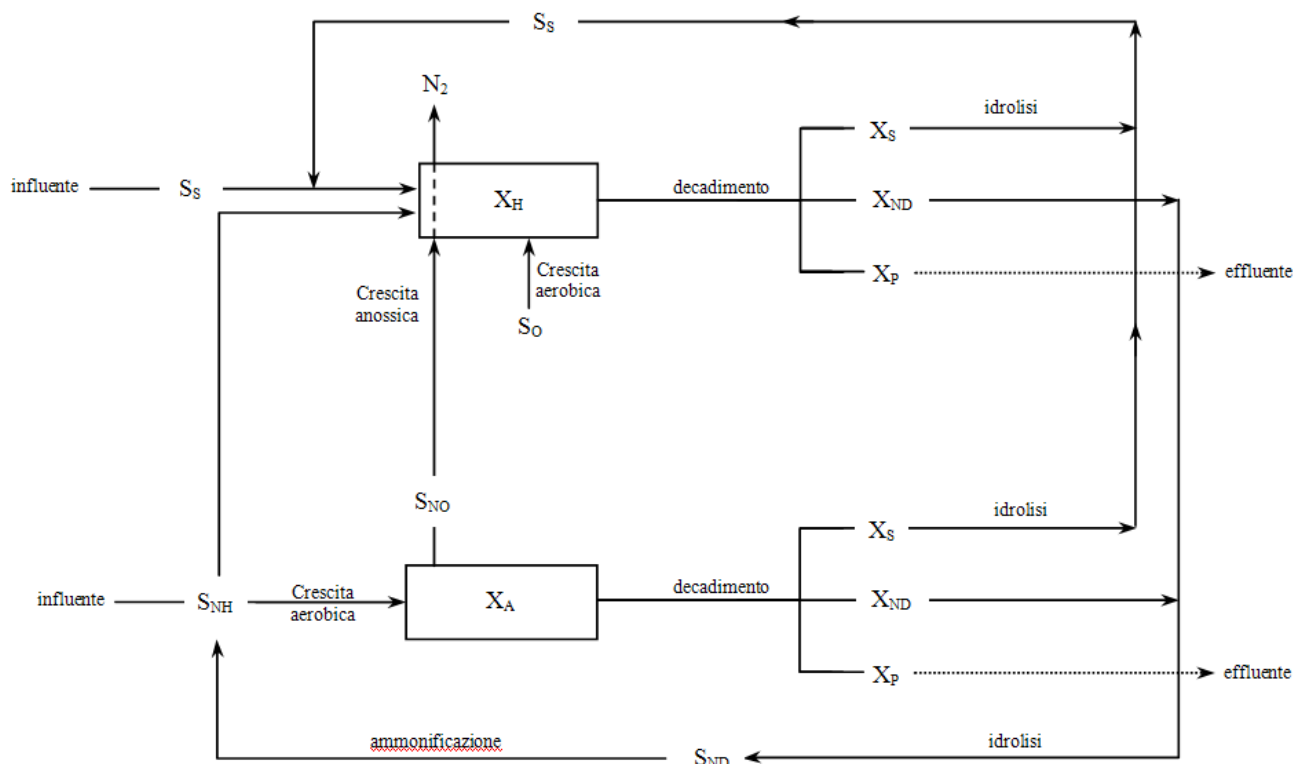


Figura 1. Rappresentazione grafica dello sviluppo dei processi metabolici nell'ASM1

3.2.2. ACTIVATED SLUDGE MODEL N°3

I risultati sperimentali seguiti all'implementazione dell'ASM1 ne hanno mostrato i limiti:

- sperimentalmente non è possibile fare distinzione fra l'azoto organico biodegradabile solubile (S_{ND}) e sospeso (X_{ND});
- il processo di ammonificazione è talmente rapido che è difficile quantificarne le costanti cinetiche;
- sperimentalmente non è possibile fare distinzione fra la sostanza organica inerte sospesa influente (X_I) e quella prodotta dal decadimento della biomassa (X_P);
- il consumo di ossigeno è fortemente influenzato dal processo di idrolisi mentre vengono trascurati altri processi, come la lisi o lo stoccaggio della sostanza organica, altrettanto influenti;
- non viene preso in considerazione il fenomeno dello stoccaggio della sostanza organica, che è invece presente, soprattutto, quando si verificano alternanze di periodi di abbondanza e carestia di substrato organico;

- non è possibile distinguere fra tasso di decadimento in condizioni aerobiche ed anossiche.

Sulla scorta delle evidenze sperimentali emerse, il task group dell'IWA ha sviluppato un secondo modello, denominato ASM3, che pone rimedio ai limiti dell'ASM1.

Nell'ASM3 è introdotto il processo di respirazione endogena per descrivere il decadimento della biomassa; l'eliminazione del ciclo decadimento-rigenerazione permette di mantenere perfettamente distinti i processi biologici dei microrganismi eterotrofi e di quelli nitrificanti che, invece, nel modello ASM1 erano fortemente correlati fra loro.

Altra novità introdotta nell'ASM3 è il processo di stoccaggio della sostanza organica, che non viene più considerata come strumento per la crescita diretta della biomassa, ma come elemento da stoccare; tale distinzione costringe a rivedere tutte le costanti cinetiche, nonché a considerare, oltre alla respirazione endogena della biomassa, anche la respirazione della sostanza stoccata dalla biomassa stessa.

I componenti presi in considerazione nel modello sono:

S_O , come nell'ASM1;

S_I , sostanza solubile inerte, somma di quella influente all'impianto e di quella che si produce dall'idrolisi della frazione a lenta biodegradabilità

S_S , sostanza solubile rapidamente biodegradabile, che viene stoccata dalla biomassa eterotrofa ed usata per la crescita dei microrganismi, è la somma del substrato influente e di quello che si forma per idrolisi del substrato lentamente biodegradabile;

S_{NH} , come nell'ASM1;

S_N , azoto gassoso, prodotto della denitrificazione dei nitrati ad opera della biomassa eterotrofa facoltativa;

S_{NO} , come nell'ASM1;

S_{ALK} , come nell'ASM1;

X_I , sostanza organica sospesa inerte, non viene consumata durante i processi biologici, ma flocculata dalla biomassa, è la somma di quella influente con il liquame e della frazione prodotta per decadimento della biomassa;

X_S , sostanza organica sospesa lentamente biodegradabile, è la frazione organica che deve essere sottoposta ad idrolisi prima di poter essere stoccata, si fa l'ipotesi che X_S non sia prodotta per decadimento ma che sia presente perché influente con il liquame

$X_{B,H}$, biomassa eterotrofa in ambiente aerobico, consuma la sostanza organica previa stoccaggio utilizzando come accettori di elettroni l'ossigeno disciolto, mentre in ambiente anossico cresce sulla

sostanza stoccata utilizzando come accettore di elettroni i nitrati operando quindi il processo di denitrificazione; la biomassa eterotrofa aerobica è anche responsabile dei processi di idrolisi;

X_{STO} , sostanza organica stoccata dalla biomassa eterotrofa a spese della sostanza organica rapidamente biodegradabile;

$X_{B,A}$, biomassa autotrofa che, in ambiente aerobico è responsabile dei processi di nitrificazione, opera direttamente sull'ammoniaca senza mettere in atto fenomeni di stoccaggio;

X_{SS} , solidi sospesi.

Rispetto al modello ASM1, scompaiono: la sostanza particolata inerte X_P prodotta per decadimento della biomassa, la sostanza organica azotata solubile S_{ND} e quella sospesa X_{ND} .

La biomassa eterotrofa ($X_{B,H}$) cresce in ambiente aerobico (S_O) a spese della sostanza organica rapidamente biodegradabile (S_S), che viene, però, preventivamente stoccata (X_{STO}); la biomassa eterotrofa aerobica è anche responsabile del processo di idrolisi che, come nell'ASM1, rende disponibile la sostanza organica a lenta biodegradabilità (X_S); a differenza del primo Activated Sludge Model, però, nell'ASM3 il processo diventa meno dominante, sul consumo di ossigeno e sul processo di denitrificazione. Contemporaneamente al processo di crescita microbica, la biomassa eterotrofa subisce anche una riduzione di concentrazione per decadimento; nel ASM3 si abbandona il concetto di morte-rigenerazione, e si introduce quello di respirazione endogena, gli unici prodotti di tale processo (X_I e X_{SS}) sono inerti e non rientrano nel ciclo dei processi biologici di crescita microbica. Poiché per esplicitare la presenza della sostanza stoccata è necessario fare distinzione fra massa di biomassa eterotrofa e massa di sostanza stoccata, si introduce il processo di respirazione anche per la frazione stoccata; ciò non è biologicamente vero, ma è necessario per evitare che il modello restituisca un accumulo di X_{STO} in vasca non vero.

A meno del processo di idrolisi, la biomassa eterotrofa facoltativa denitrificante mette in atto e subisce gli stessi processi descritti per i microrganismi eterotrofi aerobici; l'unica differenza è che, in assenza di ossigeno disciolto, l'accettore finale di elettroni diviene l'ossigeno contenuto nei nitrati (S_{NO}). Ciò permette una riduzione della concentrazione di questi ultimi con produzione di azoto gassoso (S_N). L'ambiente anossico, inoltre, rende più lente le cinetiche dei processi.

La biomassa autotrofa ($X_{B,A}$) opera solo in ambiente aerobico, dove, senza mettere in atto il processo di stoccaggio, consuma l'ammoniaca (S_{NH}) trasformandola prima in nitriti e poi in nitrati (S_{NO}). In realtà, per semplicità, il modello fa l'ipotesi semplificativa che la trasformazione da ammoniaca a nitrati avvenga in un unico passaggio. Come la biomassa eterotrofa, anche quella autotrofa è soggetta a decadimento per respirazione endogena sia aerobica che anossica.

La notazione matriciale del modello matematico proposto è riportata in Allegato (Tabella A.II), mentre nelle Tabelle IV, V e VI sono indicate, rispettivamente, le espressioni cinetiche dell'ASM3, i coefficienti stechiometrici e le costanti cinetiche del modello. Lo sviluppo dei processi metabolici considerati nel modello è graficamente rappresentato nella Figura 2.

Tabella IV. Espressioni delle cinetiche dei processi del modello ASM3

PROCESSI	CINETICHE
Idrolisi	$k_H \frac{X_S/X_{B,H}}{K_X + X_S/X_{B,H}} \cdot X_{B,H}$
Accumulo aerobico S_S	$k_{STO} \frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H}$
Accumulo anossico S_S	$k_{STO} \cdot \eta_{NO} \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_{B,H}$
crescita aerobica X_H	$\mu_H \cdot \frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}/X_{B,H}}{K_{STO} + X_{STO}/X_{B,H}} \cdot X_{B,H}$
crescita anossica X_H	$\mu_H \cdot \eta_{NO} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{ALK} + S_{ALK}} \cdot \frac{X_{STO}/X_{B,H}}{K_{STO} + X_{STO}/X_{B,H}} \cdot X_{B,H}$
respirazione endogena aerobica X_H	$b_{H,O} \cdot \frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \cdot X_{B,H}$
respirazione endogena anossica X_H	$b_{H,NO} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{B,H}$
respirazione aerobica X_{STO}	$b_{STO,O} \cdot \frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} \cdot X_{STO}$
respirazione anossica X_{STO}	$b_{STO,NO} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{STO}$
crescita aerobica X_A	$\mu_A \cdot \frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \cdot \frac{S_{NH}}{K_{A,NH} + S_{NH}} \cdot \frac{S_{ALK}}{K_{A,ALK} + S_{ALK}} \cdot X_{A,H}$
respirazione endogena aerobica X_A	$b_{A,O} \cdot \frac{S_O}{K_{O,A} + S_O} \cdot X_{A,H}$
respirazione endogena anossica X_A	$b_{A,NO} \cdot \frac{K_{O,A}}{K_{O,A} + S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \cdot X_{A,H}$

Tabella V. Coefficienti stechiometrici

simbolo	significato
Y_A	rendimento per biomassa autotrofa
$Y_{H,O}$	rendimento per biomassa eterotrofa in ambiente aerobico
$Y_{H,NO}$	rendimento per biomassa eterotrofa in ambiente anossico
$Y_{STO,O}$	rendimento di stoccaggio di S_S in ambiente aerobico
$Y_{STO,NO}$	rendimento di stoccaggio di S_S in ambiente anossico
f_{SI}	frazione di S_I prodotti per idrolisi
f_{XI}	frazione di X_I prodotti per respirazione endogena
$i_{N,SI}$	massa di azoto contenuta in S_I
$i_{N,SS}$	massa di azoto contenuta in S_S
$i_{N,XI}$	massa di azoto contenuta in X_I
$i_{N,XS}$	massa di azoto contenuta in X_S
$i_{N,BM}$	massa di azoto contenuta nella biomassa
$i_{SS,XI}$	massa di solidi sospesi contenuta in X_I
$i_{SS,XS}$	massa di solidi sospesi contenuta in X_S
$i_{SS,BM}$	massa di solidi sospesi contenuta nella biomassa
4,57	domanda di ossigeno teorica per la trasformazione dell'ammoniaca in nitrati
2,86	quantità di ossigeno equivalente necessario alla conversione dei nitrati in azoto gassoso

Tabella VI. Costanti cinetiche

simbolo	significato
k_h	tasso di idrolisi specifico massimo
K_X	coefficiente di semisaturazione per l'idrolisi del substrato lentamente biodegradabile
k_{STO}	velocità di stoccaggio
η_{NO}	fattore di riduzione per l'ambiente anossico
K_O	coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno
K_{NO}	coefficiente di semisaturazione dei nitrati
K_S	coefficiente di semisaturazione della sostanza rapidamente biodegradabile
K_{STO}	coefficiente di semisaturazione della sostanza stoccata
μ_H	tasso di crescita specifico massimo per la biomassa eterotrofa
K_{NH}	coefficiente di semisaturazione dell'ammoniaca per biomassa eterotrofa
K_{ALK}	coefficiente di semisaturazione dell'alcalinità per la biomassa eterotrofa
$b_{H,O}$	coefficiente di respirazione endogena aerobica per biomassa eterotrofa
$b_{H,NO}$	coefficiente di respirazione endogena anossica per biomassa eterotrofa
$b_{STO,O}$	coefficiente di respirazione aerobica per la sostanza stoccata
$b_{STO,NO}$	coefficiente di respirazione anossica per la sostanza stoccata
μ_A	tasso di crescita specifico massimo per la biomassa autotrofa
$K_{A,NH}$	coefficiente di semisaturazione dell'ammoniaca per biomassa autotrofa
$K_{O,A}$	coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno per biomassa autotrofa
$K_{A,ALK}$	coefficiente di semisaturazione dell'alcalinità per la biomassa autotrofa
$b_{A,O}$	coefficiente di respirazione endogena aerobica per biomassa autotrofa
$b_{A,NO}$	coefficiente di respirazione endogena anossica per biomassa autotrofa

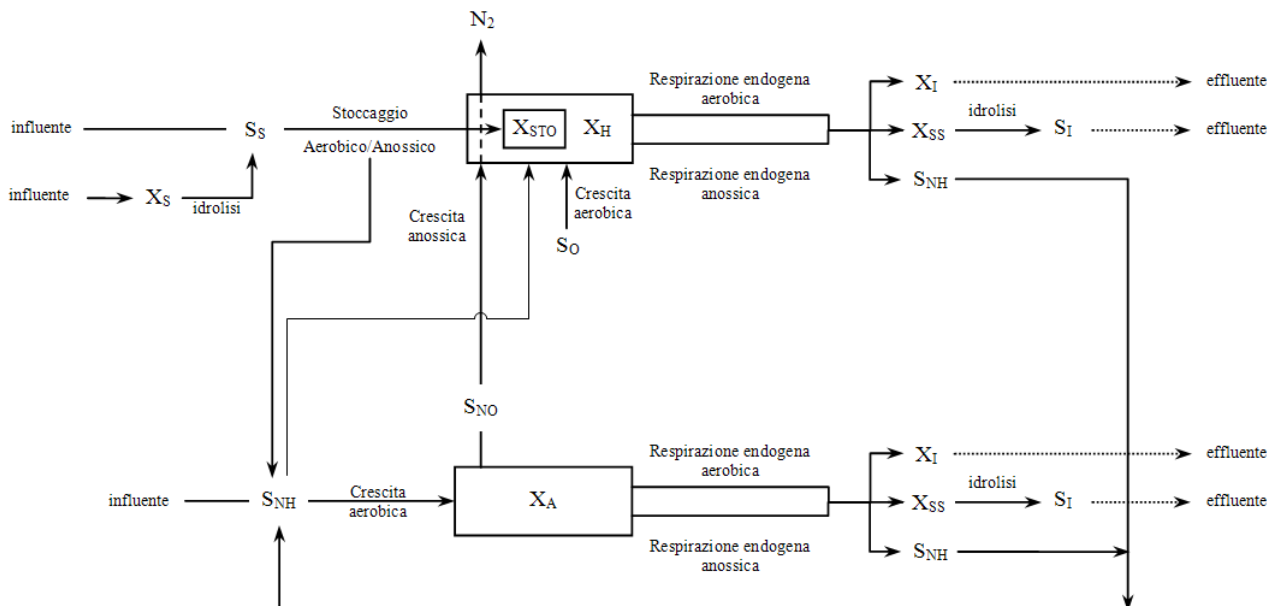


Figura 2. Rappresentazione grafica dello sviluppo dei processi metabolici nell'ASM3

3.2.3. SOLUBLE MICROBIAL PRODUCT

Molti risultati sperimentali condotti sui reflui trattati in impianti a fanghi attivi e sui relativi effluenti hanno mostrato che solo una piccola frazione della sostanza organica biodegradabile

effluente è della stessa natura di quella influente, mentre, per la maggior parte, la materia organica è di origine microbiologica (SMP).

Gli SMP sono materia organica biodegradabile originata dall'attività della biomassa e sono raggruppabili in due famiglie: la prima, comprende tutti i prodotti associati all'utilizzo dei nutrienti, detti UAP; la seconda comprende tutti i prodotti relativi alla biomassa e sono detti BAP (Leudeking et al., 1959). Gli UAP, sono prodotti direttamente dal metabolismo del substrato organico e sono molecole semplici, composte solo da carbonio; la loro concentrazione è direttamente proporzionale al substrato organico disponibile per la crescita della biomassa. I BAP, sono costituiti da molecole complesse formate da carbonio e da azoto, che derivano dal decadimento della biomassa attiva; la loro concentrazione è proporzionale alla quantità di biomassa presente in vasca e alla velocità di decadimento microbico.

La presenza degli SMP e la loro quantità è, quindi, strettamente dipendente dall'attività microbica in vasca; dati sperimentali hanno mostrato che tali componenti divengono dominanti in impianti che lavorano con elevate concentrazioni di biomassa, con elevate età del fango e con bassi fattori di carico. L'introduzione dei prodotti microbici nella modellazione dei processi biologici a fanghi attivi diventa quindi determinante quando ci si riferisce a particolari condizioni operative, come, ad esempio, possono essere quelle che si presentano in un impianto MBR.

Sulla scorta di tali considerazioni, nel 2001 è stato proposto un modello matematico per la descrizione dei processi biologici in un impianto MBR che, a partire dall'ASM1, prende in considerazione anche gli SMP (Lu et al., 2001).

Rispetto all'ASM1, gli autori introducono i prodotti microbici S_{UAP} e S_{BAP} ed eliminano l'alcalinità e la frazione particolata inerte prodotta per decadimento X_P , inglobandola in X_I .

Nel dettaglio, le componenti prese in considerazione nel modello sono:

S_I , sostanza solubile inerte, somma di quella concentrata nell'influente e di quella prodotta per decadimento della biomassa;

S_S , sostanza solubile rapidamente biodegradabile, che viene utilizzata dalla biomassa eterotrofa per la crescita, ed è la somma del substrato influente e di quello che si forma per idrolisi del substrato lentamente biodegradabile;

X_I , sostanza organica sospesa inerte, la cui concentrazione aumenta durante il processo biologico perché alla frazione influente si somma quella prodotta per decadimento batterico;

X_S , sostanza organica sospesa lentamente biodegradabile, è la frazione organica che deve essere sottoposta ad idrolisi prima di poter essere stoccata, è somma della frazione influente e di quella prodotta per decadimento della biomassa; nel modello di Lu et al. X_S è solo una frazione dei prodotti biodegradabili derivati dal decadimento

$X_{B,H}$: biomassa eterotrofa responsabile del consumo di S_S e di S_{BAP} nonché della produzione dei UAP; in ambiente aerobico utilizza come accettori di elettroni l'ossigeno disciolto, in ambiente anossico utilizza come accettore di elettroni i nitrati, operando quindi il processo di denitrificazione; la sua concentrazione si riduce per decadimento;

$X_{B,A}$: biomassa autotrofa che, in ambiente aerobico è responsabile dei processi di nitrificazione operando sull'ammoniaca e trasformandola direttamente in nitrati senza passare per i nitriti (ipotesi semplificativa); i cataboliti dei processi metabolici sono, come per la biomassa eterotrofa, i UAP

S_{UAP} , frazione di SMP prodotta per effetto della crescita della biomassa, la sua concentrazione è funzione della quantità di substrato disponibile per la crescita microbica;

S_{BAP} , frazione di SMP prodotta per decadimento della biomassa; la sua concentrazione è funzione della concentrazione della biomassa e del relativo tasso di decadimento, in accordo con il principio di morte-rigenerazione, gli S_{BAP} rientrano nel processo biologico come fonte di nutrimento per la biomassa eterotrofa;

S_O , ossigeno disciolto necessario per l'attività microbica in ambiente aerobico;

S_{NO} , nitrati prodotti dalla biomassa autotrofa a spese dell'ammoniaca, fungono da accettori di elettroni per il metabolismo della biomassa eterotrofa facoltativa;

S_{NH} , azoto ammoniacale somma di quello influente e di quello prodotto dall'ammonificazione dell'azoto organico prodotto per decadimento;

S_{ND} , azoto organico biodegradabile disciolto prodotto per idrolisi dell'azoto organico biodegradabile sospeso (X_{ND});

X_{ND} , azoto organico biodegradabile sospeso prodotto per decadimento della biomassa attiva.

Sfruttando il substrato a rapida biodegradabilità influente e i prodotti microbiologici presenti in vasca, la biomassa eterotrofa ($X_{B,H}$) cresce, in ambiente aerobico, utilizzando come accettore di elettroni l'ossigeno disciolto in vasca. Durante la fase di crescita la biomassa rilascia prodotti microbici semplici (S_{UAP}). La concentrazione di microrganismi eterotrofi si riduce per decadimento; in questo modello, a differenza dell'ASM1 i prodotti del decadimento, non sono soltanto sostanze sospese inerte (X_I) o idrolizzabili (X_S), ma anche sostanze disciolte di origine microbica (S_{BAP}), che, in accordo con il principio di morte-rigenerazione, rientrano nel ciclo biologico, essendo assimilabili dalla biomassa eterotrofa

In ambiente aerobico operano anche i microrganismi autotrofi ($X_{B,A}$) che crescono, rilasciando UAP, a spese dell'azoto ammoniacale, trasformandolo prima in nitriti poi in nitrati (S_{NO}); per semplicità modellistica però, così come faceva anche l'ASM1, si fa l'ipotesi che la trasformazione dall'ammoniaca in nitrati avvenga saltando il passaggio intermedio. Anche la biomassa autotrofa

subisce il fenomeno di decadimento e, come quella eterotrofa, produce sostanze particolate inerte e biodegradabili nonché SMP (S_{BAP}).

In ambiente anossico, opera solo la biomassa eterotrofa facoltativa che, utilizzando i nitrati prodotti dai batteri autotrofi come accettori finali di elettroni, cresce a spese della sostanza organica a rapida biodegradabilità, rilasciando UAP e BAP; in tal modo, si ha la trasformazione dei nitrati in azoto gassoso.

In ambiente sia aerobico che anossico, la biomassa eterotrofa è anche responsabile del processo di idrolisi, che rende disponibile per la crescita la sostanza organica a lenta biodegradabilità (X_S) e l'azoto organico sospeso (X_{ND}) trasformandolo in azoto organico disciolto (S_{ND}) che, a sua volta, viene trasformato in ammoniaca (S_{NH}) mediante ammonificazione.

La notazione matriciale del modello matematico proposto è riportata in Allegato (Tabella A.III), mentre nelle Tabelle VII e VIII sono indicati, rispettivamente, i coefficienti stechiometrici e le costanti cinetiche del modello. Lo sviluppo dei processi metabolici considerati nel modello è graficamente rappresentato nella Figura 3.

Tabella VII. Coefficienti stechiometrici

<i>simbolo</i>	<i>significato</i>
Y_A	<i>rendimento della biomassa autotrofa</i>
Y_H	<i>rendimento della biomassa eterotrofa sulla frazione biodegradabile S_S</i>
Y_H	<i>rendimento per biomassa eterotrofa sui prodotti microbiologici SMP</i>
f_P	<i>frazione inerte di biomassa decaduta producendo sostanze sospesi</i>
f_B	<i>frazione inerte di biomassa decaduta producendo sostanze solubili</i>
i_{XB}	<i>massa di azoto per unità di COD della biomassa</i>
i_{XP}	<i>massa di azoto per unità di COD del prodotto della biomassa</i>
4,57	<i>domanda di ossigeno teorica per la trasformazione dell'ammoniaca in nitrati</i>
2,86	<i>quantità di ossigeno equivalente necessario alla conversione dei nitrati in azoto gassoso</i>

Tabella VIII. Costanti cinetiche

<i>simbolo</i>	<i>significato</i>
μ_H	<i>tasso di crescita specifico massimo per la biomassa eterotrofa su S_S</i>
μ_{SMP}	<i>tasso di crescita specifico massimo per la biomassa eterotrofa su S_{SMP}</i>
K_S	<i>coefficiente di semisaturazione per biomassa eterotrofa relativo a S_S</i>
K_{SMP}	<i>coefficiente di semisaturazione per biomassa eterotrofa relativo a S_{SMP}</i>
$K_{O,H}$	<i>coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno per biomassa eterotrofa</i>
K_{NO}	<i>coefficiente di semisaturazione dei nitrati per denitrificazione della biomassa eterotrofa</i>
b_H	<i>coefficiente di decadimento per biomassa eterotrofa con produzione di sostanza sospesa</i>
$b_{BAP,H}$	<i>coefficiente di decadimento per biomassa eterotrofa con produzione di BAP</i>
η_g	<i>fattore di correzione di μ_H sotto condizioni anossiche</i>
η_h	<i>fattore di correzione per l'idrolisi sotto condizioni anossiche</i>
k_a	<i>tasso di ammonificazione</i>
k_h	<i>tasso di idrolisi specifico massimo</i>
K_X	<i>coefficiente di semisaturazione per l'idrolisi del substrato lentamente biodegradabile</i>
μ_A	<i>tasso di crescita specifico massimo per la biomassa autotrofa</i>
K_{NH}	<i>coefficiente di semisaturazione dell'ammoniaca per biomassa autotrofa</i>
$K_{O,A}$	<i>coefficiente di semisaturazione dell'ossigeno per biomassa autotrofa</i>

b_A	coefficiente di decadimento per biomassa autotrofa con produzione di sostanza sospesa
$b_{BAP,A}$	coefficiente di decadimento per biomassa autotrofa con produzione di BAP
$\gamma_{UAP,H}$	costante di formazione di UAP dalla biomassa eterotrofa
$\gamma_{UAP,A}$	costante di formazione di UAP dalla biomassa autotrofa

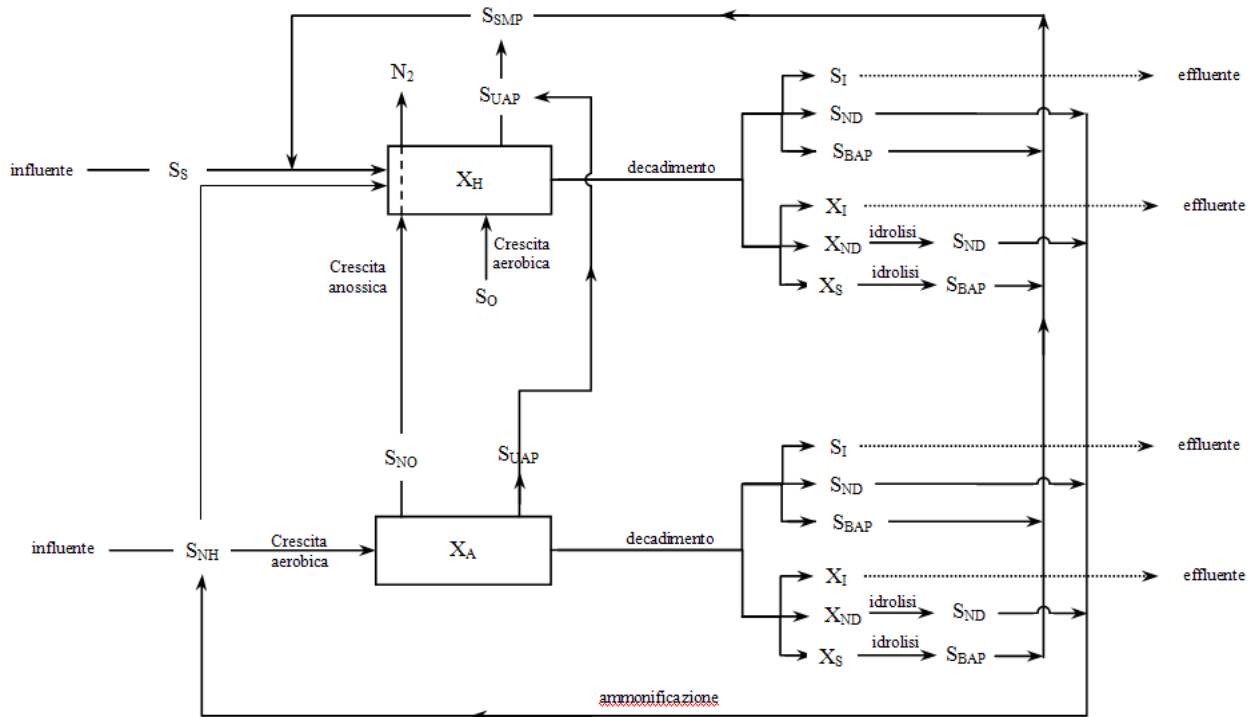


Figura 3. Rappresentazione grafica dello sviluppo dei processi metabolici nel modello di Lue t al.

3.2.4. MODELLO PROPOSTO

I modelli matematici ASM sono stati concepiti per la descrizione dei processi biologici che avvengono negli impianti convenzionali a fanghi attivi; in effetti, più che modelli veri e propri, gli ASM sono, come detto, piattaforme comuni per lo sviluppo di modelli matematici dedicati alla descrizione di precisi processi biologici.

Per loro stessa natura, quindi, gli ASM, nella loro forma base, non sono adatti per la descrizione dei processi biologici che avvengono in un impianto MBR; nonostante ciò, uno studio condotto nel 2003 ha dimostrato l'attendibilità dell'ASM3 nella modellazione degli impianti a membrane (Wintgens et al., 2003).

Per poter realizzare un modello mirato alla descrizione dei processi biologici che avvengono in un impianto MBR bisogna innanzitutto comprenderne le peculiarità.

Un impianto di trattamento biologico a membrane lavora, tipicamente, con elevata concentrazione di biomassa attiva nel reattore, elevata età del fango e conseguente basso fattore di carico (basso rapporto F/M).

crescita aerobica o anossica; in quest'ultimo caso il prodotto della crescita batterica è azoto gassoso. Contestualmente alla crescita, il metabolismo microbico produce direttamente sostanze microbiche (S_{UAP}).

I microrganismi eterotrofi sono interessati anche dal fenomeno del decadimento che produce sostanza solubile e particolata sia biodegradabile, sia inerte. La frazione inerte dei prodotti del decadimento non subisce ulteriori processi; la sostanza biodegradabile, invece, torna in ciclo in accordo con il modello “decadimento-rigenerazione” dell' ASM1. La sua componente solubile, costituita dalla frazione di SMP definita BAP, viene direttamente stoccata, quella particolata (X_S) viene prima convertita mediante idrolisi in S_{BAP} per poi essere anch'essa stoccata.

Il metabolismo dei microrganismi autotrofi avviene, invece, solo in ambiente aerobico. La crescita di tali microrganismi non avviene sulla sostanza organica stoccata, ma direttamente sull'azoto ammoniacale influente. I prodotti della crescita microbica sono S_{UAP} e i nitrati che verranno utilizzati dai microrganismi eterotrofi in ambiente anossico.

I prodotti biodegradabili del decadimento dei batteri autotrofi rientrano nel ciclo sottoforma di S_{BAP} venendo assimilati dai microrganismi eterotrofi; i prodotti inerti, invece, non subiscono ulteriori processi biologici.

La notazione matriciale del modello matematico proposto è riportata in Allegato (Tabella A.IV), mentre nelle Tabelle IX, X e XI sono indicate, rispettivamente, le componenti, i coefficienti stechiometrici e le costanti cinetiche del modello. Nelle Tabelle XII e XIII è sintetizzata, invece, l'influenza dei processi che avvengono, rispettivamente in vasca di denitrificazione e nitrificazione, sulle componenti del modello. In Figura 5 è visibile lo schema di un impianto MBR con ciclo di predenitrificazione, in base al quale sono state scritte le equazione di bilancio di massa per il reattore di denitrificazione e di nitrificazione combinata riportate in Allegato.

Tabella IX. Componenti considerate

Simbolo	Significato	simbolo	significato
S_S [gCOD/m ³]	Sostanza solubile biodegradabile	X_A [gCOD/ m ³]	Biomassa autotrofa
S_I [gCOD/m ³]	Sostanza solubile inerte	X_{STO} [gCOD/ m ³]	Sostanza stoccata dalla biomassa eterotrofa
X_S [gCOD/ m ³]	Sostanza sospesa biodegradabile	S_{SMP} [gCOD/ m ³]	Prodotti microbici solubili
X_I [gCOD/ m ³]	Sostanza sospesa inerte	S_{NO} [gN/ m ³]	Nitriti e nitrati
X_H [gCOD/ m ³]	Biomassa eterotrofa	S_{NH} [gN/ m ³]	Ammoniaca

Tabella X. Coefficienti stechiometrici

simbolo	significato
$Y_{STO,O}$ [gCOD _{Xsto} /gCOD _{Ss}]	Coefficiente di rendimento dello stoccaggio aerobico
$Y_{STO,NO}$ [gCOD _{Xsto} /gCOD _{Ss}]	Coefficiente di rendimento dello stoccaggio anossico
$Y_{H,O}$ [gCOD _{XH} /gCOD _{Xsto}]	Coefficiente di rendimento per la biomassa eterotrofa in fase aerobica
$Y_{H,NO}$ [gCOD _{XH} /gCOD _{Xsto}]	Coefficiente di rendimento per la biomassa eterotrofa in fase anossica
Y_A [gCOD _{XA} /gCOD _{N-SNO}]	Coefficiente di rendimento per la biomassa autotrofa

$\gamma_{UAP,H}$ [adimensionale]	Coefficiente di formazione di UAP adopera della biomassa eterotrofa
$\gamma_{UAP,A}$ [adimensionale]	Coefficiente di formazione di UAP adopera della biomassa autotrofa
$i_{N,SS}$ [gN/gCOD _{SS}]	Contenuto di azoto nel substrato solubile
$i_{N,SMP}$ [gN/gCOD _{SS}]	Contenuto di azoto nel substrato do origine microbica
$i_{N,BM}$ [gN/gCOD _{X-BM}]	Contenuto di azoto nella biomassa
f_B	frazione inerte della biomassa che produce sostanza solubile
f_P	frazione inerte della biomassa che produce sostanza sospesa

Tabella XI. Costanti cinetiche

simbolo	significato
k_{STO} [gCOD _{SS} /(gCOD _{XH} *d)]	Velocità di stoccaggio.
K_S [gCOD _{SS} /m ³]	Costante di semisaturazione per il substrato solubile biodegradabile.
$K_{O,H}$ [gO ₂ /m ³]	Costante di semisaturazione per l'ossigeno disciolto relativo alla biomassa eterotrofa.
η_{NOX} [adimensionale]	Fattore di correzione relativo ai processi ad opera della biomassa eterotrofa.
K_{NOX} [gN-NO _X /m ³]	Costante di semisaturazione per i nitrati.
K_{SMP} [gCOD _{SS} /m ³]	Costante di semisaturazione per il prodotti microbici.
μ_H [1/d]	Velocità di crescita della biomassa eterotrofa.
K_{STO} [gCOD _{Xsto} /gCOD _{XH}]	Costante di semisaturazione per la sostanza stoccata.
μ_A [1/d]	Velocità di crescita della biomassa autotrofa.
K_{NH} [gN/m ³]	Costante di semisaturazione per l'ossigeno per l'NH ₄ .
$K_{O,A}$ [gO ₂ /m ³]	Costante di semisaturazione per l'ossigeno disciolto relativo alla biomassa autotrofa.
b_H [1/d]	Tasso di decadimento della biomassa eterotrofa con formazione di X _S .
$b_{BAP,H}$ [1/d]	Tasso di decadimento della biomassa eterotrofa con formazione di S _{BAP} .
b_A [1/d]	Tasso di decadimento della biomassa autotrofa con formazione di X _S .
$b_{BAP,A}$ [1/d]	Tasso di decadimento della biomassa autotrofa con formazione di S _{BAP} .
k_h [gCOD _{Xs} /(gCOD _{XH} *d)]	Velocità di idrolisi.
K_X [gCOD _{Xs} /gCOD _{XH}]	Costante di semisaturazione per il processo di idrolisi.
η_h [adimensionale]	Fattore di correzione relativo al processo anossico di idrolisi.
$b_{STO,O}$ [1/d]	Perdita di X _{STO} per decadimento della biomassa in ambiente aerobico.

Tabella XII. Influenza dei processi che avvengono in vasca di denitrificazione sulle componenti del modello

Stoccaggio anossico	→	↓ S _S ↑ X _{STO} ; ↓ S _{SMP} ↑ X _{STO} ; ↓ S _{NO} ↑ S _{NH}
Crescita anossica di biomassa eterotrofa	→	↑ X _H ↓ X _{STO} ↓ S _{NO} ↓ S _{NH} ; ↑ S _{SMP}
Decadimento di biomassa eterotrofa	→	↓ X _H ↑ S _{SMP} ↑ X _S ↑ S _I ↑ X _I
Decadimento di biomassa autotrofa	→	↓ X _A ↑ S _{SMP} ↑ X _S ↑ S _I ↑ X _I
Idrolisi di X _S	→	↓ X _S ↑ S _{SMP}
Decadimento di X _{STO}	→	↓ X _{STO}

Tabella XIII. Influenza dei processi che avvengono in vasca di nitrificazione sulle componenti del modello

processi		variazioni delle componenti
Stoccaggio aerobico	→	↓ SS ↑ X _{STO} ; ↓ SSMP ↑ X _{STO} ; ↑ S _{NH}
Crescita aerobica di biomassa eterotrofa	→	↑ X _H ↓ X _{STO} ; ↓ S _{NH} ; ↑ S _M P
Crescita aerobica di biomassa autotrofa	→	↑ X _A ↓ S _{NH} ↑ S _N O ; ↑ S _S M _P
Decadimento di biomassa eterotrofa	→	↓ X _H ↑ S _S M _P ↑ X _S ↑ S _I ↑ X _I
Decadimento di biomassa autotrofa	→	↓ X _A ↑ S _S M _P ↑ X _S ↑ S _I ↑ X _I
Idrolisi di X _S	→	↓ X _S ↑ S _S M _P
Decadimento di X _{STO}	→	↓ X _{STO}

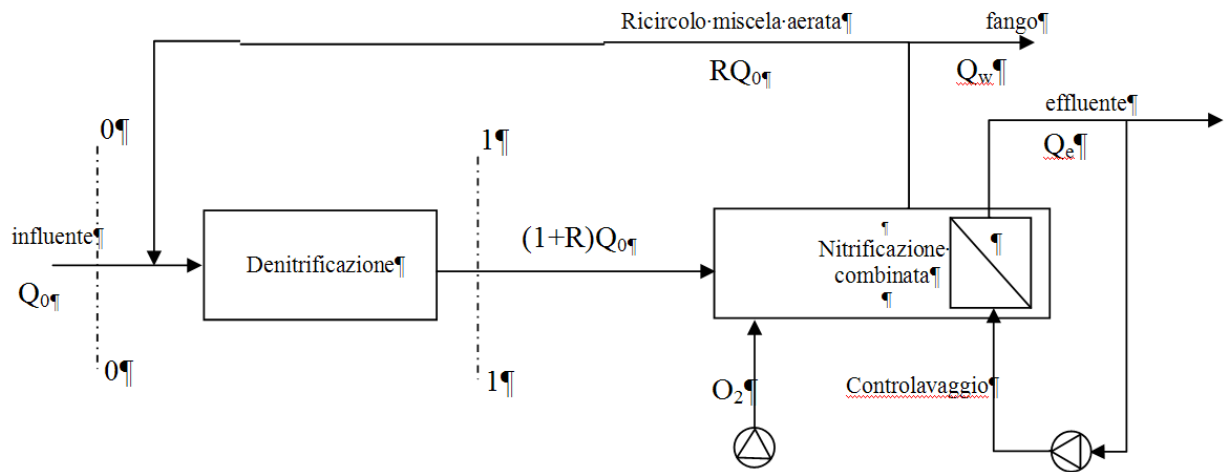


Figura 5. Schema di un impianto MBR con ciclo di predenitrificazione

4. DISIDRATABILITÀ

4.1. GENERALITÀ

Negli ultimi anni, si è notevolmente incrementato sia il numero di cittadini serviti da rete fognaria che il numero di impianti di trattamento delle acque reflue (EEA, 2005). Ne è conseguito un drastico aumento del quantitativo di fanghi prodotto dagli impianti. La produzione dei 15 stati dell'unione Europea al 1992 era pari a 6.6 milioni di tonnellate di sostanza secca l'anno; la previsione per il 2005 era di 9.4 milioni di tonnellate. La produzione pro-capite di fango, riferita alla parte secca, in Europa varia molto a seconda del paese, ma è generalmente compresa nell'intervallo 8 - 38 Kg di sostanza secca per abitante l'anno (EEA, 2001).

Se da un lato questi dati sono confortanti, perché denotano un maggior quantitativo di acque reflue sottoposte a trattamento, che favorisce sicuramente il miglioramento della qualità delle acque superficiali, dall'altro vi è la necessità di smaltire questo sotto prodotto del processo depurativo, che costituisce uno dei principali problemi nella gestione degli impianti ed è una delle voci di costo più onerose, fino al 50% delle spese gestionali complessive (Spinosa et al., 2001).

Se si considera, poi, che in molti Paesi europei, come la Svizzera o l'Austria e dal 2010 in Regioni come la Lombardia, l'utilizzo in agricoltura è già proibito o comunque in rapida diminuzione a cause dei sempre più stringenti limiti di legge, la gestione dei fanghi di depurazione generati dal trattamento delle acque reflue civili è un tema sempre più scottante. Quindi, le quantità crescenti e le sempre maggiori difficoltà di smaltimento rendono necessaria l'individuazione di strategie innovative o l'ottimizzazione di quelle convenzionali per evitare la lievitazione dei costi di smaltimento. Le tecnologie che potrebbero rispondere a questa necessità sono: l'incenerimento, l'essiccamento, la gassificazione, l'ozonizzazione e l'ossidazione ad umido, alcune delle quali presentano anche il vantaggio di poter produrre energia. Infatti, a fronte delle crescenti difficoltà di approvvigionamento energetico dalle tradizionali fonti fossili, la possibilità di ottenere energia da biomasse diventa sempre più interessante sia perché questa fonte è certamente rinnovabile e compatibile con il protocollo di Kyoto sia perché la stessa è destinata a diventare competitiva anche in termini strettamente economici, dati i continui incrementi dei costi dell'energia.

È evidente, quindi, la necessità di valutare le caratteristiche di disidratabilità del fango di un impianto di trattamento delle acque reflue, al fine di individuarne le tecnologie più appropriate per il trattamento e ridurre la quantità finale da smaltire. Inoltre, poiché la variabilità delle caratteristiche di fanghi di depurazione rende difficile la previsione della performance dell'impianto di

disidratazione, i parametri progettuali e di gestione dell'impianto sono spesso ottenuti tramite prove di laboratorio o prove su impianti pilota.

Ancora di più tutto ciò è pertinente per i fanghi provenienti da un impianto MBR; infatti, se da un lato sono note le differenze microbiologiche tra i fanghi MBR e quelli CAS (Judd, 2006), dall'altro non sono ancora stati condotti studi finalizzati alla determinazione delle sue caratteristiche di disidratabilità.

4.2. CARATTERIZZAZIONE DEI FANGHI

4.2.1. PRODUZIONE

La qualità e la quantità di fango prodotta in un impianto di trattamento delle acque dipende dalla configurazione del ciclo di trattamento. Le principali sorgenti di fango sono la sedimentazione primaria, la sedimentazione a valle della fossa biologica ed i trattamenti terziari, in cui spesso è effettuata una precipitazione chimica (Metcalf & Eddy Inc., 2003).

I fanghi primari sono costituiti dai solidi sospesi sedimentabili, generalmente solo di natura organica, presenti nel refluo in ingresso all'impianto di depurazione e sono separati dall'acqua per semplice decantazione senza aver subito nessun processo di trasformazione. È pertanto sempre caratterizzato da elevata putrescibilità ed è rapidamente soggetto a fenomeni di setticizzazione.

I fanghi secondari, o biologici, sono costituiti dalla biomassa di supero e sono costituiti, principalmente, da aggregati di microrganismi e dal materiale sospeso, inerte e volatile, in esso adsorbito o inglobato. Il livello di putrescibilità dipende dalla tipologia del trattamento biologico applicato; negli impianti a basso carico, con età del fango superiori ai 20 - 25 giorni, come è generalmente per gli impianti MBR, i fanghi si possono considerare sufficientemente stabili da non richiedere trattamenti aggiuntivi al riguardo. Spesso il fango di supero prodotto nella fase biologica viene estratto dalla tramoggia del sedimentatore o dal circuito di ricircolo in modo discontinuo e viene inviato a monte della fase di sedimentazione primaria in modo tale da essere raccolto, dopo decantazione, insieme al fango primario. Lo scopo di questo accorgimento è quello di indurre, grazie alle proprietà adsorbenti dei fiocchi di fango attivo, un effetto di flocculazione per migliorare il rendimento della fase di sedimentazione primaria (Sirini, 2002).

I fanghi terziari sono prodotti da fasi di filtrazione, di chiariflocculazione o di precipitazione a valle dei trattamenti biologici. In presenza di semplice filtrazione, senza aggiunta di reattivi inorganici, la natura è analoga a quella dei fanghi biologici. Altrimenti sono presenti precipitati chimici in percentuale variabile in funzione del processo applicato, ma spesso sufficiente a produrre un buon grado di stabilità (Marinetti, 2007).

4.2.2. GRANULOMETRIA

La composizione granulometrica dei fanghi è estremamente variabile in funzione della tipologia di fango considerato (cioè, primario, secondario, misto, fresco), e tipo di stabilizzazione, giocando quest'ultima un ruolo fondamentale sulla disidratabilità dei fanghi.

Anche i parametri che influenzano le dimensioni dei fanghi sono molteplici e di difficile lettura. Ad esempio: gli sforzi di taglio favoriscono un aumento della quantità di particelle finemente disperse (Nellenschulte et al., 1997); per elevati valori dell'età del fango, i fiocchi sono ricoperti da uno strato piuttosto compatto costituito da sostanze polimeriche extracellulari, cioè gli EPS, che protegge le cellule contenute al suo interno da fenomeni di distruzione, provocati da eventuali cambiamenti delle condizioni ambientali esterne; per bassi valori, invece, la regione interna dei fiocchi, nonostante sia più addensata rispetto a quella per fiocchi con alti valori dell'età del fango, è ricoperta da una matrice di EPS non sufficientemente compatta per proteggerla (Liao et al., 2002); un'elevata concentrazione di fango porta alla formazione di fiocchi di maggiori dimensioni, in virtù di una maggiore interazione e formazione di ponti (Chaignon et al., 2002).

4.2.3. CONTENUTO D'ACQUA

L'acqua presente all'interno del fango può essere suddivisa in due forme: libera, vale a dire non influenzata dalla presenza dei solidi, e legata, le cui proprietà variano per la presenza di particelle solide. La forma legata si suddivide, a sua volta, in interstiziale, superficiale e di idratazione. La prima è costituita dalla frazione contenuta negli spazi tra fiocchi di fango, microrganismi e solidi sospesi; essa è rilasciata tramite la distruzione degli aggregati microbici, ad esempio per compressione, ed il suo comportamento dipende da forze di natura capillare e in parte dall'influenza degli strati più esterni dell'acqua superficiale. L'aliquota superficiale è costituita dall'acqua adesa alle superfici esterne delle particelle solide, alle quali è legata da forze di adsorbimento, elettrostatiche e chimiche (legami idrogeno); essa si distingue dalla precedente tipologia in quanto non risulta libera di muoversi, nemmeno in assenza di confinamenti fisici esterni. Infine, l'acqua di idratazione è quella costitutiva delle particelle di fango (Vesilind, 1994).

Quindi, la frazione di acqua più facilmente eliminabile è rappresentata dall'acqua libera; la rimozione dell'acqua interstiziale, invece, è possibile solo tramite la distruzione degli aggregati microbici, ad esempio per compressione. Il contenuto di acqua superficiale e di idratazione può essere rimosso esclusivamente con un trattamento termico, quali essiccamento o incenerimento (Vesilind, 1994).

Nel caso di fanghi caratterizzati da basse concentrazioni dei solidi, i fiocchi sono molto dispersi e la quantità di acqua libera per unità di massa di solidi è molto elevata poiché, in tali condizioni, è

ridotta la quantità di acqua interstiziale; all'aumentare della concentrazione di SST, aumentano le dimensioni dei fiocchi, i quali, intrappolando maggiori quantità di acqua, provocano una riduzione complessiva dell'acqua libera (Vesilind, 1994).

Considerando che la caratterizzazione dei fanghi non è ancora oggetto di standardizzazione e che in molti casi permane incertezza sui parametri da considerare come indicatori e sulle metodiche di definizione (Leschber et al., 1998), la misura del contenuto d'acqua può avvenire in diversi modi. Tra questi, uno dei più semplici da eseguire e comunque affidabile è quello del test di filtrazione sotto vuoto. Questo test permette di misurare la quantità d'acqua legata e parte di quella interstiziale o superficiale, soprattutto durante la fase conclusiva del test, come sarà chiarito al paragrafo 4.4. Alcuni autori (Vaxelaire et al., 2004), nonostante manifestino una serie di dubbi riguardo all'applicabilità di questi test per la sola stima dell'acqua legata, suggeriscono che comunque forniscono una valida stima per la determinazione del tenore di secco raggiungibile nei dispositivi a scala reale.

4.3. CONDIZIONAMENTO DEI FANGHI

Il condizionamento dei fanghi ha lo scopo di migliorare l'efficienza di una fase di separazione solido-liquido (generalmente, la disidratazione), in termini di velocità di disidratazione e di tenore di secco raggiungibile.

Tale procedimento risulta necessario, in quanto la disidratazione meccanica del fango è un'operazione di non facile gestione. I fanghi, come già precedentemente introdotto, sono costituiti da una grande varietà di batteri, funghi e protozoi, oltre che da materiale organico ed inorganico; sono inoltre circondati da una fitta rete di polimeri organici prodotti dai batteri stessi, che formano una pellicola biologica tridimensionale assimilabile ad un gel, altamente idrata e dotata di carica elettrica. Questa ultima instaura una serie di mutue forze repulsive, che determinano la stabilità della sospensione e tale da legare grandi quantità d'acqua, per mezzo di forze elettrostatiche o per inglobamento nelle matrici fioccosi. L'acqua intrappolata all'interno di questa struttura conferisce ai fiocchi una bassa densità ed una forte deformabilità alla compressione, caratteristiche che rendono difficili, rispettivamente, le operazioni di sedimentazione e disidratazione (Marinetti, 2007).

Il condizionamento del fango può essere condotto per via chimica (con l'utilizzo di additivi organici od inorganici) o fisica (metodi che coinvolgono energia termica, sonora o elettrica): la prima alternativa è utilizzata diffusamente nella quasi totalità degli impianti di depurazione, in quanto, con un basso costo di investimento, consente di ottenere uno schema flessibile ed efficiente; al contrario, il condizionamento fisico (prevalentemente di natura termica) non ha ancora trovato

grande applicazione a causa, soprattutto, degli elevati costi di impianto e dei problemi connessi al trattamento delle correnti liquide e gassose generate (Marinetti, 2007).

4.3.1. CONDIZIONAMENTO PER VIA CHIMICA

Il trattamento di condizionamento per via chimica, analogamente a quanto avviene nel processo di coagulazione e flocculazione per la rimozione dei colloidali dalle acque, mira alla riduzione delle forze repulsive esistenti tra le particelle (destabilizzazione della sospensione colloidale) e, aumentando la probabilità di collisione tra i solidi precedentemente destabilizzati, alla formazione di fiocchi di dimensioni maggiori e con una struttura resistente (Sirini, 2002).

La destabilizzazione della sospensione colloidale è generalmente costituita da due fasi: compressione del doppio strato; neutralizzazione della carica. L'aggregazione delle particelle costituenti i fanghi, invece, avviene attraverso le fasi di inglobamento in precipitati e bridging (formazione di ponti interparticellari).

La compressione del doppio strato, quello più interno, cioè il rigido, e quello diffusivo che circondano le particelle di ioni, avviene attraverso l'aggiunta all'acqua di elettroliti o coagulanti. Questi provocano un aumento della forza ionica, riducendo la zona di influenza delle cariche delle particelle e determina, quindi, la compressione del doppio strato. Questa diminuisce l'entità delle forze repulsive, in modo che le forze attrattive tra le particelle colloidali risultino predominanti.

La neutralizzazione della carica superficiale di una particella colloidale può essere ridotta, o eventualmente neutralizzata, utilizzando agenti chimici in grado di essere adsorbiti sulla sua superficie; se le specie adsorbite sono caratterizzate da una carica di segno opposto rispetto a quella delle particelle, si avrà una riduzione del valore del potenziale elettrico in corrispondenza della superficie del colloide e, di conseguenza, una destabilizzazione della sospensione, che favorisce il prevalere delle forze attrattive su quelle repulsive, promuovendo quindi l'aggregazione tra le particelle. Un dosaggio eccessivo di coagulanti può causare l'inversione del segno della carica superficiale dei colloidali, generando, di conseguenza, una sospensione nuovamente stabile. Gli agenti chimici maggiormente utilizzati per questo tipo di coagulazione sono i sali di alluminio e ferro trivalenti (Sirini, 2002).

A valle di queste fasi, per formare fiocchi di dimensioni maggiori e dotati di buona resistenza meccanica, e conferire ai fiocchi stessi una struttura meno comprimibile di quella originaria, è necessario che intervengano le due fasi dell'aggregazione.

L'inglobamento in precipitati si ottiene aggiungendo, in quantità sufficienti, alcuni sali di metalli, che sono in grado di dar luogo alla rapida formazione di precipitati sotto forma di fiocchi voluminosi, costituiti da idrossidi o da idropolimeri; in tal caso, i colloidali agiscono da nuclei di

condensazione, o possono rimanere intrappolati all'interno dei fiocchi dei precipitati. Con questo meccanismo di coagulazione, anche per basse concentrazioni di colloidali sono richiesti elevati dosaggi di coagulante. Questo dipende dal fatto che è necessario provocare la formazione di quantità elevate di precipitati in grado di rimuovere, a seguito della loro sedimentazione, i colloidali presenti. Per elevate concentrazioni di colloidali, di contro, sono richiesti quantitativi di reagenti inferiori, proprio perché le particelle solide fungono da nuclei di condensazione per la formazione dei precipitati. La precipitazione degli idrossidi è ovviamente legata alla loro solubilità, che dipende fortemente dal valore del pH: questo meccanismo di condizionamento è quindi efficace in un ristretto range di valori di pH. Le specie comunemente impiegate nel condizionamento dei fanghi, e che agiscono secondo tale meccanismo, sono sali di alluminio e ferro trivalenti, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , MgCO_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$; che precipitano sotto forma dei corrispondenti idrossidi (o sali nel caso della calce): $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 .

Il Bridging, cioè la formazione di ponti interparticellari, si ottiene aggiungendo alcuni polimeri di sintesi, detti polielettroliti, caratterizzati da dimensioni molecolari piuttosto elevate e cariche elettriche multiple lungo le catene di atomi di carbonio. Questi sono considerati efficaci agenti coagulanti, poiché promuovono l'aggregazione delle particelle anche grazie a fenomeni di bridging, ovvero tramite la formazione di ponti tra i colloidali, con conseguente riduzione della loro libertà di movimento, incremento dimensionale ed aumento della probabilità di intercettazione reciproca con conseguente formazione dei fiocchi.

Le prime due fasi, di compressione del doppio strato e neutralizzazione della carica dei colloidali, sono molto rapide e richiedono una intima miscelazione fra il fango ed il condizionante. Vengono utilizzate per tale scopo agitatori ad elica o a pale, con velocità angolari dell'ordine di 300 - 600 giri al minuto, con tempi di contatto dell'ordine di qualche minuto. Il processo di aggregazione delle particelle, per formare fiocchi di maggiori dimensioni, è governato inizialmente dai fenomeni di trasporto dei solidi e successivamente dall'adesione degli stessi per effetto delle collisioni. Questo processo necessita di velocità angolari inferiori, comprese tra 30 - 60 giri al minuto, onde evitare una miscelazione troppo intensa con rottura dei fiocchi formati, e di tempi di contatto tra 10 - 15 minuti, per favorire l'interazione tra i fiocchi.

4.3.1.1. Additivi inorganici

Come detto, i condizionanti inorganici sono generalmente sali di cationi ad elevata valenza, generalmente sali di ferro o sali di alluminio (in particolare cloruro ferrico, solfato ferroso e solfato d'alluminio), e calce o combinazione di questi. La calce, in particolare, può essere utilizzata sia come pre-condizionante, per ridurre il consumo di reattivi, sia come coadiuvante, con effetto massa

importante nei casi in cui si necessita di pannelli di un certo spessore. L'azione di condizionamento viene effettuata soprattutto per neutralizzazione della carica e inglobamento dei colloidi in precipitati.

Tali additivi inorganici sono utilizzati soprattutto per le operazioni di filtropressatura e di filtrazione sottovuoto, perché in questi sono presenti ridotti sforzi di taglio, che porterebbero alla rottura dei fiocchi del pannello.

Tra i condizionanti inorganici il più impiegato è senz'altro il cloruro ferrico FeCl_3 . Aggiunto al fango, il cloruro ferrico reagisce, con massima efficienza per valori di pH prossimi ad 8, con l'alcalinità bicarbonatica, producendo l'idrossido di ferro che è un precipitato fioccoso. La presenza di fosforo e la carica superficiale della matrice fioccosa costituita dagli EPS possono interferire nel processo di precipitazione dell'idrossido di ferro, intercettando gli ioni Fe^{3+} in soluzione (Deneux-Mustin et al., 2001).

4.3.1.2. Additivi organici

I condizionanti organici vengono comunemente chiamati polielettroliti organici, poiché in acqua si dissociano in un elevato numero di ioni negativi (polielettroliti cationici che sono i più utilizzati) o positivi (polielettroliti anionici), che incrementano la conducibilità della soluzione. Sono catene di monomeri uniti, per polimerizzazione, in lunghe catene lineari o ramificate con gruppi funzionali localizzati periodicamente lungo la catena.

Questa struttura opera l'azione di condizionamento attraverso tre fasi fondamentali:

- adsorbimento del polimero sulla fase solida;
- neutralizzazione delle cariche delle particelle del fango, con conseguente compressione del doppio strato e riduzione del potenziale elettrico all'interno dello strato diffuso;
- formazione di ponti elettrostatici tra le particelle colloidali, con creazione di una struttura tridimensionale in cui le particelle colloidali vengono avvolte dai singoli segmenti del polielettrolita, venendo a costituire una rete di fiocchi porosi (bridging) (Marinetti, 2007).

I monomeri più utilizzati sono l'acrilammide e l'acido acrilico, che per polimerizzazione formano la poliacrilammide, che è un composto non ionico.

È relativamente recente, nel campo della formulazione di polimeri, l'uso di polielettroliti in grado di generare molecole fortemente ramificate e strutturate, comunque solubili in acqua. Questa struttura caratterizza molti dei polimeri cationici attualmente in commercio, i quali sono spesso indicati con le sigle XL, FS, FL e FLX. Confrontata con prodotti analoghi senza connessioni incrociate, la struttura modificata richiede un dosaggio maggiore per raggiungere le prestazioni

ottimali, ma i fiocchi che si ottengono sono più grandi e caratterizzati da una maggiore resistenza meccanica. Flocculanti di questo tipo sono attualmente utilizzati nel caso di meccanismi di disidratazione che esercitano elevati sforzi di taglio (centrifuga) oppure per i quali i convenzionali polimeri non consentono di ottenere le medesime prestazioni dei condizionanti inorganici.

I polielettroliti si differenziano, principalmente, per la loro densità di carica ed il loro peso molecolare. Polielettroliti ad alto peso molecolare, a causa della loro lunga catena, tendono ad esplicare la loro azione prevalentemente per bridging, formando fiocchi in cui un alto numero di particelle colloidali è intrappolato all'interno di poche, ma lunghe, catene polimeriche. Questo meccanismo può comportare l'inglobamento all'interno delle catene di elevate quantità di acqua; inoltre, i siti attivi del polielettrolita potrebbero non essere sufficienti per determinare una completa neutralizzazione delle cariche sulle particelle colloidali. I polielettroliti a peso molecolare basso o medio, invece, operano prevalentemente per neutralizzazione della carica; necessitano generalmente di dosi maggiori rispetto ai polimeri a lunga catena, a causa della loro ridotta capacità di bridging, ma consentono di ridurre maggiormente l'acqua legata nel fango. Polielettroliti ad alto peso molecolare creano fiocchi che, pur essendo più resistenti rispetto a quelli ottenuti con condizionanti a basso peso molecolare (a causa della formazione di maggiori quantità di ponti interparticellari), hanno una maggiore elasticità, vista l'elevata repulsione elettrostatica presente tra le particelle che li compongono. Rispetto ai polimeri caratterizzati da basso peso molecolare, polielettroliti ad elevato peso molecolare sembrano garantire una sufficiente efficienza per intervalli più ampi della richiesta di condizionante; questo assicura un trattamento adeguato anche in presenza di una discreta variabilità delle caratteristiche del fango oppure delle condizioni di alimentazione (Saveyn et al., 2005).

La densità di carica può essere variata alternando opportunamente tra loro monomeri dotati di carica elettrica con monomeri neutri; è evidente, quindi, che la carica totale è dovuta esclusivamente al contributo di una fissata percentuale del numero totale di unità che costituiscono la molecola. Polielettroliti ad alta densità di carica tendono ad interagire molto con i colloidali ed a neutralizzare le loro cariche superficiali. Per contro, quando la densità di carica è molto bassa, i siti attivi che possono operare la neutralizzazione sono di numero ridotto, ed il meccanismo di condizionamento prevalente è quello del bridging; formano quindi fiocchi caratterizzati da struttura flessibile, buona resistenza agli sforzi di taglio, ma alta ritenzione dell'acqua. L'utilizzo di polimeri con media ed alta densità di carica garantisce invece migliori caratteristiche di disidratabilità, ma gli aggregati che ne derivano sono meno resistenti agli sforzi (Saveyn et al., 2005).

Le dosi di condizionanti organici per raggiungere condizioni di buona disidratabilità del fango, sono sempre molto inferiori a quelle dei condizionanti inorganici. L'utilizzo di calce e cloruro

ferrico può provocare un incremento del peso secco del fango compreso tra il 20% e il 50% del valore originale; le dosi di polielettrolita comunemente utilizzate portano ad un aumento dell'1% circa. La significativa crescita dei volumi di fango che ne deriva presenta numerose ed evidenti ripercussioni, quali l'incremento dei costi per la disidratazione, causato semplicemente dalla differente portata di fanghi da trattare, così come l'aumento degli oneri associati al trasporto e allo smaltimento finale del fango disidratato.

4.4. DISIDRATAZIONE

Tutti i processi di separazione attraverso filtrazione portano allo sporcamento della tela filtrante, con relativa formazione di un strato poroso o pannello dovuto all'accumulo progressivo delle particelle sulla sua superficie a contatto con la sospensione da trattare. Quando in questa sono presenti particelle di dimensioni eterogenee, come nel caso dei fanghi non condizionati, la componente fine, con dimensioni inferiori ai 100 μm , tende ad occludere i canali liberi dello strato poroso, ostacolando il drenaggio e l'allontanamento dell'acqua e peggiorando quindi la disidratabilità del fango. Un fango ben disidratabile è quindi costituito da particelle di dimensioni relativamente omogenee, meglio se di elevata granulometria, e scarsamente deformabili per effetto della pressione applicata.

L'equazione fondamentale della filtrazione è derivata dalla legge di Darcy, con il volume d'acqua che attraversa il filtro nell'unità di tempo, espresso dall'equazione (1):

$$Q = \frac{dV}{dt} = \frac{A \Delta p}{\mu(R^* h + R_f)} \quad (1)$$

dove:

V = volume di liquido filtrato;

A = superficie del filtro;

Δp = differenza di pressione tra le due facce del filtro;

μ = viscosità del filtrato (da assumersi pari a quello dell'acqua alla stessa temperatura);

h = altezza del pannello di fango disidratato sul filtro;

R^* = resistenza alla filtrazione del fango per un'altezza unitaria del pannello;

R_f = resistenza alla filtrazione della carta filtro.

Detti allora v_p e p_p , rispettivamente, il volume ed il peso secco del pannello formatosi per unità di volume del filtrato, h vale:

$$h = \frac{v_p V}{A} = \frac{v_p V}{A} \frac{p_p}{p_p} = \frac{p_p V}{A} \frac{v_p}{p_p} \quad (2)$$

Se ora si indica con $SRF = \frac{v_p}{p_p} R^*$ la resistenza specifica alla filtrazione, espressa in mkg^{-1} , la

(1) diventa la (3):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A\Delta p}{\mu\left(\frac{p_p V}{A} R^* \frac{v_p}{p_p} + R_f\right)} = \frac{A^2 \Delta p}{\mu(p_p V SRF + AR_f)} \quad (3)$$

La SRF si determina con test di laboratorio condotti con apparecchi filtranti dotati di un supporto per tele filtranti o filtri carta, a cavallo dei quali viene applicata una differenza di pressione costante. Grazie alla differenza di pressione applicata tra le due facce del filtro, la componente liquida del fango defluisce nel sottostante cilindro graduato di raccolta, mentre la componente solida è trattenuta dal filtro e forma, progressivamente, il pannello di fango. Inizialmente, la resistenza opposta al passaggio dell'acqua dipende solo dalla presenza del filtro; al procedere dell'operazione, però, il pannello determina una resistenza aggiuntiva che va crescendo man mano che aumenta il suo spessore, fino a divenire largamente preponderante rispetto a quella della tela. Tra le apparecchiature utilizzabili per l'esecuzione delle prove di filtrazione, esistono apparecchiature operanti in depressione (imbuto di Buchner) o dispositivi da laboratorio nei quali la pressione viene applicata tramite l'uso di un gas compresso.

Integrando la 3 per Δp costante, si ottiene la (4):

$$\int_0^t d\bar{t} = \int_0^V \frac{\mu(p_p V SRF + AR_f)}{A^2 \Delta p} d\bar{V} \quad (4)$$

ovvero la (5):

$$t = \frac{\mu p_p SRF}{2A^2 \Delta p} V^2 + \frac{\mu R_f}{A\Delta p} V \quad (5)$$

In un piano $(t/V, V)$ la (5) è l'equazione di una retta di coefficiente angolare $m = \frac{\mu p_p SRF}{2A^2 \Delta p}$ ed

intercetta sulle ordinate $q = \frac{\mu R_f}{A\Delta p}$. Ciò consente di determinare il valore di SRF (ed eventualmente

anche di R_f), rilevando ad intervalli regolari il volume di filtrato raccolto e rappresentando in un piano $(V, t/V)$ i risultati ottenuti. In Figura 1 sono mostrati i risultati di una prova per la determinazione della resistenza specifica alla filtrazione.

Dalla figura è visibile un primo tratto nel quale i punti sperimentali sono allineati su una retta ed un secondo tratto crescente in modo non lineare, che termina con un asintoto verticale in corrispondenza del volume massimo filtrabile (V_L) nelle condizioni operative con le quali è stata condotta la prova. Generalmente, al tratto lineare della curva sperimentale si associa una fase di

filtrazione veloce, nella quale avviene la rimozione dell'acqua libera, cioè della frazione di acqua facilmente rimuovibile, mentre alla seconda parte della curva si associa una fase di compressione del pannello di fango già formato, che consente una ulteriore, lenta, rimozione di acqua principalmente di natura interstiziale o superficiale (Spinosa et al., 2001). La compressione è un fenomeno tanto più importante quanto più sono comprimibili le particelle che costituiscono la sospensione iniziale. Per i fanghi biologici costituisce, quindi, una fase molto importante del processo di disidratazione, in quanto è nel corso di questa lunga fase (a livello di durata è molto superiore alla fase di filtrazione) che viene allontanata gran parte dell'acqua contenuta all'interno del pannello a seguito della rottura dei fiocchi e del rilascio di parte dell'acqua interstiziale e superficiale.

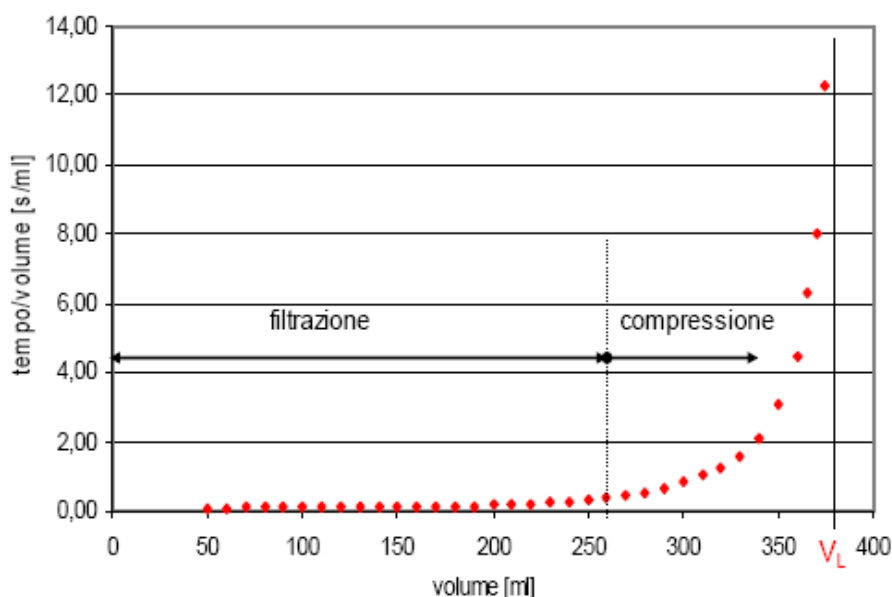


Figura 1. Risultati tipo di un test per determinare la resistenza specifica alla filtrazione (Marinetti, 2007)

Per il conteggio dei tempi e la raccolta dei dati deve attendersi che si sia raggiunto un sufficiente spessore del pannello, condizione in genere soddisfatta con il passaggio di un volume di filtrato pari al 10% del volume iniziale di fango. Trovata la retta interpolante i punti sperimentali, si può ricavare il coefficiente angolare e, note le dimensioni del filtro, la differenza di pressione applicata e determinato p_p come rapporto tra il peso secco del pannello ed il volume complessivo del filtrato V , entrambi determinati al termine della prova, SRF si calcola come riportato nella 6:

$$SRF = \frac{2mA^2\Delta p}{\mu p_p} \quad (6)$$

Il valore di SRF presenta un ampio campo di variabilità, a seconda del tipo di fango considerato. Nel caso di fanghi domestici freschi, sia primari che biologici, i valori sono dell'ordine di 10^{12} - 10^{14} mkg^{-1} . Si tratta di valori incompatibili con la diretta applicazione della filtrazione meccanica,

che, per essere realizzata in tempi ragionevoli, richiede valori di SRF dell'ordine di 10^{11} mkg⁻¹. L'SRF viene spesso usata come parametro di confronto tra diversi set di condizionamento, al fine di definire il reagente e la dose migliore (IRSA - CNR, 1984; Marinetti, 2007).

Oltre all'SRF, per descrivere la disidratabilità del fango è possibile utilizzare un altro parametro descrittivo della velocità di separazione solido – liquido, cioè il tempo impiegato (t_f) per filtrare un volume fissato di acqua (V^*), generalmente espresso come percentuale rispetto al volume di campione iniziale. In letteratura si fa riferimento a questo parametro con il nome di tempo di filtrazione (TTF). In confronto all'SRF, indipendente dal volume di fango filtrato, il t_f è formalmente legato alle condizioni operative e alle caratteristiche del campione (in particolare al volume del campione sottoposto alla prova). Laddove però il TTF è calcolato durante le stesse prove dell'SRF il punto di coordinate ($t_f, t_f/V^*$) è un punto allineato sul tratto rettilineo dei risultati del test di filtrazione. Quindi, esiste un legame diretto tra il tempo di filtrazione e la SRF e di conseguenza i due parametri forniscono indicazioni concordanti riguardo la disidratabilità. La determinazione di t_f risulta, però, di grande utilità nelle prove, soprattutto in quelle con dosi di condizionanti vicine a quelle ottimali, dove si incontrano dei problemi nella registrazione dei dati sperimentali a causa dell'elevata velocità con la quale l'acqua abbandona il pannello di fango. La rappresentazione dei dati raccolti sul piano volume vs tempo/volume, in questi casi, mostra che soltanto un esiguo numero di punti sono allineati a formare la parte rettilinea del grafico. Per questo motivo i dati della resistenza specifica alla filtrazione, calcolata in funzione del coefficiente angolare della parte lineare della curva, potrebbero non essere sufficientemente attendibili. L'utilità pratica del tempo di filtrazione risiede nel fatto che tale parametro è di facile determinazione durante la prova di filtrazione anche in presenza di una elevata velocità di filtrazione (Marinetti, 2007).

5. CARATTERIZZAZIONE BIOLOGICA

5.1. GENERALITÀ

Gli impianti biologici per il trattamento delle acque reflue possono essere considerati come ecosistemi artificiali sottoposti a condizioni estreme. In generale, i trattamenti biologici si basano sul processo di autodepurazione tipico dei corsi d'acqua quale risultato dell'attività delle comunità microbiche. Tuttavia, il processo di trattamento dei fanghi differisce da quello dei corsi d'acqua poiché vi è presente: un elevato flusso di sostanza organica all'interno del sistema; una accelerata attività dei processi di decomposizione; una prevalenza di organismi eterotrofi; un breve turnover della biomassa, che caratterizzano profondamente gli organismi in grado di vivere in questi sistemi artificiali (Madoni, 2004).

Come in ogni altro sistema biologico, la biocenosi che si sviluppa nelle vasche di un impianto ha una peculiare struttura (componenti e fattori) e segue esatte dinamiche nel tempo e nello spazio. Nei fanghi la componente biotica è rappresentata dai decompositori, batteri e funghi, che prendono l'energia per il loro sviluppo dalla sostanza organica disciolta, e dai consumatori che sono i protozoi (flagellati eterotrofici, ciliati, sarcodini o rizopodi) e piccoli metazoi, che predano i batteri dispersi e altri organismi (Curds et al., 1970; Madoni, 1994).

In generale, il processo a fanghi attivi si basa sulla formazione di aggregati batterici (fiocchi di fango) su cui altri microrganismi possono svilupparsi. Perciò una popolazione di organismi con la capacità di attaccarsi o di rimanere strettamente associata al fango ha un distinto vantaggio su altre popolazioni di organismi che nuotano liberamente nella frazione liquida e che sono quindi soggetti ad essere dilavati fuori dal sistema attraverso l'effluente. Se questo è vero per un fango CAS, altrettanto non si può affermare per un fango MBR. Infatti, è comprovata (Judd, 2006) l'esistenza di differenze microbiologiche tra i due fanghi, dovute principalmente all'assenza, nel secondo caso, di un selettore naturale come quello costituito dalle unità di sedimentazione secondaria; la presenza di una membrana, capace di trattenere tutti i microrganismi all'interno del reattore, fa sì che la selezione non sia dovuta a motivi fisici di sedimentabilità, ma esclusivamente biologici di adattamento alle condizioni di operatività del reattore.

5.2. PROTOZOI

In generale, con il termine Protozoi si indicano degli organismi eucarioti (dotate di nucleo) che, pur non rappresentando un gruppo naturale, presentano strutture cellulari tipiche. La classificazione di questi organismi non ha ancora raggiunto una univoca identità di veduta, quindi è stata usata una classificazione molto elementare che, tuttavia, si basa sulla classificazione proposta dalla società internazionale di protozoologia del 1980 (Levine et al., 1980). Tale classificazione ha il vantaggio di non discostarsi troppo, almeno nelle grandi linee, dalla sistematica classica che considera i Protozoi divisi in 4 gruppi principali: Flagellati, Sarcodini, Sporozoi, Ciliati (Ricci, 1989).

I Protozoi, appunto perché unicellulari, ordinariamente sono di piccole dimensioni e di taglia tra 10 e 100 μm ; in molti Flagellati e nei Ciliati il corpo è rivestito da una cuticola resistente, che costituisce la membrana cellulare. Inoltre, vi sono degli organelli (organiti) di movimento, che sono i flagelli nel caso dei flagellati e le ciglia nel caso dei ciliati. Queste ciglia sono presenti durante tutta la vita e nell'adulto possono però anche sparire (Acineti). I flagelli sono lunghi e mobili prolungamenti protoplasmatici con movimenti paragonabili a quelli di una frusta quando viene agitata; di regola, sono uno o pochi sul corpo di ciascun flagellato. Le ciglia sono, invece, delle corte appendici protoplasmatiche che sporgono come sottili setole sul corpo dei ciliati e che si muovono come tanti piccoli remi. Alcuni Protozoi, come i Sarcodini, presentano il corpo nudo, che può emettere e retrarre degli speciali prolungamenti citoplasmatici che servono alla locomozione e che prendono il nome di pseudopodi.

I Protozoi, di regola, si riproducono agamicamente per scissione; tuttavia, esistono per molti protozoi, soprattutto per i ciliati, fenomeni sessuali.

La maggior parte dei Protozoi svolge attività eterotrofica, predando altri organismi o alimentandosi di sostanze organiche disciolte o particellate; tuttavia, vi sono diversi flagellati (fitoflagellati) nel cui citoplasma si trovano numerosi plastidi, che consentono loro di svolgere attività autotrofica. I Protozoi eterotrofici si nutrono per osmosi (molti flagellati), per mezzo di pseudopodi (sarcodini) o per mezzo di una apertura nella membrana cellulare (ciliati) che consente loro di catturare altri organismi (Madoni, 2004).

5.2.1. SARCODINI

I Sarcodini o Amebe sono protozoi privi di membrana cellulare, che si muovono per mezzo di pseudopodi. Questi sono delle proiezioni del citoplasma che consentono alla cellula di avanzare sul substrato e di catturare nel contempo, fagocitandolo, il cibo, che è costituito prevalentemente da particelle di detrito e da batteri. Alcune amebe posseggono una teca di materiale organico o di particelle inorganiche saldate intorno al corpo, in cui i peduncoli fuoriescono da speciali aperture

(Madoni, 1994). Le amebe con teca, solitamente, nei fanghi sono presenti con tre generi, Arcella, Diffugia ed Euglypha, e sono molto abbondanti o dominanti nei fanghi di impianti caratterizzati da basso carico, lungo tempo di ritenzione e alta concentrazione di ossigeno disciolto in vasca, condizioni che permettono di ottenere una completa nitrificazione. In occasione di impianti ad alto carico, queste specie sono sostituite dal ciliato sessile Opercularia e dai ciliati natanti (Madoni et al., 1996)

5.2.2. CILIATI

I ciliati sono un gruppo di protozoi microconsumatori che colonizzano la maggior parte degli ambienti acquatici e terrestri. Le loro dimensioni, relativamente grandi rispetto agli altri protozoi, i loro veloci movimenti, e la loro varietà di forme, li rende particolarmente evidenti all'osservazione microscopica.

Le ciglia di cui sono dotati sono strutturalmente identiche ai flagelli, ma più corte in rapporto alla lunghezza della cellula. Nei ciliati, generalmente, si distinguono le ciglia disposte lungo il corpo (ciliatura somatica) da quelle situate intorno la bocca (ciliatura orale), e in tal caso si parla di protozoi peritrichi, che sono usate per la cattura del cibo. I principali gruppi di ciliati (Oligohymenophora e Polyhymenophora) utilizzano la ciliatura orale per filtrare l'acqua circostante e trattenere le particelle sospese (soprattutto batteri dispersi). Per poter fare questo, gli Oligohymenophora hanno tre membranelle intorno alla bocca (non ben distinguibili all'osservazione microscopica), mentre i Polyhymenophora hanno la ciliatura orale formata da una serie di membrane che si estende dalla parte anteriore della cellula sino al punto di ingestione del cibo (citostoma). Il gruppo dei Kinetofragminophora, raccoglie, invece, ciliati in cui la ciliatura somatica e quella orale non sono ben distinguibili; alcune specie di questo gruppo sono in grado di ingerire grosse particelle di cibo (alghe e filamenti).

La bocca nei ciliati è assai variabile da gruppo a gruppo, sia per quanto riguarda la forma che per quanto riguarda la dimensione e la collocazione. La bocca dei ciliati che si nutrono di alghe o detrito è generalmente dotata di un tubo di rigide stecche (nematodesmi), che consente loro di introdurre il cibo dentro la cellula. Alcuni ciliati come i Suttori (Acineta, Podophrya, Tokophrya), non hanno un citostoma vero e proprio. Essi sono dotati, però, di una serie di lunghi e rigidi tentacoli provvisti di ventosa terminale con cui catturano altri ciliati. Questi ciliati, inoltre, sono prevalentemente sessili e non hanno ciliatura visibile tranne che durante lo stadio mobile "larvale" in cui la ciliatura è presente per consentire la locomozione.

Oltre la ciliatura e la bocca, il principale carattere che permette di classificare i ciliati dei fanghi è la loro forma di vita: batteriofagi o carnivori.

I ciliati batteriofagi dei fanghi possono essere suddivisi in tre gruppi funzionali sulla base del loro comportamento:

- natanti (free-swimmers), che nuotano nella frazione liquida e rimangono in sospensione nella vasca di sedimentazione;
- mobili (crawlers), che pur essendo forme libere, abitano il fiocco di fango sulla cui superficie si spostano o strisciano;
- sessili (attached), che sono stabilmente fissati, mediante un peduncolo, al fiocco di fango e quindi precipitano con esso durante la sedimentazione.

Tra i ciliati carnivori, invece, si osservano sia forme liberamente natanti che forme sessili (Suttori) (Madoni, 1994).

Altra importante caratteristica dei ciliati nei fanghi è il loro comportamento alimentare. La maggior parte dei ciliati presenti negli impianti di trattamento biologico dei liquami si nutre di batteri dispersi nella miscela aerata. Alcuni ciliati, tuttavia, sono predatori di altri ciliati; altri ancora si alimentano di una varietà di organismi comprendente ciliati, flagellati e batteri dispersi. Ad esempio, vi sono ciliati come la *Chilodonella* che, avendo la bocca posta in posizione ventrale, possono “raschiare” i batteri adagiati sulla superficie del fiocco. Tutti i ciliati batteriofagi creano delle correnti ciliari per incanalare i batteri sospesi nella frazione liquida verso la regione orale. Così, mentre i ciliati natanti e sessili entrano in competizione per i batteri dispersi nella frazione liquida, i mobili, che sono in stretta prossimità della superficie del fiocco di fango, occupano una differente nicchia ecologica, nutrendosi di particelle che sono lievemente adagate sul fiocco e che vengono asportate facilmente attraverso le correnti ciliari. Come è possibile vedere dalla Figura 1, i ciliati natanti (A) e sessili (B) competono per i batteri dispersi nel mixed-liquor, mentre i ciliati mobili (C) raccolgono i batteri dispersi che si trovano adagiati sulla superficie del fiocco.

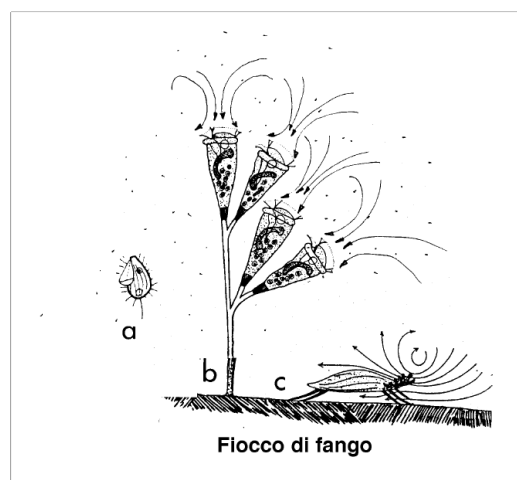


Figura 1. Meccanismi di filtrazione dei batteri da parte dei vari gruppi di ciliati batteriofagi (Madoni et al., 1996)

I ciliati mobili di fondo e sessili sono due gruppi di ciliati che normalmente co-dominano la microfauna dei fanghi. Tuttavia, in occasione di condizioni transitorie dell'impianto, che riducono l'efficienza depurativa, questi ciliati possono incrementare repentinamente la loro densità numerica e rappresentare oltre l'80% dell'intera microfauna.

I ciliati sessili sono in grado di svilupparsi entro un largo spettro di fattore di carico; tuttavia, a valori compresi tra 0.3 e 0.6 $\text{Kg}_{\text{BOD}}(\text{Kg}_{\text{MLSSd}})^{-1}$, questi ciliati spesso dominano la microfauna ed in occasione di valori superiori essi co-dominano insieme ai flagellati. Il rapporto di abbondanza tra ciliati mobili di fondo e sessili sembra essere associato alle performance dell'impianto. La migliore qualità dell'effluente finale sembra essere, infatti, ottenuta in occasione di valori del rapporto ciliati mobili di fondo/sessili superiore a 0.5. Tra i ciliati sessili vi sono alcune specie come *Vorticella microstoma* e *Opercularia* spp. che possono sopravvivere e crescere in fanghi sottoposti a condizioni ambientali critiche (carenza di ossigenazione, input di sostanze tossiche, etc.).

Invece, i ciliati batteriofagi natanti sono normalmente molto abbondanti nel liquame e colonizzano la vasca di aerazione durante la fase iniziale di messa in funzione dell'impianto, quando i batteri fiocco formatori sono ancora scarsamente presenti e conseguentemente i ciliati sessili sono ancora assenti. Tuttavia, essi sono presto sostituiti dalle forme sessili con le quali entrano in competizione per la predazione dei batteri dispersi. I ciliati sessili, infatti, sono dei filtratori molto più efficienti dei ciliati natanti nel convogliare i batteri dispersi nella regione orale per mezzo delle correnti ciliari. Un impianto produce un effluente di alta qualità quando il fango è dominato dalle forme sessili e mobili di fondo; quando dominano i ciliati natanti, tuttavia, la qualità dell'effluente è scarsa, e diventa pessima quando i ciliati sono del tutto assenti. Piccoli ciliati natanti talvolta dominano la microfauna di impianti che operano ad età del fango troppo breve oppure ad alto carico in carenza di ossigenazione. Questi ciliati batteriofagi richiedono alte concentrazioni di batteri dispersi per sopravvivere ma resistono meglio, di altri componenti della microfauna, agli affluenti tossici ed alla carenza di ossigenazione. Deve essere sottolineato che a questo gruppo appartengono solo ciliati batteriofagi; forme natanti carnivore non devono essere inseriti in questo gruppo (Madoni et al., 1996).

5.2.3. FLAGELLATI

I flagellati presentano un solo tipo di nucleo e sono dotati di uno o più flagelli. Si riproducono sessualmente per scissione binaria longitudinale. Tra questi protozoi vi sono organismi che si alimentano in modo autotrofico con l'aiuto di pigmenti fotosintetici (fitoflagellati) ed altri con alimentazione eterotrofica (zooflagellati). Alcune forme sono in grado di comportarsi da autotrofi o eterotrofi a seconda delle condizioni ambientali. Nei fanghi, i piccoli flagellati eterotrofici sono in

genere molto comuni e spesso molto numerosi. Piccole quantità di flagellati di larghe dimensioni possono essere osservate in fanghi che ricevono liquami diluiti o che presentano basso carico (Madoni, 1994). I piccoli flagellati eterotrofici normalmente dominano la microfauna durante la fase di avvio dell'impianto, quando i batteri fiocco formatori sono ancora scarsamente presenti. Essi si nutrono di batteri dispersi e nel tempo sono sostituiti dai ciliati batteriofagi; al contrario, la massiccia presenza di questi protozoi in un fango maturo è associata ad una cattiva performance biologica dell'impianto, dovuta a fango poco areato, carico troppo alto, ingresso di sostanze in fermentazione.

I flagellati risultano essere i soli protozoi presenti nei fanghi con un fattore di carico superiore a $0.9 \text{ Kg}_{\text{BOD}}(\text{Kg}_{\text{MLSSd}})^{-1}$. Essi entrano continuamente nell'impianto attraverso il liquame, in cui si trovano in elevate quantità. Normalmente, nei fanghi questi protozoi subiscono la competizione dei ciliati batteriofagi, e sono fortemente sottoposti a predazione da parte di altri ciliati; così la loro presenza nei fanghi è limitata a pochi individui. In caso di disfunzioni dell'impianto, il loro numero può aumentare, per cui possono considerarsi indicatori di una diminuzione di efficienza depurativa. I flagellati di taglia più larga si osservano meno frequentemente nei fanghi, dove raggiungono difficilmente alte densità di popolazione. La loro presenza è associata a liquami caratterizzati da sostanza organica molto diluita (Madoni et al., 1996).

5.3. METAZOI

I metazoi sono animali costituiti da più cellule riunite a formare tessuti e organi. La loro complessità è tale per cui, generalmente, il loro ciclo riproduttivo è più lento di quello dei protozoi. Per questo motivo la loro presenza negli impianti di depurazione dei fanghi è limitata ad alcune forme semplici, con tempi di generazione minori dell'età del fango. I metazoi con effettiva possibilità di sviluppo all'interno della vasca di aerazione sono Rotiferi, Nematodi e Gastrotrichi. Altre forme, come crostacei, larve di insetti, oligocheti, etc., possono essere osservate sporadicamente nel fango attivo; tuttavia, queste forme entrano passivamente nell'impianto attraverso il liquame, senza avere reali possibilità di riprodursi prima di uscire attraverso l'effluente finale (Madoni, 1994).

5.4. RELAZIONI TRA LA MICROFAUNA DEI FANGHI E L'EFFICIENZA DEPURATIVA

I sistemi biologici dei sistemi a fanghi attivi, sono caratterizzati da popolazioni in continua competizione per il cibo. La crescita dei decompositori, prevalentemente batteri eterotrofici,

dipende dalla qualità e quantità di sostanza organica disciolta. Per i predatori, invece, la crescita dipende dalla disponibilità di prede. I batteri dispersi sono, quindi, il cibo per i flagellati eterotrofici e per i ciliati batteriofagi, che a loro volta diventano preda degli organismi carnivori. Le relazioni di competizione e predazione creano oscillazioni e successioni di popolazioni sino al raggiungimento di una stabilità dinamica. Ciò è strettamente dipendente dalle manovre gestionali e dalle caratteristiche progettuali dell'impianto atte a garantire la maggiore efficienza depurativa (Modoni, 1986).

Lo sviluppo della microfauna avviene, generalmente, in tre fasi distinte, che si susseguono dall'avvio dell'impianto sino alla sua stabilizzazione. La fase iniziale dell'impianto è caratterizzata dalla presenza di specie tipiche dette "pioniere" e che sono rappresentate, principalmente, da ciliati natanti e da flagellati che sono indipendenti dalla presenza di fango. Queste specie non possono essere considerate tipiche componenti dell'ecosistema. La seconda fase è caratterizzata dal forte sviluppo di ciliati ed inoltre la comunità presenta un'alta ricchezza di specie, ma la composizione della comunità varia con il progressivo aumento della quantità di fango. Le forme natanti sono presenti solo durante i primi giorni di colonizzazione e sono gradualmente sostituite dalle forme sessili e mobili di fondo. La fase di steady-state è caratterizzata da una microfauna, la cui struttura in specie riflette le condizioni stabili raggiunte nella vasca. Ciascuna delle tre fasi è caratterizzata da una tipica struttura in specie: i ciliati natanti batteriofagi, come gli imenostomi coloidium, Cyclidium e Paramencim, sono tipici della prima fase di colonizzazione mentre le Epistylis, Vorticella e ciliati mobili di fondo sono caratteristici della terza fase (Madoni, 1994).

Un impianto a regime non dovrebbe ospitare specie caratteristiche della fase di colonizzazione, a meno di malfunzionamenti che provochino un regresso nelle condizioni ambientali, come perdite di fango, carenze di ossigenazione, variazioni nel tempo di ritenzione del liquame e dell'età del fango, variazioni importanti nel carico organico in ingresso. Tuttavia, alcune condizioni operative dell'impianto possono condizionare pesantemente la struttura in specie della microfauna. Un basso HRT o una breve età del fango possono rimuovere diversi organismi della comunità microbica e alcune specie che non possono riprodursi abbastanza velocemente da compensare tale perdita potranno essere perse dal sistema. Quindi, in tal caso, sono favorite le specie con rapidi tassi di riproduzione, generalmente i protozoi più piccoli, come i flagellati eterotrofici e i piccoli ciliati. Gli impianti con alti HRT e alta età del fango ospiteranno la più alta diversità di organismi, comprendendo anche piccoli metazoi che, contrariamente alla maggior parte dei protozoi, hanno lunghi tempi di generazione. I sistemi ad alto fattore di carico richiedono una più alta quantità di ossigeno, e, in caso di carenza di ossigenazione, saranno favoriti gli organismi quali flagellati eterotrofici, amebe nude e piccoli ciliati natanti, che normalmente si trovano in habitat inquinati da

sostanza organica. Al diminuire del carico, la diversità degli organismi che possono colonizzare la miscela areata nella vasca di aerazione aumenta, come è visibile dalle Figure 2 e 3, dove ai numeri corrispondono: 1-3, Piccoli flagellati; 4, Grandi flagellati; 5, Amebe nude; 6, *Uronema nigricans*; 7, *Acinertia uncinata*; 8, *Aspidasca*; 9, *Cinetochilum margaritaceum*; 10, *Chilodonella*; 11, *Litonotus*; 12, *Trochilia minuta*; 13, *Vorticella microstoma*; 14, *Opercularia*; 15, *Vorticella convallaria*; 16, *Arcella*; 17, *Euglypha*; 18, *Trithignostoma*; 19, *Euplotes*; 20, *Carchesium*; 21, *Suttoria*; 22, *Paramecium*; 23, *Epistylis*; 24, *Prodom*; 25, *Spirostomum*; 26, *Vaginicola*; 27, Nematodi; 28, Rotiferi. Negli impianti a basso carico si osserva un numero più alto di specie ma il numero degli individui è generalmente basso (Madoni, 2004).

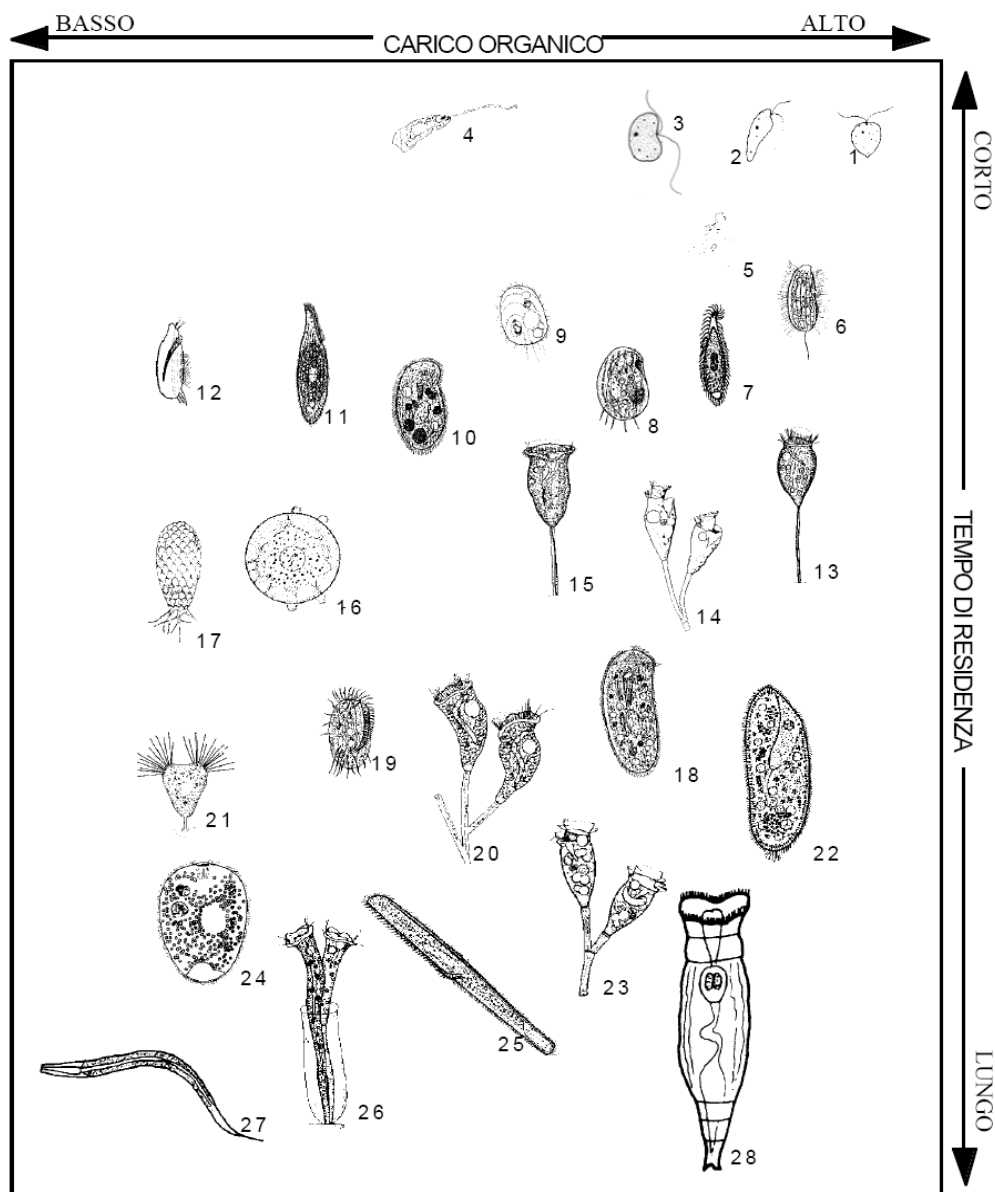


Figura 2. Relazione tra carico del fango, età del fango e presenza di specie appartenenti alla microfauna dei fanghi (Madoni, 2004)

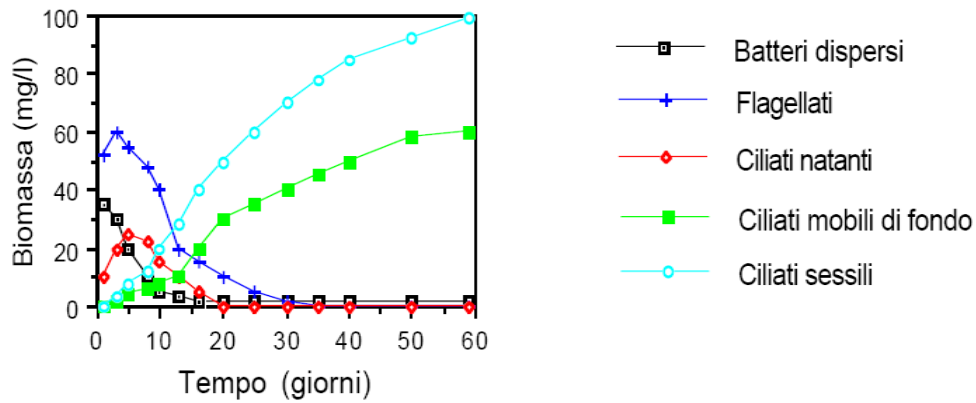


Figura 3. Dinamica di colonizzazione del fango (Madoni, 2004)

Generalmente, i protozoi ciliati sono molto numerosi in tutti i tipi di processo di trattamento aerobico dei liquami, raggiungendo la densità di 10000 cellule per ml di miscela areata di fango; ciò comporta che essi rappresentino circa il 9% dei solidi sospesi. Sebbene siano state segnalate oltre 230 specie di protozoi (di cui 33 flagellati, 25 rizopodi, 6 actinipodi e 160 ciliati) nei vari tipi di trattamento aerobico, solo un limitato numero di esse ricorre frequentemente (Curds et al., 1970; Madoni et al., 1981).

È stato dimostrato che i protozoi ciliati migliorano la qualità dell'effluente attraverso la predazione della maggior parte dei batteri dispersi nella miscela areata che continuamente entrano nel sistema con il liquame (Curds et al., 1968). In assenza di ciliati, infatti, l'effluente del sistema è caratterizzato da BOD più elevato e da alta torpidità, per la presenza di molti batteri dispersi. Nella vasca di aerazione degli impianti, quindi, si stabilisce una vera e propria rete trofica, il cui diagramma semplificato è illustrato in Figura 4.

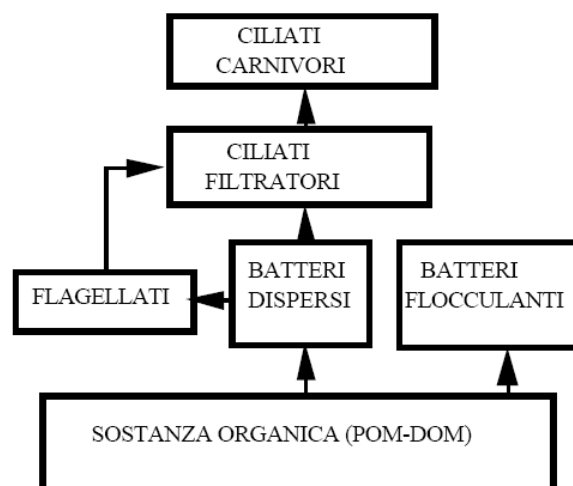


Figura 4. Rete trofica dei fanghi. Le frecce indicano il percorso della materia e dell'energia (Madoni, 1994)

Ricerche effettuate sulla modalità di colonizzazione e sulla successione delle popolazioni dei fanghi, hanno evidenziato il ruolo dei protozoi come indicatori di efficienza degli impianti e hanno

dimostrato l'effetto determinante delle condizioni ambientali nella vasca di aerazione sulla comunità di ciliati (Curds, 1966; Curds, 1971; Madoni, 1982).

La struttura in specie della microfauna è, quindi, un valido strumento diagnostico ad integrazione dei parametri con cui si valuta solitamente la performance di un impianto. Secondo il criterio generale degli indicatori biologici, la presenza o la scomparsa di specie particolari, così come l'intera composizione della microfauna, può essere considerata buon indicatore dell'efficienza biologica di depurazione del fango.

In sintesi, un efficiente fango presenta le seguenti caratteristiche:

- alta densità della microfauna ($> 10^6$ organismi per litro);
- microfauna composta principalmente da forme di mobili di fondo e sessili, con flagellati praticamente assenti;
- comunità altamente diversificata, dove nessun gruppo o specie domina numericamente sugli altri oltre un fattore 10.

Quando questo quadro non si presenta, l'identificazione del gruppo dominante permette di diagnosticare il particolare stato dell'impianto.

L'identificazione delle specie della microfauna, inoltre, permette di ottenere informazioni più complete sulla efficienza biologica della vasca di aerazione. Infatti, se è vero, che una microfauna ricca di forme sessili e mobili indica una migliore efficienza rispetto a quella in cui dominano ciliati natanti, è anche vero che differenti combinazioni di specie sessili e mobili esprimono comunità diverse tra loro anche per differenti condizioni ambientali. Ciascuna specie è in grado di aggiungere informazioni più dettagliate rispetto a quelle ottenute dai soli gruppi funzionali. Un esempio è fornito dai ciliati sessili *Vorticella convallaria* e *Vorticella microstoma*. Questi due ciliati peritrichi sono in diretta competizione nel fango. *V. microstoma* si osserva soprattutto durante la prima fase di colonizzazione e poi viene sostituita da *V. convallaria* che raggiunge alte densità quando l'impianto è a regime. In condizioni di scarsa aerazione, tuttavia, si osserva l'alternanza tra le due specie, dovuta alla loro differente tolleranza alla carenza di ossigeno (Madoni, 2004)

Quindi, è possibile selezionare i componenti della microfauna in gruppi positivi e negativi. I gruppi positivi sono i ciliati mobili di fondo, i sessili e le amebe con teca; i gruppi negativi sono i piccoli flagellati, i ciliati natanti e i peritrichi *Vorticella microstoma* e *Opercularia* spp. Densità e diversità della microfauna, inoltre risultano essere altamente correlate con le performance dell'impianto (Madoni et al., 1996)

Come precedentemente ricordato, tutto quello fin qui introdotto è ampiamente comprovato per un fango CAS; analisi, invece, condotte su fango MBR hanno mostrato l'esistenza di differenze

microbiologiche tra i due fanghi (Judd, 2006). Queste sono da annoverare sicuramente alla presenza della membrana e non della sedimentazione secondaria per la separazione del fango dalla miscela aerata, ma ruolo altrettanto importante è da attribuire alle differenze tra concentrazioni di SST, età del fango e fattori di carico tra impianti CAS ed MBR. Alcuni autori (Çiçek et al., 1999; Witzig et al., 2002) hanno trovato che protozoi, organismi filamentosi, nematodi e ciliati erano presenti in basse concentrazioni in impianti MBR a basso HRT rispetto a quelli CAS. Altri, invece, hanno riportato una maggiore concentrazione di protozoi, soprattutto flagellati e ciliati natanti, in impianti MBR operanti allo stesso SRT di quelli CAS ma con HRT elevati (maggiori di 20 ore) (Ghyoot et al., 2000).

6. MATERIALI E METODI

6.1 IMPIANTI PILOTA

Gli impianti pilota utilizzati per condurre le attività sperimentali sono due, in dotazione, rispettivamente, al gruppo di ricerca operante presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria ed Ambientale (LISeA) del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale (DIGA) della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Napoli Federico II ed al gruppo denominato BIOMATH, del Dipartimento di Applied Mathematics, Biometrics and Process Control della Facoltà di Bioscience Engineering dell'Università di Ghent (Belgio).

6.1.1. IMPIANTO PILOTA DEL GRUPPO DI RICERCA DEL LISEA

L'impianto pilota in dotazione al LISeA si avvale di membrane sommerse piane, di microfiltrazione.

La progettazione dell'impianto pilota è stata ispirata alla possibilità di simulare sia i processi di rimozione del substrato carbonioso, che quelli di rimozione del substrato azotato, anche per rispondere alle indicazioni normative in materia di riutilizzo delle acque reflue (D.M. 185/2003). Per tale motivo, nella scelta del ciclo di trattamento, si è optato per quello di pre-denitrificazione, coerentemente con quelle che sono le soluzioni preferite nel campo della depurazione delle acque reflue urbane e della maggior parte di quelle industriali.

Rispetto ai cicli di post-denitrificazione, infatti, il ciclo di pre-denitrificazione non richiede l'apporto di carbonio esogeno per il sostentamento dei batteri eterotrofi responsabili della riduzione dei nitrati ad azoto gassoso, giacché questo carbonio è presente nel refluo influente alla fase di denitrificazione. Si ha, inoltre, un possibile risparmio dei volumi della fase aerobica, in cui operano sia biomasse autotrofe, per lo sviluppo del processo di nitrificazione, che biomassa eterotrofe, per l'ossidazione del carbonio organico.

Come indicato in Figura 1, il ciclo di trattamento comprende le seguenti fasi:

- anossica, per la denitrificazione;
- aerobica (detta di nitrificazione combinata), per l'ossidazione del substrato carbonioso e la nitrificazione dell'azoto presente in forma ridotta;
- di separazione, che ha luogo nello stesso reattore che costituisce la fase aerobica.

A completamento del ciclo sono presenti inoltre:

- una fase di accumulo del liquame sintetico concentrato da sottoporre a trattamento, diluito on-line con acqua di rete, grazie ad un sistema di controllo automatico;
- un circuito di ricircolo del fango e della miscela aerata, atti a garantire la necessaria concentrazione di biomassa nei reattori biologici, e la disponibilità dei nitrati nel bacino di denitrificazione;
- una linea gas, indispensabile per il rifornimento dell'ossigeno necessario allo sviluppo dei processi aerobici nella fase di ossidazione-nitrificazione, ma anche alla pulizia della membrana nella fase di separazione.

Si evince, quindi, che l'impianto pilota è privo di trattamenti preliminari e primari; questi sono necessari, negli impianti a scala reale, per evitare che corpi estranei, come capelli, particelle filamentose o grossolane, possano provocare danni alle membrane e, di conseguenza, condizionarne il corretto funzionamento, con susseguente riduzione dell'efficienza depurativa dell'impianto. È stato possibile eliminare i trattamenti preliminari e primari poiché il refluo da trattare è stato preparato sinteticamente in laboratorio, simulando le caratteristiche principali di un refluo urbano.

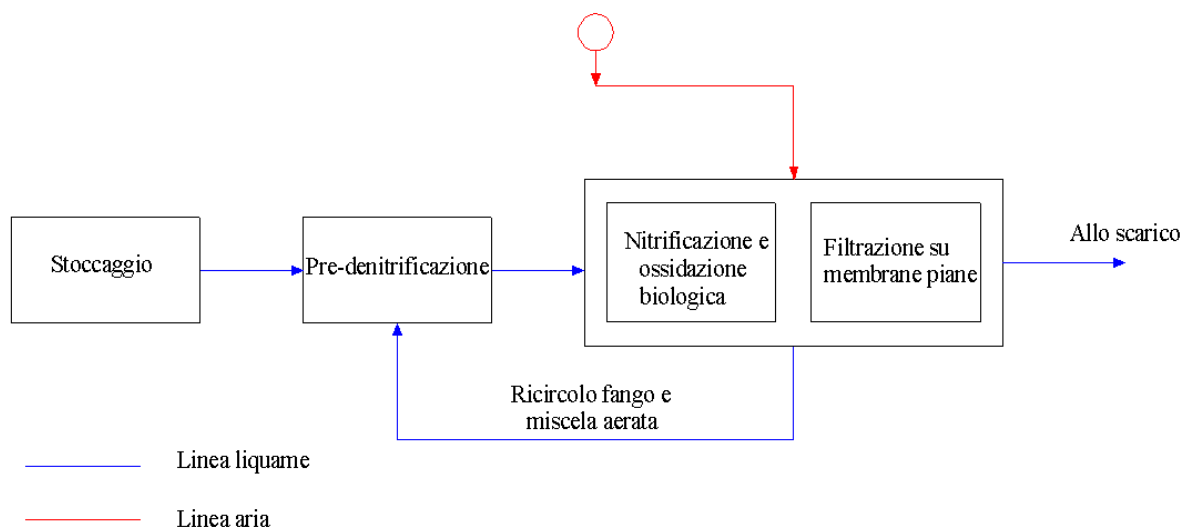


Figura 1. Ciclo dell'impianto

L'impianto pilota, il cui schema è riportato in Figura 2, è costituito, dunque, da 3 reattori, indicati con i simboli R1, R2, ed R3, da utilizzarsi, rispettivamente, per: lo stoccaggio del liquame concentrato (R1); l'attuazione del processo di denitrificazione (R2); la conduzione del processo di nitrificazione combinata e di separazione fisica su membrane piane per microfiltrazione (R3).

Di seguito vengono illustrati i criteri utilizzati per la progettazione dei suddetti reattori, nonché i parametri di dimensionamento all'uso adottati e le loro caratteristiche dimensionali.

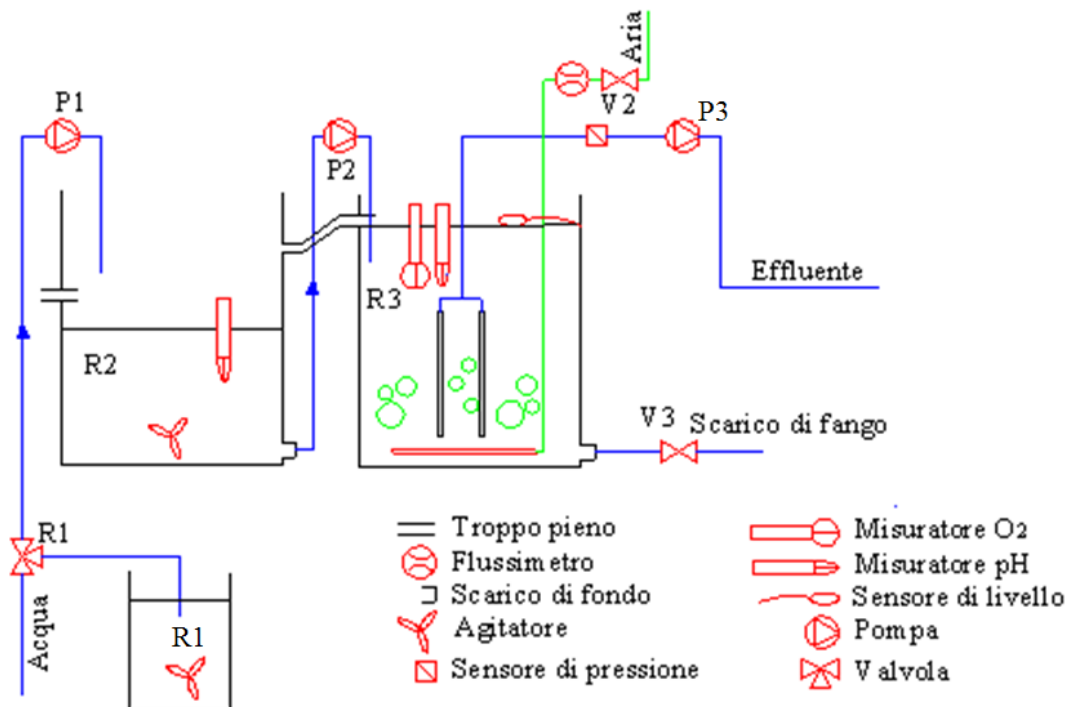


Figura 2. Schema dell'impianto

In fase di progetto dell'impianto è stato considerato che il reattore R1 dovesse essere destinato allo stoccaggio di un liquido costituente il concentrato di quello alimentato nel reattore, nella misura di 15 volte (D). Esso è stato dimensionato, dunque, considerando un tempo di detenzione idraulico, HRT_{R1} , pari a 8 giorni (in modo da poter usufruire di una certa elasticità gestionale nella preparazione del liquame sintetico) ed una portata influente all'impianto, Q , pari a $0.105 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$: tenuto conto del suddetto fattore di diluizione, D , il volume del reattore, V_{R1} , è risultato, attraverso la (1), uguale a 56 l:

$$V_{R1} = \frac{Q}{D} \cdot HRT_{R1} \quad (1)$$

Esso è costituito da un serbatoio circolare del volume di 60 l. Per diluire il refluo concentrato e poter, quindi, alimentare l'impianto, è stato necessario predisporre un ulteriore serbatoio, alimentato in continuo attraverso un collegamento idraulico con la rete idrica e con capacità di circa 40 l, fissata da un galleggiante installato al suo interno; questo consente, anche, di avere uno scollegamento idraulico tra la rete stessa e l'impianto.

I reattori R2 e R3, rispettivamente destinati, come detto, allo sviluppo del processo biologico di denitrificazione ed a quello di nitrificazione combinata, sono stati progettati, in via preliminare, applicando il modello proposto da Esposito et al. (2003), facendo riferimento alle caratteristiche dell'influente riportate nella Tabella I ed a valori delle concentrazioni dei parametri inquinanti nell'effluente in linea con le disposizioni normative in tema di utilizzo (Tabella II).

Tabella I. Caratteristiche dell'influente

PARAMETRO	VALORE	UNITÁ
Portata in ingresso	0.105	$m^3 d^{-1}$
Temperatura	15	$^{\circ}C$
pH	7.5	
BOD ₅ influente	290	$gBOD_5 m^{-3}$
N-NH ₄ influente	60	$gN-NH_4 m^{-3}$

Tabella II. Concentrazioni richieste all'effluente

PARAMETRO	VALORE	UNITÁ
BOD ₅ effluente	20	$gBOD_5 m^{-3}$
N-NH ₄ effluente	2	$gN-NH_4 m^{-3}$
N-NO ₃ effluente	13	$gN-NO_3 m^{-3}$

Per quanto riguarda, infine le costanti cinetiche e stechiometriche, sono stati adoperati valori desunti dalla letteratura (Esposito et al., 2003), sintetizzati nella Tabella III, mentre la concentrazione totale di biomassa nel reattore R3 è stata considerata pari a $8000 gSST \cdot m^{-3}$.

Tabella III. Costanti cinetiche

PARAMETRI CINETICI E STECHIOMETRICI	VALORE		UNITÁ
	20 $^{\circ}C$	T $^{\circ}C$	
<i>Rimozione substrato carbonioso</i>			
Velocità massima di rimozione del substrato organico biodegradabile disciolto	5	$5 \cdot 1.02^{(T-20)}$	$gBOD_5 \cdot (gVSS \cdot d)^{-1}$
Costante di semisaturazione del substrato organico biodegradabile disciolto	80		$gBOD_5 \cdot m^{-3}$
Coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi	0.55		$gVSS \cdot (gBOD_5)^{-1}$
Massima velocità di idrolisi del substrato organico biodegradabile sospeso	2.8	$2.8 \cdot 1.04^{(T-20)}$	$gBOD_5 \cdot (gVSS \cdot d)^{-1}$
Costante di semisaturazione del substrato organico biodegradabile sospeso	0.095	$0.095 \cdot 0.898^{(T-20)}$	$gBOD_5 \cdot (gVSS)^{-1}$
Velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi	0.01		d^{-1}
<i>Nitrificazione</i>			
Velocità massima di rimozione dell'azoto ammoniacale	1.7	$1.7 \cdot 1.12^{(T-20)}$	$g(N - NH_4) \cdot (gVSS \cdot d)^{-1}$
Costante di semisaturazione dell'azoto ammoniacale	1		$g(N - NH_4) \cdot m^{-3}$
Costante di semisaturazione dell'ossigeno disciolto	1		$g \cdot m^{-3}$
Coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi autotrofi	0.15		$gVSS \cdot (gN - NH_4)^{-1}$
Velocità di decadimento cellulare per i microrganismi autotrofi	0.01		d^{-1}
Aliquota di substrato azotato consumato, nel processo di sintesi	0.05		$gN - NH_4 \cdot (gBOD_5)^{-1}$
<i>Denitrificazione</i>			
Velocità massima di rimozione dell'azoto nitrico	0.07	$0.07 \cdot 1.12^{(T-20)}$	$gN - NO_3 \cdot (gVSS \cdot d)^{-1}$
Costante di semisaturazione dell'azoto nitrico	0.1		$gN - NO_3 \cdot m^{-3}$
Costante di semisaturazione del substrato organico biodegradabile disciolto riferito al processo di denitrificazione	0.1		$gBOD_5 \cdot m^{-3}$
Coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi riferito al processo di denitrificazione	0.14		$gVSS \cdot (gN - NO_3)^{-1}$
Consumo di substrato organico biodegradabile disciolto per unità di massa di azoto nitrico ridotto nella fase di denitrificazione	4		$gBOD_5 \cdot (gN - NO_3)^{-1}$

In base alle caratteristiche del liquame ed ai parametri di progettazione adottati, applicando il modello citato, sono stati ottenuti i seguenti valori delle variabili incognite:

- portata di fango di supero, $Q_S = 1 \text{ ld}^{-1}$
- portata di ricircolo del fango e della miscelata aerata, $Q_{\text{int}} = 272 \text{ ld}^{-1}$
- tempo di detenzione del fango all'interno dell'impianto, $\text{SRT} = 22.6 \text{ d}$
- volume della fase di denitrificazione, $V_{R2} = 13.6 \text{ l}$;
- volume della fase di nitrificazione, $V_{R3} = 21.5 \text{ l}$.

Per il reattore anossico, R2, è stato utilizzato un contenitore cilindrico alto 120 cm e con diametro netto della sezione orizzontale pari a 33.5 cm. Il volume massimo del reattore è di 44 litri, garantito dalla presenza di uno sfioro laterale posto a 62 cm di altezza dalla base del reattore. Nella parte alta del reattore, a circa 10 cm dal bordo superiore, vi è lo sbocco della connessione idraulica a gravità tra il serbatoio R3 ed R2, necessario per il ricircolo del fango e della miscela aerata. A circa 4 cm dal fondo del reattore si trova uno scarico laterale, attraverso il quale il fango viene prelevato per essere immesso nel reattore aerobico.

Il serbatoio R3 ha, in pianta, una sezione rettangolare, con lati 24.5x14.5 cm e volume massimo pari a 36.24 litri; esso è dotato di uno sfioro laterale che ne fissa il livello idrico ad 88 cm dal fondo, con un volume effettivo pari a 30.8 l. Lo sfioro è collegato tramite una connessione idraulica a gravità al reattore atossico, per consentire il ricircolo del fango e della miscela aerata. All'interno del reattore, nella zona centrale, disposti in parallelo e distanziati di 8 mm, vi sono gli alloggiamenti delle 3 membrane necessarie per il processo di filtrazione. La distanza di affondamento del baricentro delle membrane dal pelo libero è pari a 52.75 cm.

A corredo dell'impianto pilota sono state utilizzate una serie di apparecchiature elettromeccaniche necessarie per il corretto sviluppo dei processi biologici, come indicato in Figura 2.

Ad eccezione del passaggio tra la vasca R3 e R2, per il quale il deflusso avviene a gravità, la movimentazione delle masse liquide tra i differenti serbatoi avviene a mezzo di pompe peristaltiche, garantendo un'elevata elasticità all'impianto. Allo scopo, si sono utilizzate 3 pompe peristaltiche: due, la P1 e la P2, Watson-Marlow 520 Du/R; una, la P3, Watson Marlow Pumps 313.

La necessità di dover evitare la sedimentazione delle sostanze solide ha comportato l'installazione di agitatori nei reattori R1 ed R2. In particolar modo, è stato utilizzato un motore agitatore ad elica a regolazione meccanica IKA RW 20 digital per il reattore R1 e due pompe d'acquario Boyu SP-601F disposte sul fondo di quello R2.

L'immissione di ossigeno atmosferico all'interno del reattore R3 è stata garantita da due soffianti centrifughe, ciascuna collegata ad un diffusore a bolle grosse ed uno a bolle fini collocati sul fondo del reattore. La regolazione della quantità d'aria da insufflare è stata eseguita manualmente, grazie a due flussometri aventi scala di fondo da 0 a 1200 Nlh^{-1} . Il flusso di aria nel reattore aerobico è stato fissato pari a 500 Nlh^{-1} , al fine di garantire, sia una concentrazione di ossigeno disciolto sufficiente all'abbattimento dei substrati organici ed azotati, che un grado di turbolenza idoneo a limitare lo sporcamento delle membrane.

Oltre alle apparecchiature elettromeccaniche citate in precedenza, per il conseguimento delle finalità dello studio, è stato necessario dotare l'impianto di un sistema di controllo automatico, costituito da:

- un trasmettitore Liquisys S COM 253 collegato al sensore OxyMax W COS 41, immerso costantemente nel reattore R3, per la misura dell'ossigeno disciolto e della temperatura;
- un misuratore da campo pH/ION 340i della WTW, utilizzato per la misura del pH nei reattori R2 e R3;
- un'elettrovalvola, la V1, Sirai S307.06 Z130A 24V c.c. a pinza tubo a doppio canale, azionata attraverso un relé temporizzatore, per la diluizione in linea con acqua di rete del refluo sintetico concentrato;
- un'elettrovalvola, la V2, a separazione totale Sirai D244V7 Z530A G1/4x 5.5 24V c.c., per controllare l'immissione d'ossigeno nel reattore R3;
- un interruttore automatico di livello, posizionato 5 cm sotto lo sfioro del reattore R3, per controllarne il livello (nel momento in cui, per qualsiasi motivo, dovesse scendere il livello, l'interruttore si azionerebbe fermando le peristaltiche e lasciando in azione solamente l'aerazione nel reattore aerobico e l'agitazione nel reattore R2, evitando che le membrane si possano scoprire e rimanere, quindi, a contatto con l'aria);
- un trasmettitore di pressione modello Cerabar M PMP41, installato sul tubo di aspirazione del permeato, che effettua la conversione del segnale elettrico inviatogli dal sensore solidale ad esso e ne visualizza il valore su di un bargraf come percentuale del campo di misura. Il campo di misura è diviso in 30 unità, ciascuna unità rappresenta la pressione di -0,033 bar, per cui il 100% del bargraf indica la pressione di 1 bar.

È stato, inoltre, installato un quadro elettrico, alimentato con corrente elettrica ad una tensione di 220 Volt e frequenza 50Hz, che serve le utenze elettriche sopra elencate, con i relativi collegamenti, ad una tensione di 24 Volt in c.a.

Infine, per sorreggere e movimentare i serbatoi e tutte le apparecchiature elettromeccaniche in dotazione all'impianto, queste sono collocate su un carrello movimentabile in "grigliato Keller", che occupa una superficie di 2,50 m².

In definitiva, l'impianto pilota, rappresentato in Figura 3, è costituito da tre reattori: R1 per lo stoccaggio dell'influente; R2 per la denitrificazione; R3 per la nitrificazione combinata e la separazione della biomassa. L'influente, che lo alimenta, è costituito da liquame sintetico, con una composizione che simula quella di un'acqua reflua urbana. L'immissione nel reattore R2 avviene tramite la pompa peristaltica P1.



Figura 3. Foto dell'impianto in dotazione all'unità di ricerca operante presso il LISeA

Il collegamento idraulico tra i reattori R2 e R3 avviene tramite la pompa P2 ed inoltre i due reattori sono altresì collegati, al fine di garantire il ricircolo del fango e della miscela aerata dal reattore aerobico a quello anossico, da una breve connessione idraulica in PVC che porta il fango sfiorante dal reattore R3 a gravità nel reattore R2.

La separazione della biomassa dalla corrente liquida avviene attraverso due membrane piane in polietilene clorurato della Kubota, installate nel reattore R3. L'aspirazione del permeato avviene tramite la pompa P3 che conduce, poi, l'effluente allo scarico; infine, tra le membrane e la pompa, in linea, è installato il sensore di pressione.

I principali parametri di funzionamento che hanno caratterizzato l'impianto pilota nel corso della ricerca sono elencati nella Tabella IV; si sottolinea, che tali valori differiscono da quelli di progetto, in quanto ad essi sono corrisposte le migliori condizioni operative. In particolare:

- la portata di ricircolo è stata elevata per migliorare il rendimento della fase di denitrificazione (cfr. quanto esposto al paragrafo 7.1.1);

- la portata di supero è stata ridotta, con il fine duplice di aumentare sia la concentrazione dei SST, così da portarla a valori tipici degli impianti MBR a scala reale (8000 - 20000 gSST·m³), sia l'età del fango così da avere un fango più resistente ad eventuali cambiamenti delle condizioni ambientali esterne (Liao et al., 2002);
- il volume di esercizio del reattore R3 è stato assunto pari al suo valore massimo, a causa di vincoli tecnici realizzativi del reattore dettati dalla presenza dell'alloggiamento delle membrane.

Tabella IV. Caratteristiche dell'impianto

PARAMETRO	VALORE	UNITA'
Portata influente	105	ld ⁻¹
Portata di ricircolo	315	ld ⁻¹
Portata di supero	0.8	ld ⁻¹
Volume stoccaggio influente (R1)	60	l
Volume reattore anossico (R2)	13.6	l
Volume reattore aerobico (R3)	30.8	l
SRT	55.5	d
SST	9.8	gt ⁻¹
HRT	10.2	h

6.1.2. IMPIANTO PILOTA DEL GRUPPO DI RICERCA BIOMATH

L'impianto a scala pilota in dotazione all'unità di ricerca è rappresentato, in forma schematica, nella successiva Figura 4. Esso è totalmente equipaggiato con strumentazione analogica e digitale ed è completamente automatizzato, per l'acquisizione dei dati ed il controllo attraverso un codice scritto utilizzando il software LabView (National Instruments, USA).

L'impianto fu progettato utilizzando la piattaforma di simulazione e modellazione WEST (MOSTforWater, NV, Kortrijk, Belgium), nella quale è implementato l'Activated Sludge Model N. 2d del Task-Group dell'IWA, con la finalità di ottenere una completa ossidazione e nitrificazione della corrente idrica in trattamento, con valori quanto più possibili contenuti dell'azoto e del fosforo nell'effluente finale. Esso è costituito da due reattori, uno anaerobico e l'altro nel quale si alterano, ciclicamente, condizioni aerobiche ed anossiche, dando luogo ad una configurazione di tipo UCT. L'influente alimentato all'impianto è costituito dallo stesso liquame sintetico utilizzato per l'impianto pilota a membrane piane del LISeA.

Con la portata di progetto, nel comparto a funzionamento alternato la corrente idrica permane 40 minuti, di cui 17 minuti in condizioni aerobiche e 23 minuti anossiche. Nel corso dei primi 11 minuti della fase anossica, il fango è ricircolato all'interno dello stesso reattore attraverso la pompa P2 e con una portata di 0.6 lmin⁻¹, mentre durante gli ultimi 12 minuti è ricircolato nel reattore anaerobico sempre con la medesima portata. La separazione della biomassa dalla corrente liquida avviene attraverso un modulo di membrana tubolare in PVDF della Norit, il cui fouling è

controllato: mantenendo un elevato flusso del fango all'interno della membrana, circa 0.5 ms^{-1} attraverso la pompa P4; immettendo nella membrana una miscela aria-fango; attraverso controlavaggi eseguiti con il permeato. Questi ultimi si sviluppano nell'arco di un ciclo con durata di 475 s, costituiti da: 450 s di filtrazione; 18 s di controlavaggio; 7 s di rilassamento, con pompa centrifuga d'estrazione del permeato ferma. Il ritentato, poi, prima di ritornare per gravità all'interno del reattore aerobico, attraversa una vasca di degassaggio, del volume di circa 2 l, al fine di ottenere la rimozione dell'aria in eccesso. Infine, tutto il sistema è tenuto alla temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$ attraverso un criostato e resistenze inserite all'interno dei reattori, così da svincolarsi da alterazioni della capacità depurativa provocate da variazioni di temperatura e poter, quindi, modellare le cinetiche di degradazione in condizioni stazionarie.

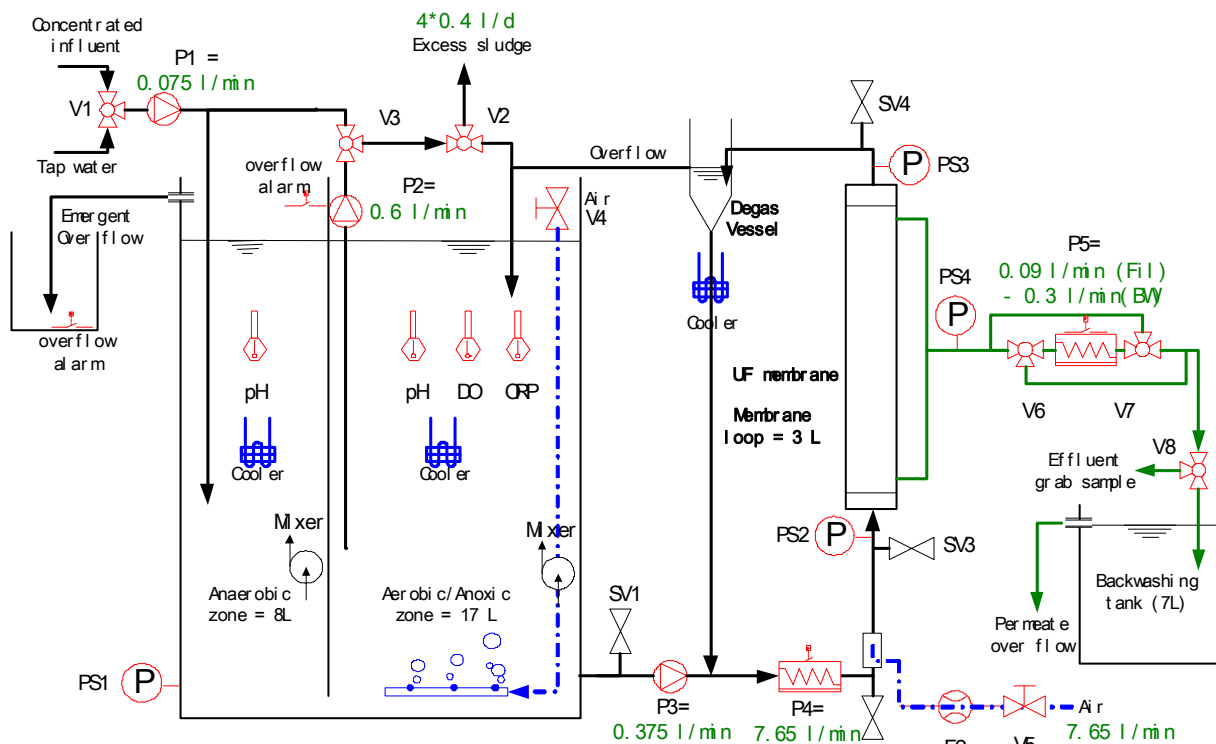


Figura 4. Schema dell'impianto MBR, a scala pilota, con membrana esterna

L'impianto pilota è poi corredato da una serie di apparecchiature elettromeccaniche necessarie per il corretto sviluppo dei processi biologici, come indicato in Figura 4 ed elencate in Tabella V. Si sottolinea che, ad eccezione del passaggio tra la vasca aerobica/anossica e quella anaerobica, per il quale il deflusso avviene per il principio dei vasi comunicanti, grazie all'apertura presente sulla parete che separa i due reattori, tutte le altre movimentazioni delle masse liquide sono state eseguite attraverso sistemi di pompaggio.

Tabella V. Strumentazione in dotazione all'impianto pilota del BIOMATH

EQUIPMENT	FUNCTION	MODEL
Membrane		X-flow, F 4385

Mixer 1	Mix the sludge in anaerobic compartment	Project Green
Mixer 2	Mix the sludge in aerobic/anoxic compartment	Project Green
Pump P1	Influent	Watson_Marlow 323U/RL (4.8 mm tube)
Pump P2	Bioreactor mixing & internal recirculation & sludge waste	Watson_Marlow 505U, 501RL head (8 mm tube)
Pump P3	Bioreactor to membrane	Watson_Marlow 505U, 501RL head (8 mm tube)
Pump P4	Membrane recirculation	Seepex BN 2-6L
Pump P5	Permeate/BW	Seepex MD 003-12
Air valve V5	Bioreactor aeration on/off control	Burkert 0330 A3
3 way solinoid pinch valve		Sirai S306 01-Z530A
Bürkert solinoid valve (V6, V7)	Switch filtration/BW	Bürkert 3/2-way; G ¼ Universal function, type 330
Relay	Supply 24V to solinoid valves (controlled by LabView)	Finder 95.75
Air flow meter	Air to the bioreactor & membrane	Dwyer RMA-23-SSV (50LPM)
Pressure sensor 1 (PS1)	Bioreactor level	Sensor Technics 142PC02D
Pressure sensor 2 (PS2)	Sludge recycle (inlet)	Sensor Technics 142PC15D
Pressure sensor 3 (PS3)	Sludge recycle (outlet)	Sensor Technics 142PC15D
Pressure sensor 4 (PS4)	Permeate	Sensor Technics 143PC15D
DO sensor Aerobic		METTLER TOLEDO InPro6050
DO sensor cable Aerobic		VP6-ST/5m
DO sensor trasmitter Aerobic		Knick stratos-E 2402 oxygen
pH sensor Aerobic		METTLER TOLEDO HA 405-DXK-S8/225
pH sensor cable Aerobic		VP6-ST/5m
pH sensor transmitta Aerobic		Knick stratos-E 2402 pH
pH sensor Anaerobic		METTLER TOLEDO Inpro4250
pH sensor cable Anaerobic		VP6-ST/5m
pH sensor transmitter Anoxic		Knick stratos-E 2402 pH
ORP sensor Aerobic		METTLER TOLEDO Pt4805-DXK-58/120
ORP sensor cable Aerobic		AS9/5m
ORP sensor transmitter Aerobic		Knick stratos-E 2402
DAQ-card and connector block		NI, DAQ card: PCI-MIO-16XE-50 connector block CB-68LPR
PC		
Cooling coil 1(anaerobic)		JULA71507400 coil (diameter 94mm)
Cooling coil 2(aerobic/anoxic)		JULA71507400 coil with modification (diameter 94mm)
Cooling coil 3(membrane loop)		JULA8970416 (1.3m)
Cooling machine		LAUDA WK CLASS WK 1200
UPS	Protect the system from power failure of net	APC Smart-UPS XL 1000VA USB & Serial 230V

L'immissione di ossigeno atmosferico all'interno della membrana e del reattore aerobico avviene, rispettivamente, a getto libero ed attraverso un diffusore a bolle fini, entrambi collocati sul fondo del reattore. La regolazione della quantità d'aria da insufflare è del tipo manuale, grazie a due

flussometri regolati, rispettivamente, a 7 e 25 Nl m^{-1} , al fine di garantire nella membrana un rapporto aria fango pari ad 1 ed una concentrazione di ossigeno disciolto nel reattore sufficiente all'abbattimento dei substrati organici ed azotati.

In conclusione, l'impianto completo è visibile in Figura 5, ed i parametri principali che lo caratterizzano, insieme a quelli della membrana, sono elencati nella Tabella VI. Si sottolinea, a tale riguardo, che i valori del tempo di detenzione del fango e della concentrazione dei solidi sospesi totali sono tipici degli impianti MBR a scala reale, nonché che il flusso di filtrazione, compreso tra 30 e 40 $lm^{-2}h^{-1}$, è prossimo ai valori limite inferiori per gli impianti MBR a scale reale con membrana esterna.

Tabella VI. Caratteristiche dell'impianto e della membrana

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ
Superficie nominale della membrana	0.17	m^2
Dimensione nominale dei pori	0.03	μm
Flusso di filtrazione	31.8	$lm^{-2}h^{-1}$
Flusso netto di filtrazione	26.5	$lm^{-2}h^{-1}$
Portata influente	108	ld^{-1}
Portata di supero	1.6	ld^{-1}
V reattore anaerobico	8	l
V reattore aerobico ed anossico	17	l
V circuito membrana	3	l
SRT	17.55	d
SST	8	gl^{-1}
HRT	5.6	h

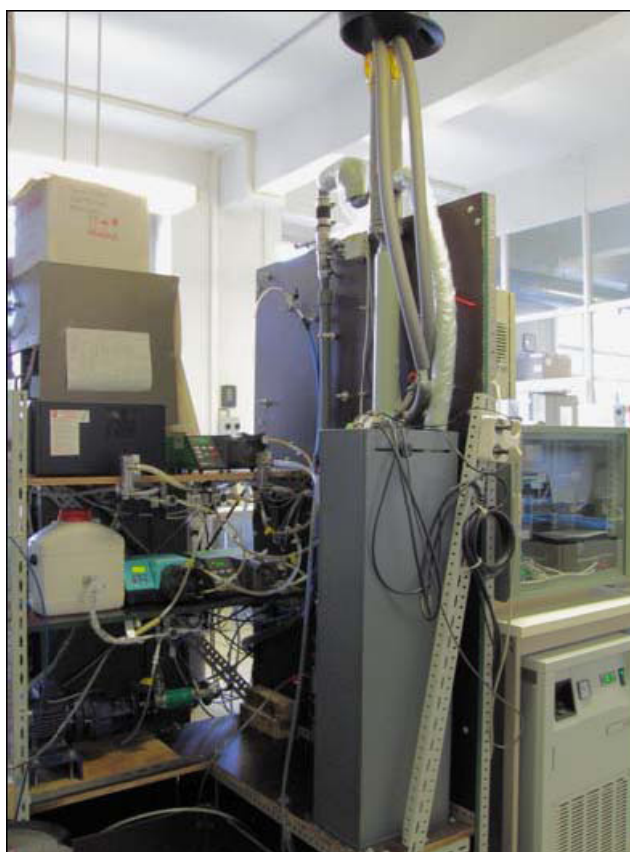


Figura 5. Foto dell'impianto in dotazione all'unità di ricerca BIOMATH

Come detto in precedenza, l'impianto pilota MBR è completamente automatizzato ed è dotato di un sistema d'acquisizione dati e di un sistema di controllo del processo configurato secondo il tipico sistema di controllo raffigurato nella Figura 6. Questo è costituito da un trasduttore (transducers), che converte un fenomeno fisico in un segnale elettrico misurabile, che può essere analogico o digitale, nonché da condizionatore del segnale (signal conditioning), in grado di amplificarlo o, viceversa, di isolarlo, ad esempio, nel caso di segnali troppo difficili o pericolosi per essere letti direttamente dal DAQ hardware, vale a dire, dall'interfaccia tra il computer ed il mondo esterno.

Il software LabView, invece, trasforma il PC e il DAQ hardware in un completo sistema d'acquisizione, analisi e presentazione dei dati, nonché controllo della strumentazione, per via analogica o digitale, attraverso algoritmi di controllo, i cui valori in ingresso provengono dai dati acquisiti. Il software Labview è un programma a linguaggio grafico che utilizza icone e flussi di dati per creare applicazioni ed è costituito da un'interfaccia utente, chiamata Front panel, e da un Block diagram, in cui è presente il codice; entrambi, costituiscono il Virtual Instrument. Riassumendo, quindi, il sistema di controllo è strutturato in modo che tutti i dati rilevati automaticamente sull'impianto fluiscono, attraverso una scheda d'acquisizione, ad un software opportunamente programmato per immagazzinare, analizzare e mostrare i dati; inoltre, esso controlla il processo tramite opportuni algoritmi di controllo, ed interviene per regolarlo, agendo direttamente sulla strumentazione di cui è dotato l'impianto.

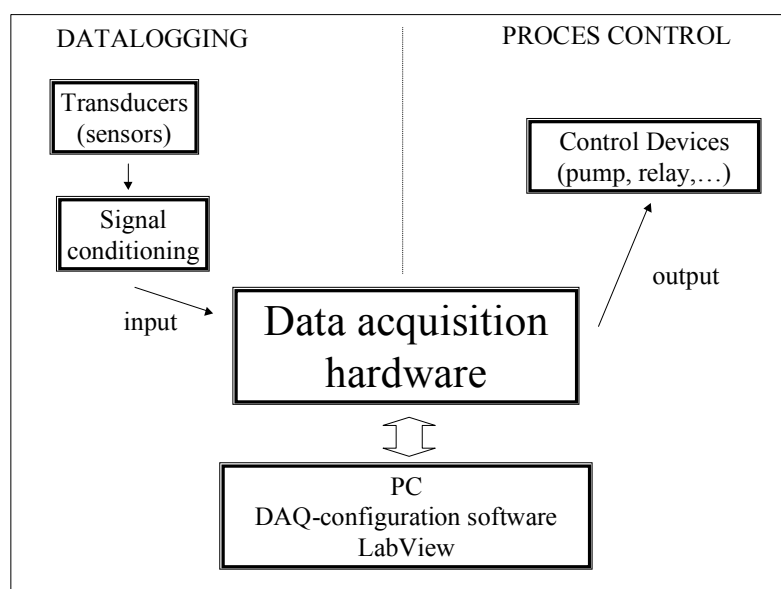


Figura 6. Tipico sistema di controllo

6.1.3. MEMBRANE

Le membrane che sono state utilizzate durante la sperimentazione sono state di due tipi, piane e tubolari, sebbene entrambe caratterizzate da una filtrazione di tipo cross-flow. Le due tipologie sono

state utilizzate, rispettivamente, nell'impianto pilota del LISeA ed in quello in dotazione al gruppo BIOMATH.

6.1.3.1. Membrane piane

Le membrane utilizzate per il processo di filtrazione sono cartucce modello 203 della Kubota e sono visibili in Figura 7. I moduli hanno dimensione 30x22 cm, una superficie filtrante effettiva di 0.11 m^2 e diametro nominale dei pori pari a $0.4 \text{ }\mu\text{m}$, dando luogo, quindi, ad un processo di microfiltrazione. La cartuccia è realizzata con fogli sottili di tessuto non tessuto in poliestere, sulla cui superficie è applicata la membrana di microfiltrazione in polimeri porosi di polietilene clorurato. Sui bordi di un telaio di forma rettangolare, in resina sintetica ABS, sono saldate due membrane a formare una cartuccia. Quest'ultima ha uno spessore di 6 mm, ed è munita di un beccuccio per il suo collegamento al collettore di estrazione.



Figura 7. Membrane piane della Kubota

Per il corretto funzionamento di queste unità di filtrazione, la casa produttrice raccomanda il rispetto di una serie di intervalli di funzionamento per i seguenti parametri:

- assicurare almeno 15-20 cm di acqua sopra le cartucce;
- TMP a cui effettuare il lavaggio chimico delle membrane pari a 300 mbar;
- portata d'aria da assicurare a ciascuna cartuccia filtrante compresa tra 7 e 17 lmin^{-1} ;
- SST tra 8 e 20 gl^{-1} ;
- portata specifica di filtrazione o flusso di filtrazione compresa tra 5 e $25 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$

Poiché la superficie effettiva della membrana, A_e , è di 0.11 m^2 , e la portata giornaliera da filtrare, $Q - Q_s$, è stata di $0.1042 \text{ m}^3\text{d}^{-1}$, il flusso netto, F , risulta, attraverso la (2), uguale a $39.5 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$:

$$F = \frac{Q - Q_s}{A_e} \quad (2)$$

Quindi sono state installate due membrane, in modo da garantire un flusso di funzionamento delle membrane accettabile e pari a $19.8 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$.

È opportuno evidenziare che il funzionamento di tali unità di microfiltrazione è compatibile con la concentrazione assunta per i solidi sospesi nel reattore R3, pari a 9800 gSSTm^{-3} , che rientra nell'intervallo $8000 - 20000 \text{ gSST}\cdot\text{m}^{-3}$, suggerito, come detto, dalla casa costruttrice.

6.1.3.2. Membrane tubolari

Le membrane in dotazione all'impianto pilota del gruppo di ricerca BIOMATH sono di tipo tubolari, lunghe 1 m e ciascun modulo è costituito da 12 tubi di membrane, per una superficie filtrante pari a 0.17 m^2 . Le membrane sono in polivinilidene fluoruro, con porosità di $0.03 \mu\text{m}$, dando luogo, quindi, ad un processo di ultrafiltrazione. Il modulo filtrante ed i tubi di membrana sono visibili in Figura 8, mentre in Tabella VII sono riportate tutte le loro caratteristiche.



Figura 8. Membrane tubolari della Norit

Tabella VII. Caratteristiche della membrana

CHARACTERISTICS	VALUE
Membrane module	X-flow, 11PE
Membrane tube	X-flow, F 4385
Membrane material	Polyvinylidene fluoride (PVDF)
Membrane hydrophobicity	Hydrophilic
Structure	Asymmetric/microporous
Membrane carrier	Composite polyester fabric
Geometry	Tubular
Normalized pore size (μm)	0.03
Hydraulic diameter (mm)	5.2
Tube length (m)	1
Number of tubes in each module	12

<i>Diameter of module (inch)</i>	<i>1</i>
<i>Membrane surface area for each module (m²)</i>	<i>0.17</i>
<i>Initial flux l/m²h (distilled water at 25°C and 100kPa)</i>	<i>1200</i>
<i>Transmembrane pressure (kPa)</i>	<i>-100 ~ +300</i>
<i>pH tolerance</i>	<i>2-10</i>
<i>Maximum chlorine exposure (ppm*h)</i>	<i>250,000</i>
<i>Temperature (°C)</i>	<i>1-70</i>

6.1.4. LAVAGGIO DELLE MEMBRANE

Uno dei problemi, probabilmente il più vincolante, del processo MBR è costituito dallo sporciamento delle membrane, che provoca un aumento della resistenza alla filtrazione della miscela aerata. Per ogni tipo di membrana vengono fissati dei limiti operativi di TMP, entro i quali la membrana lavora in condizioni ottimali; al di là di questi, e laddove non siano più efficaci i controlavaggi con permeato, è necessario procedere al lavaggio.

A seconda della natura dello sporciamento, esistono diverse tecniche di pulizia, distinguibili in fisiche e chimiche.

La pulizia fisica delle membrane viene effettuata con acqua corrente ed è efficace in presenza di un fouling esterno, dovuto al deposito superficiale di materiale costituente la miscela aerata da filtrare. Nel caso di fouling interno, dovuto al deposito, di sostanze organiche e non, all'interno dei pori della membrana, è necessaria una pulizia chimica.

La tipologia di lavaggio chimico da utilizzare dipende dalla causa del fouling, ovvero dal tipo di sostanze che hanno provocato lo sporciamento della membrana, e dal tipo di membrana e quindi, è raccomandato direttamente dalle case produttrici.

6.1.4.1. Membrane piane

Secondo quanto riportato dal manuale di manutenzione della Kubota, in caso di fouling derivante da materia organica, è necessario preparare una soluzione di ipoclorito di sodio (NaClO) allo 0,5%; se invece il fouling è di natura inorganica, la soluzione deve essere di acido cloridrico (HCl) al 2%.

Il lavaggio può essere effettuato lasciando le membrane all'interno del reattore oppure rimuovendole da esse.

Nel primo caso, preparata la soluzione, bisogna fermare l'aerazione e la filtrazione e far passare, per gravità, la soluzione chimica all'interno delle cartucce per 5 – 10 minuti, durante i quali è necessario che il livello dell'acqua al di sopra delle membrane non sia inferiore ai 30 cm e che la pressione di iniezione della soluzione chimica sia al massimo pari a 100 mbar, ovvero 1 metro di colonna d'acqua. Terminata questa fase, le cartucce delle membrane vengono lasciate riposare per circa 2 ore. In seguito al lavaggio, la filtrazione riprende senza aerazione per 30 secondi, al fine di

non danneggiare le membrane. È importante evidenziare che se la concentrazione del fango all'interno del reattore non supera i 10 g/l è necessario preparare le soluzioni chimiche a concentrazioni dimezzate rispetto a quelle riportate in precedenza.

Nel caso di rimozione delle membrane dal reattore, queste devono essere totalmente immerse nella soluzione chimica per circa due ore prima di essere riutilizzate.

6.1.4.2. Membrane tubolari

Il lavaggio chimico deve essere effettuato quando il TMP raggiunge valori di circa 15 kPa e per essere eseguito vi è la necessità di preparare le seguenti soluzioni a base di acqua demineralizzata per evitare la precipitazione del calcio nella membrana:

- NaOH - 5l di acqua demineralizzata + 100 ml di una soluzione 0.5 M di NaOH, così da raggiungere un pH di circa 11.5;
- NaOHCl - 5l di acqua demineralizzata + 20 ml NaOHCl (2x);
- HCl - 5l di acqua demineralizzata + 130 ml di una soluzione 1 M di HCl, così da raggiungere un pH di circa 1.5.

Gli step che si devono eseguire durante il lavaggio sono:

- rimuovere il modulo dall'impianto e pulire i tubi di membrana uno ad uno con acqua di rete, specialmente se sono intasati dal fango;
- montare il modulo su di un sistema realizzato ad hoc costituito da due pompe. Far circolare, quindi, la soluzione con NaOH dentro i tubi di membrana con un flusso di 3 lmin^{-1} . Dopo alcuni minuti, così da essere sicuri che i tubi siano completamente pieni della soluzione, azionare la pompa del permeato con un flusso di 0.075 lmin^{-1} fino a quando la il TMP si stabilizza, cioè per circa 30 min;
- sostituire la soluzione di NaOH con quella di NaOHCl e ripetere la stessa procedura del punto precedente fino a quando la differenza in TMP, a pompa del permeato spenta, è pari a 2, cioè dopo circa 1 ora;
- rimuovere la soluzione di NaOHCl e pulire per 10 minuti con acqua demineralizzata per rimuovere i residui delle sostanze chimiche;
- sostituire all'acqua la soluzione di HCl, per 10 minuti;
- ripulire nuovamente per 10 minuti con acqua demineralizzata, per rimuovere gli ultimi residui di sostanze chimiche.

Dopo queste operazioni il modulo può essere rimesso nell'impianto.

6.1.5. INFLUENTE

Il refluo utilizzato per l'alimentazione di entrambi gli impianti pilota è stato preparato in laboratorio, con l'intento di approssimare la composizione di un'acqua reflua urbana. I vantaggi connessi a tale scelta sono stati quelli di avere un refluo a composizione nota e stabile per tutta la durata della sperimentazione, evitando, nel contempo, corpi estranei, quali capelli, particelle filamentose o grossolane, tipicamente presenti in un refluo urbano, in grado di provocare danni alle membrane e di conseguenza condizionare il loro corretto funzionamento.

La composizione dell'influente, riportata in Tabella VIII, è stata modificata a partire da quella di (Boeije et al., 1999), presentando un rapporto tra COD:N:P pari a 100:16.7:2.1, simile a quella di un'acqua reflua urbana; inoltre, esso è stato preparato con acetato, latte in polvere, amido di mais, etc, così da dar luogo alla formazione delle frazioni del COD sia disciolta che colloidale.

Tabella VIII. Composizione influente

COMPOSTI CHIMICI	CONCENTRATO (mg ^l ⁻¹)	DILUITO (mg ^l ⁻¹)
<i>Na-acetato</i> 3H ₂ O	1974.60	131.64
<i>Urea</i>	1376.10	91.74
<i>Peptone</i>	191.30	12.75
<i>NH₄Cl</i>	351.00	23.40
<i>KH₂PO₄</i>	2526.41	168.43
<i>CaCl₂</i>	116	7.73
<i>FeSO₄7H₂O</i>	435.3	29.02
<i>MgHPO₄3H₂O</i>	1199.60	79.97
<i>MgCl₂6H₂O</i>	261.20	17.41
INGREDIENTI ALIMENTARI		
<i>Amido di mais</i>	1830.00	122.00
<i>Latte in polvere</i>	1742.90	116.19
<i>Lievito di birra</i>	783.60	52.24
<i>Olio di semi di soia</i>	835.33	55.69
TRACCE DI METALLI PESANTI (10X)		
<i>ZnCl₂</i>	3.100	0.207
<i>PbCl₂</i>	1.500	0.100
<i>MnSO₄H₂O</i>	1.600	0.107
<i>NiSO₄6H₂O</i>	5.000	0.333
<i>CuCl₂2H₂O</i>	8.000	0.533
<i>Cr(NO₃)₃9H₂O</i>	11.600	0.773

Il refluo preparato è stato, come detto, concentrato con composti inquinanti nell'ordine di 15 volte, in modo da prepararlo una volta a settimana e portato a pH pari a circa 3, attraverso l'aggiunta di acido cloridrico, così da impedire la crescita di microrganismi al suo interno; all'atto del suo utilizzo, è stata operata la diluizione con acqua di rete, grazie all'azione di elettrovalvole adeguatamente temporizzate.

Le caratteristiche chimiche medie del refluo così ottenute sono riportate nella Tabella IX.

Tabella IX. Caratteristiche dell'influente

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ
COD	415.74	gCODm^{-3}
COD solubile	164.38	gCODm^{-3}
BOD ₅	200	$\text{gBOD}_5\text{m}^{-3}$
N-NO ₂ (azoto nitrico)	0.42	$\text{gN-NO}_2\text{m}^{-3}$
N-NO ₃ (azoto nitroso)	7.81	$\text{gN-NO}_3\text{m}^{-3}$
N-NH ₄ (azoto ammoniacale)	1.06	$\text{gN-NH}_4\text{m}^{-3}$
TN (azoto totale)	65.35	gNm^{-3}
P-PO ₄ (ortofosfati)	8.43	$\text{gP-PO}_4\text{m}^{-3}$
SO ₄ (solfati)	34.47	$\text{gSO}_4\text{m}^{-3}$
Carboidrati	13	gm^{-3}
Proteine	33.27	gm^{-3}
pH	7.17	

È opportuno evidenziare che il basso valore di azoto ammoniacale in ingresso, a confronto con quello totale, è legato alla circostanza che l'influente è stato preparato con elevate concentrazioni di urea come fonte di azoto. Considerando, però, che il processo di ammonificazione è più veloce di quello di nitrificazione, si può considerare l'azoto organico come ammoniacale e che, quindi, in ingresso all'impianto ci sia una concentrazione di azoto ammoniacale pari a $57.12 \text{ gN-NH}_4\text{m}^{-3}$.

Durante la sperimentazione in continuo con il cromo condotta sull'impianto pilota in dotazione al LISeA è stato aggiunto all'influente concentrato una soluzione di solfato di cromo tale da garantire in ingresso all'impianto 10 mg l^{-1} di cromo totale. Ciò ha comportato che la concentrazione di solfati durante tale fase di sperimentazione con tale metallo pesante, incrementasse a 60.37 gm^{-3} .

6.2. RESPIROMETRIA

I respirometri utilizzati durante le sperimentazioni condotte in Belgio ed in Italia (indicati, rispettivamente, con gli acronimi di BIORESP e MARTINA) sono entrambi di tipo LFS, secondo la classificazione dell'IAWQ (Spanjers et al., 1998), in grado di gestire il sistema di aerazione in modo discontinuo ed operante secondo lo schema di funzionamento riportato in Figura 9.

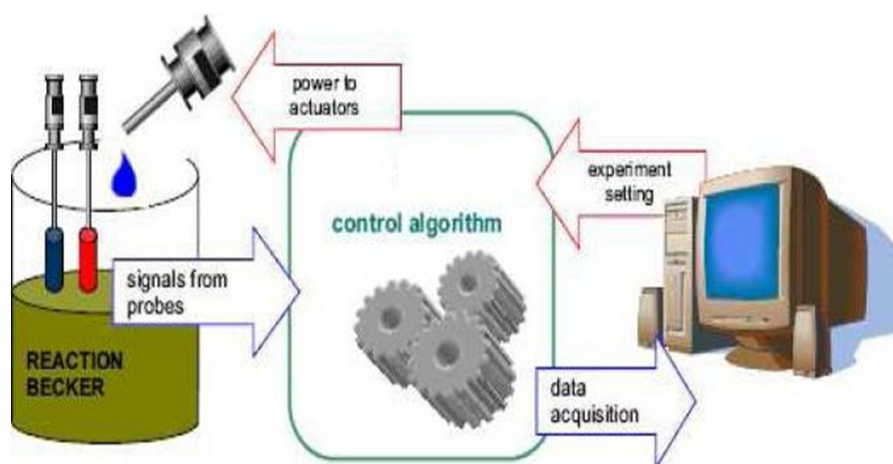


Figura 9. Schema di funzionamento dei respirometri BIRESP e MARTINA

I dati provenienti dalle sonde dell'ossigeno e del pH vengono acquisiti ed elaborati attraverso un algoritmo di controllo; dal loro confronto con i valori di setting, l'algoritmo stesso aziona gli attuatori, quali pompe ed elettrovalvole.

6.2.1. IL MARTINA

Il MARTINA (SPES, Fabriano) è costituito dai componenti riportati in Figura 10, che, per ciascuna linea, sono:

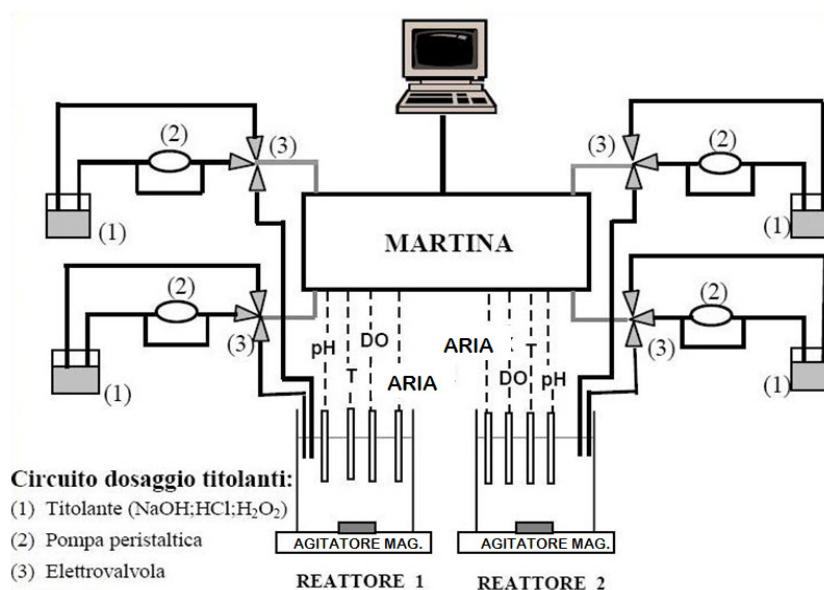


Figura 10. Schema illustrativo del MARTINA

- un reattore in vetro Simax della capacità di 2 litri, che è stato riempito di fango per metà, ed è alloggiato su un supporto dotato di braccio mobile attrezzato, all'estremità libera, per l'inserimento delle sonde di misure di OD, T e pH, nonché dei tubi di alimentazione dell'aria, dei titolanti e dei substrati.
- due contenitore in plastica della capacità di 1 litro per lo stoccaggio dei titolanti;
- aeratore esterno da acquario a doppia uscita MOUSE DELTA, in grado di insufflare una quantità d'aria nel reattore pari a 200 lh⁻¹, attraverso tubi in silicone del diametro interno pari a 3 mm, dotati all'estremità di una pietra porosa;
- agitatore magnetico Velp scientifica MST a velocità regolabile, idoneo a garantire l'uniformità delle condizioni all'interno del campione;
- sonda per la misura dell'ossigeno disciolto WTW Cellox 325;
- sonda per la misura del pH Hamilton Polyplast pro;
- sonda per la misura della temperatura PT100;

- pompa peristaltica a due teste, per il dosaggio dei titolanti utilizzati per il controllo del valore di pH;
- due elettrovalvole solenoidi SIRAI Z031A a tre vie, necessarie per controllare il dosaggio dei titolanti.

Con questa strumentazione, e grazie all'unità di controllo collegata ad un PC, è possibile acquisire e salvare i dati registrati in continuo dalle sonde, nonché controllare in automatico i parametri OD, T e pH.

Utilizzando il software di gestione BIOLAB (fornito dalla SPES, Fabriano), vengono inseriti i parametri di controllo della prova respirometrica che si vuole eseguire. Tale programma prevede la restituzione grafica in tempo reale dei dati acquisiti, cioè DO, pH, e T, ed il salvataggio di questi in un foglio di calcolo formato excel (.xls). Nel file sono, inoltre, salvati: il tempo; il numero di colpi forniti dalle elettrovalvole e corrispondenti portate erogate; stato del riscaldatore, dell'agitatore magnetico e dell'aeratore; l'OUR e lo scarto quadratico medio della rette di regressione dei punti di OD utilizzati per calcolarlo.

Il sistema completo utilizzato per la sperimentazione è rappresentato nella Figura 11, dalla quale si riesce a desumere il contemporaneo funzionamento delle due linee, avendo deciso, in tutti i casi, di condurre le prove sempre in parallelo, allo scopo di ridurre la possibilità di errori sperimentali.

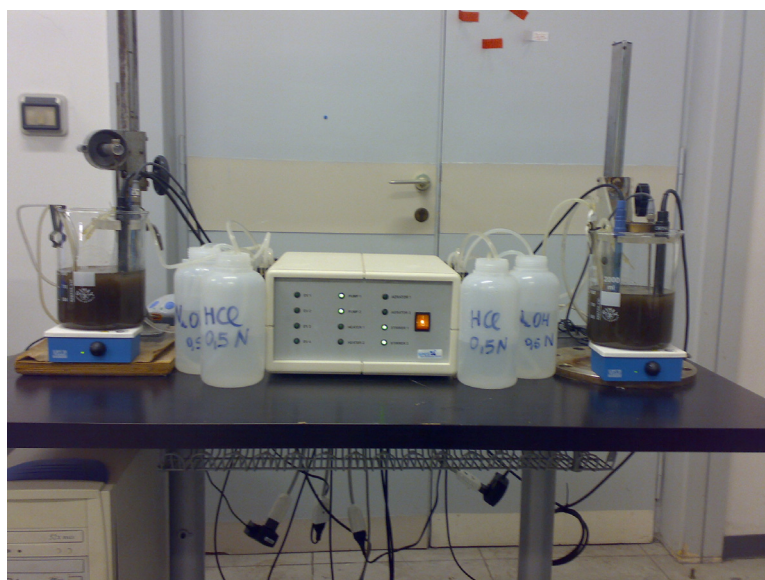


Figura 11. Il sistema respirometrico MARTINA utilizzato

6.2.1.1. Controllo della temperatura

Il MARTINA consente il controllo automatico della temperatura, grazie alla possibilità, da parte dell'operatore, di stabilire un set-point in base al quale la resistenza si accende e si spegne. Nel

corso della sperimentazione, tuttavia, allo scopo di evitare che all'azionamento del riscaldatore corrispondessero disturbi eccessivi sul segnale OD acquisito, è stato deciso di rinunciare al controllo automatico, provvedendo ad una regolazione esterna della temperatura, ottenuta condizionando l'ambiente nel quale sono state condotte le prove alla temperatura costante di 20°C.

6.2.1.2. Controllo dell'OD, del pH e calcolo dell'OUR

Attraverso il software di gestione del MARTINA, sono stati fissati i valori della concentrazione dell'ossigeno in corrispondenza dei quali l'aeratore viene, rispettivamente, attivato o disattivato, assunti pari a 3 e a 5 mg l⁻¹. Tali valori consentono di assicurare sempre condizioni di aerobicità nel sistema, senza che si abbiano, nel contempo, eccessive difficoltà operative nella solubilizzazione dell'ossigeno.

Per il calcolo dell'OUR, è stato necessario fissare l'intervallo temporale intercorrente tra due rilevazioni successive di OD, nonché numero di punti in base al quale calcolare l'OUR ed il valore massimo accettabile di mse, cioè lo scarto quadratico medio, della retta interpolante quei punti.

Per quanto riguarda il suddetto intervallo temporale è stato fissato un valore costantemente pari a 7 secondi, avendo verificato che esso consente di seguire con sufficiente accuratezza e precisione l'andamento dell'ossigeno disciolto.

Ugualmente pari a 7 è stato fissato il numero di valori successivi di OD da utilizzare per il calcolo dell'OUR, avendo verificato che esso ben si presta a processi biologici sia lenti che veloci.

Infine, il valore assegnato al parametro mse è stato mantenuto costante per tutti i test effettuati e pari a 0,05, così da avere un valore estremamente preciso di OUR.

Sulla base di tali valori, il calcolo dell'OUR svolto dal MARTINA segue una precisa sequenza, che di seguito viene descritta:

- 1) si attende che il segnale dell'ossigeno sia decrescente;
- 2) se il segnale è decrescente per almeno n campioni consecutivi, viene abilitata la raccolta dei dati per il calcolo dell'OUR; il settimo campione è il primo punto del vettore di dati per il primo tentativo del calcolo dell'OUR (quindi si scartano i primi 6 punti);
- 3) il calcolo dell'OUR è implementato attraverso un'interpolazione lineare su una finestra mobile di campioni: se $mse < 0.05$, il valore di OUR calcolato viene accettato, e viene attivata l'aerazione fino al raggiungimento della concentrazione OD pari a 5 mg l⁻¹; se $mse > 0.05$, il valore di OUR non viene accettato e si passa al punto (4);
- 4) nel vettore dei punti per il calcolo viene scartato il primo e viene aggiunto, in coda, l'ultimo valore di ossigeno acquisito, ritornando, quindi, al punto (3).

Se le condizioni necessarie per la stima di OUR non sono verificate prima del raggiungimento della soglia inferiore del OD, l'aerazione viene riavviata senza aver ottenuto la stima. Questo può, ad esempio, verificarsi nel caso in cui il segnale sia molto sporco, e renda pertanto difficile il raggiungimento dell'accordo tra la retta di regressione ed i dati sperimentali. Altrimenti, quando il rateo di consumo di ossigeno è molto alto, la soglia inferiore può essere raggiunta prima che sia stato acquisito un numero di misure sufficiente per il calcolo dell'OUR.

Il valore di riferimento per il pH è stato fissato poi a 7.5, cioè ad un ambiente praticamente neutro, e comunque in condizioni prossime a quelle riscontrate all'interno dei reattori biologici utilizzati per l'approvvigionamento della biomassa. La tolleranza è stata fissata pari a 0,1 e la correzione del pH è avvenuta mediante soluzioni di acido cloridrico (HCl) e idrossido di sodio (NaOH) in concentrazione 0.5 N.

6.2.2. IL BIORESP

Il BIORESP è stato realizzato dal gruppo di ricerca BIOMATH dell'Università di Ghent in Belgio ed è costituito dalle stesse componenti rappresentate in Figura 10, fatta eccezione per gli agitatori magnetici, che sono sostituiti da miscelatori, e per la presenza di due elettrovalvole per il controllo dell'aerazione. Nello specifico, per ciascuna linea i componenti sono :

- un reattore in vetro con camicia esterna KGW Isotherm della capacità di 2.5 litri, viene chiuso da un tappo in plastica forato per l'inserimento delle sonde di misura di OD, pH e dei tubi per la diffusione dell'aria, per il dosaggio dei titolanti e per le iniezioni dei substrati. Il tappo ha lo scopo di limitare lo scambio diffusivo di ossigeno all'interfaccia liquido-aria;
- un contenitore in vetro della capacità di 1 litro per lo stoccaggio dell'idrossido di sodio, ed un altro della capacità di due litri per lo stoccaggio dell'acido cloridrico (entrambi, comuni a tutte e due le linee);
- flussometro Dwyet per misure fino ad un massimo di 10 lmin^{-1} , inserito su di una linea collegata ad un compressore d'aria centralizzato. Il flussometro è stato regolato per insufflare una quantità d'aria nel reattore pari a 3 lmin^{-1} attraverso tubi in silicone del diametro interno pari a 3 mm, dotati all'estremità di una pietra porosa;
- miscelatore Ika RW 14 basic a velocità regolabile, al fine di garantire con la minima agitazione possibile, l'uniformità del campione;
- sonda per la misura dell'ossigeno disciolto Mettler Toledo Inpro 6100/120/T/N;
- sonda per la misura del pH Mettler Toledo HA405-DXK-S8/120;
- trasmettitore per l'ossigeno disciolto Knick Stratos 2401 Oxy;
- trasmettitore per il pH Knick Stratos 2401 pH;

- una sola pompa peristaltica, per entrambe le linee, Gilson Minipuls 3 a quattro teste, per il dosaggio dei titolanti per il controllo del valore di pH;
- due elettrovalvole solenoidi a tre vie Sirai S306 Z530A, necessarie per controllare il dosaggio dei titolanti;
- una elettrovalvola solenoide a due vie Burkert G1/4 330, necessaria per il controllo dell'OD;
- DAQ card National Instruments AT MIO XE50.

Attraverso un programma, scritto con il software LabView dal gruppo di ricerca BIOMATH, un PC e la DAQ card, è stato possibile acquisire, analizzare e presentare i dati, nonché controllare la strumentazione, per via analogica o digitale, attraverso algoritmi di controllo, i cui valori in ingresso provenivano dai dati acquisiti.

Il suddetto programma prevede la restituzione grafica in tempo reale dei dati acquisiti ogni tre secondi (quali tempo, DO e pH) ed il salvataggio di questi in un foglio formato testo. Nel file sono, inoltre, salvati, sempre ogni 3 secondi, il tempo, la quantità di acido e di base erogate e lo stato dell'aeratore.

Il sistema completo utilizzato per la sperimentazione è rappresentato in Figura 12, dalla quale è visibile la presenza di due sistemi di acquisizione e controllo distinti per ciascun reattore. Come già per il respirometro MARTINA, per ridurre le possibilità di incorrere in errori sperimentali, è stato stabilito di utilizzare contemporaneamente entrambe le linee, con le stesse tipologie di prove condotte in parallelo.



Figura 12. Sistema respirometrico BIORESP utilizzato

6.2.2.1. Controllo dell'OD, del pH, della T e calcolo dell'OUR

Attraverso il software di gestione del BIORESP sono stati fissati gli stessi valori del respirometro MARTINA per la tolleranza inferiore e superiore per il controllo della concentrazione dell'ossigeno disciolto, e cioè rispettivamente pari a 3 e 5 mg^l⁻¹.

Per il calcolo dell'OUR si è dovuto ricorrere al software Matlab; infatti, attraverso la scrittura di un semplice programma, è stato possibile calcolare per ogni tratto decrescente di OD un punto di OUR. Nello specifico, il programma individua i tratti decrescenti di OD e, per ciascuno di questi, elimina la metà superiore dei dati e calcola un unico valore di OUR con i punti rimanenti, tali che lo scarto quadratico medio della retta interpolante quei punti sia minore di 0.05; si evidenzia che il valore di 0.05 è uguale a quello scelto per il MARTINA. Alla fine il programma salva i valori di OUR, del tempo e dello scarto quadratico medio in un foglio formato testo.

È opportuno sottolineare che, per il modo in cui il programma è stato realizzato, vengono sempre raggiunti i limiti di tolleranza superiori ed inferiori per l'ossigeno e che non c'è mai il rischio, possibile con il MARTINA, di non ottenere punti di OUR prima di una aerazione durante ciascun ciclo di aerazione. Però, poiché il calcolo dell'OUR è fatto con un maggior numero di punti ed in un tempo più lungo, il valore sarà più preciso ma meno accurato di quello calcolato con il MARTINA.

Il valore di riferimento per il pH, la tolleranza e le modalità di controllo sono state fissate in perfetta analogia con quanto previsto per il MARTINA.

Il controllo della temperatura è avvenuto attraverso un termostato LAUDA LCK 1869 regolato alla temperatura di 15 °C, che è quella del fango proveniente dall'impianto MBR del gruppo di ricerca BIOMATH.

6.2.3. REAGENTI UTILIZZATI DURANTE LE PROVE RESPIROMETRICHE

I reagenti utilizzati durante le prove respirometriche sono stati:

- acetato di sodio (CH₃COONa), utilizzato come substrato organico rapidamente biodegradabile. È opportuno sottolineare, in tal caso, che poiché tale composto è già utilizzato per preparare il refluo sintetico con cui si alimentano gli impianti MBR non c'è il rischio che si verifichino le controindicazioni manifestate nel paragrafo 2.2.4. In letteratura (Andreottola et al., 2002), per risalire al valore di COD a partire da un certo quantitativo di acetato di sodio, è riportato un coefficiente sperimentale pari a 0,75 g_{COD}g_{Acetato}⁻¹ o 0.47 g_{COD}g_{Acetato}⁻¹ in caso di composto triidrato;

- cloruro di ammonio (NH_4Cl) e fosfato di potassio monobasico (KH_2PO_4), già utilizzati nella preparazione del refluo sintetico, necessari, nel corso delle prove respirometriche, ad assicurare la disponibilità dei nutrienti necessari alla crescita;
- ATU, usata al fine di inibire l'attività dei batteri nitrosanti responsabili del primo step di nitrificazione;
- il solfato di nichel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), già utilizzato nella preparazione del refluo sintetico come micronutriente ed utilizzato per le prove d'inibizione condotte con il respirometro BIORESP, ha una buona solubilità in acqua. Il suo utilizzo è volto, principalmente, alla nichelatura e all'industria chimica, mentre il metallo viene impiegato nella metallurgia delle leghe;
- il solfato di cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, adoperato nelle industrie conciarie ed utilizzato per le prove d'inibizione condotte con il respirometro MARTINA, non ha una buona solubilità. È stato, quindi, necessario preparare soluzioni concentrate tali che un suo utilizzo pari al massimo a 70 ml fornisca la concentrazione di cromo desiderata nel reattore delle prove respirometriche.

Le concentrazioni dei metalli pesanti prima dell'iniezione sono state verificate sfruttando la spettrofotometria ad assorbimento atomico.

Si è scelto l'utilizzo del nichel perché questo metallo rientra nella lista di 33 sostanze chimiche pericolose prioritarie, che sono di particolare rischio per la flora e la fauna acquatica e per la salute dell'uomo. Questa lista è stata definita nella proposta, adottata dalla Commissione Europea il 17 luglio 2006 (COM(2006)397 final), di una nuova direttiva finalizzata alla protezione delle acque superficiali dall'inquinamento, inglobata nell'ambito dell'articolo 16, strategie contro l'inquinamento dell'acqua, della Direttiva Europea 2000/60/CE, che ha fissato nuovi limiti di concentrazione nelle acque superficiali per queste 33 sostanze chimiche.

L'utilizzo del cromo è legato alla circostanza che nel territorio della Regione Campania sono presenti diversi poli industriali (a titolo di esempio, si cita quello di Solfora) specializzati nella concia delle pelli attraverso l'utilizzazione di tale metallo ed è nota sia l'intrinseca difficoltà connessa al trattamento di reflui conciari, a seguito di una composizione molto variegata, sia i relevantissimi danni ambientali che il loro scarico nell'ambiente è in grado di determinare.

Gli attuali sistemi di depurazione per questi tipi di reflui fanno ricorso, nella maggior parte dei casi, a processi chimico-fisici, non di rado seguiti da processi biologici convenzionali, che risultano particolarmente costosi, sia per il notevole quantitativo di reagenti richiesto che per l'ingente produzione di fango. Conoscere, quindi, la concentrazione di metallo pesante che può essere ammessa nel reattore biologico, può consentire sia un appropriato dimensionamento delle fasi

preliminari e primarie, evitando, così, di alterare l'attività biologica, che di risparmiare sui reagenti e sul fango prodotto.

È opportuno precisare che la somministrazione dei reagenti nei reattori durante i test respirometrici è avvenuta in forma liquida, in un'unica soluzione del volume di 70 ml, anziché solida. Questo al fine di garantire una miglior miscelazione della biomassa nel reattore con i reagenti ed evitare di alterare significativamente la concentrazione di fango ed il volume della prova. Si è deciso, inoltre, di non preparare soluzioni concentrate dei singoli reagenti, per limitare gli errori di misura nella loro somministrazione ad un'unica fase.

6.2.4. PROVE RESPIROMETRICHE

Il fango utilizzato per le prove respirometriche è stato prelevato direttamente dai reattori biologici di tre differenti impianti: quelli pilota dei gruppi di ricerca BIOMATH e del LISeA e quello a scala reale a servizio del Comprensorio Area Nolana (in provincia di Napoli). In tal modo è stato possibile operare un confronto tra i fanghi provenienti da due diversi reattori MBR e quello prelevato nell'ambito di un CAS.

I fanghi MBR, una volta prelevati, sono stati diluiti con effluente e lasciati in aerazione per almeno 12 ore prima dell'inizio delle prove respirometriche. Il fango CAS, invece è stato conservato in frigo alla temperatura di 4 °C per un massimo di due settimane; diluito, poi, con acqua distillata ed aerato per almeno 48 ore prima dell'utilizzo, per riattivare il fango e portarlo a condizioni endogene. La diluizione è stata effettuata al fine di raggiungere le concentrazioni di SST idonee allo svolgimento dei test respirometrici ed il fattore di diluizione è stato calcolato misurando il valore dei SST della miscela aerata prelevata dagli impianti. La preaerazione è stata eseguita all'interno di un reattore in vetro della capacità di 5 l, attrezzato con due aeratori Boyu s-1000b da 3 lmin⁻¹ con una potenza di 3.5 Watt, come è visibile in Figura 13.



Figura 13. Reattore di preaerazione della miscela aerata

Quando il fango è stato lasciato in aerazione per più di 24 h, come nel caso dei fanghi CAS, sono stati somministrati $0.04 \text{ g d}^{-1}(\text{mg}_{\text{SSV}}/\text{l})^{-1}$ di acetato di sodio, al duplice scopo di assicurare il mantenimento della biomassa e di adattarla al nuovo substrato.

Infine, è opportuno evidenziare che tutte le prove sono state ripetute almeno 3 volte, così da garantire la ripetibilità dei risultati, nonché un loro elevato livello d'accuratezza e precisione. Le prove complessivamente condotte sono state, quindi, circa 40, ciascuna con durata di almeno due giorni.

6.2.4.1. Stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi

Il campione è stato diluito ad una concentrazione di SST compresa tra 2 e 3 g l^{-1} ed il rapporto F/M è stato fissato pari a circa 0.01, così da poter determinare il quantitativo di substrato da iniettare conoscendo il valore dei SSV dalle analisi condotte sul fango degli impianti.

Al fine di ottenere una migliore comprensione delle prove, si ritiene opportuno schematizzare il loro svolgimento per somministrazioni successive, così come riportato di seguito.

PRIMA SOMMINISTRAZIONE: dopo che il respirometro ha calcolato i primi punti di OUR e che si è, quindi, raggiunta la stabilizzazione degli andamenti dell'OD, del pH e della T, si è proceduto, alla fine di un tratto di aerazione, all'iniezione di una soluzione composta da :

0,054 g l^{-1} di CH_3COONa (equivalenti a 40 mg di COD);

0,003 g l^{-1} di NH_4Cl ;

0,0007 g l^{-1} di KH_2PO_4 ;

0,02 g l^{-1} di ATU;

dove è rispettato il rapporto 100:5:1 tra C:N:P.

La prima somministrazione ha lo scopo di far acclimatare ulteriormente il fango al substrato utilizzato durante le prove e di ottenere un valore certo di respirazione endogena prima di iniziare ad iniettare substrato per la valutazione dei parametri cinetici o del fattore d'inibizione.

SECONDA SOMMINISTRAZIONE: dopo aver raggiunto le condizioni di respirazione endogena, circa 24 h dopo la prima somministrazione, è stata effettuata, sempre alla fine di un tratto d'aerazione, una seconda somministrazione costituita dal solo acetato di sodio in quantità uguale alla precedente.

TERZA SOMMINISTRAZIONE: dopo circa 3.5 h dalla seconda somministrazione, tempo necessario al raggiungimento della condizione di respirazione endogena, a seguito del consumo del substrato velocemente biodegradabile precedentemente somministrato, si è proceduto, alla fine di un tratto di aerazione, ad un'ulteriore somministrazione di acetato di sodio, riportandoli al valore di concentrazione ancora una volta uguale a quella precedente.

Si sono attese, dunque, 24 h dalla seconda somministrazione, in modo da poter avere un tratto di respirazione endogena sufficientemente lungo e delineato per l'interpretazione del test respirometrico, dopodichè la prova è stata interrotta.

6.2.4.2. Stima della velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi

Le prove sono state svolte con le stesse modalità utilizzate per quelle condotte allo scopo di stimare il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi, precedentemente illustrate, fino alla prima somministrazione, dopodichè la biomassa è stata mantenuta per almeno 3 giorni nel reattore in condizioni di respirazione endogena, così da monitorarla per un tempo sufficientemente lungo per la sua interpretazione.

6.2.4.3. Stima della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi

La concentrazione del fango per lo svolgimento di queste prove è stata fissata pari a circa 1 gl^{-1} ed il rapporto F/M è stato fissato pari a circa 6.

La prova è caratterizzata da due somministrazioni: la prima, uguale per modalità e finalità a quelle per la stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi; la seconda, differente solo per le concentrazioni della somministrazione, che, sempre rispettando il rapporto 100:5:1 tra C:N:P, sono:

7,952 gl^{-1} di CH_3COONa ;

0,445 gl^{-1} di NH_4Cl ;

0,102 gl^{-1} di KH_2PO_4 .

Ventiquattro ore dopo la seconda somministrazione, la prova è stata arrestata.

6.2.4.4. Test di inibizione

I test di inibizione sono stati condotti fino alla seconda somministrazione con modalità e finalità uguali a quelle per la stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi. Le prove, poi, sono proseguite con altre due somministrazioni.

TERZA SOMMINISTRAZIONE: dopo circa 3.5 h dalla seconda somministrazione, si è proceduto, alla fine di un tratto di aerazione, ad un'ulteriore somministrazione, variabile a seconda del tipo di test. Per determinare $OUR_{test,i}$ e $\Delta O_{2test,i}$, sono stati somministrati, contemporaneamente, la stessa quantità di acetato di sodio usata per le altre somministrazioni, come substrato di riferimento, ed in più l'i-esimo dosaggio della sostanza inibente. Invece, per valutare $OUR_{chimico,i}$ e $\Delta O_{2chimico,i}$, è stato somministrato solo l'i-esimo dosaggio della sostanza inibente.

Infine, si è atteso che la biomassa tornasse alla condizione endogena.

In conclusione, le diverse somministrazioni delle prove respirometriche d'inibizione hanno permesso la determinazione delle grandezze riportate in Tabella X.

Tabella X. Grandezze valutate nei test di inibizione

Somministrazione	Grandezze valutate
SECONDA SOMMINISTRAZIONE	$OUR_{controllo}$ e $\Delta O_{2controllo}$
TERZA SOMMINISTRAZIONE (test 1)	$OUR_{test,i}$ e $\Delta O_{2test,i}$
TERZA SOMMINISTRAZIONE (test 2)	$OUR_{chimico,i}$ e $\Delta O_{2chimico,i}$

Con il respirometro BIORESP è stata condotta, inoltre, un'altra tipologia di test d'inibizione, caratterizzata da una concentrazione di substrato superiore a quella delle prove per stimare il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi. In particolar modo, le prove sono state condotte come quelle per la stima della massima velocità di crescita batterica; l'unica differenza è stata apportata in corrispondenza della seconda somministrazione, nel corso della quale è stato iniettato anche l'i-esimo dosaggio della sostanza inibente. Con queste tipologie di prove è stato determinato solo l' $OUR_{test,i}$, mentre $OUR_{controllo}$ e $OUR_{chimico,i}$ sono stati desunti, rispettivamente, dalle prove per la stima di $\mu_{H,max}$ e dai test d'inibizione precedentemente illustrati, condotti con procedure simili alla stima di Y_H .

6.2.4.5. Prelievi

Tutte le prove respirometriche sono state accompagnate da prelievi dai reattori, ad intervalli regolari, di campioni di fango, che sono stati, poi, filtrati su carta filtro da 0,45 μm e conservati in ambiente termostato a 4°C.

L'obiettivo è stato quello di misurare sia la concentrazione di SMP, solo nel caso di fango proveniente da impianti MBR, sia la concentrazione in soluzione dei due metalli pesanti testati durante i test respirometrici d'inibizione. Lo scopo della prima misura è stato quello di chiarire gli aspetti poco noti della variazione di concentrazione di SMP in presenza di inibenti. Ciò può essere utile a comprendere come potrebbe evolvere il fouling delle membrane d'impianti di depurazioni di reflui contenenti inibenti, poiché è comprovato che gli SMP hanno un ruolo nello sporcamento dei moduli filtranti. La misura legata ai metalli pesanti, invece, ha avuto lo scopo di quantificare l'entità dei fenomeni di adsorbimento dell'inibente sul tessuto cellulare dei microrganismi.

Le volumetrie ed i tempi in cui sono stati effettuati i prelievi durante lo svolgimento dei test respirometrici sono riportati in Tabella XI; è opportuno sottolineare che solo nei casi in cui le volumetrie prelevate sono state di 20 ml è stata effettuata anche la misura della concentrazione in soluzione dei due metalli pesanti. In questo caso, i campioni prima della conservazione in ambiente

termostato a 4°C sono stati acidificati con 0.15 ml di acido nitrico al 65% ogni 10 ml di campione, per evitare che il metallo in soluzione precipitasse.

Tabella XI. Prelievi effettuati durante le prove respirometriche

Prova	Prelievo	Quantità prelevata (ml)	Tempo
Y_H	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Prima della III somministrazione
	4	10	Dopo 1 ora dalla III somministrazione
	5	10	Dopo 19 ore dalla III somministrazione
Inibizione	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Prima della III somministrazione
	4	20	Dopo 1 ora dalla III somministrazione
	5	20	Dopo 19 ore dalla III somministrazione

È opportuno evidenziare che per le prove condotte su fango CAS sono stati eseguiti solo il quarto ed il quinto prelievo e solo durante i test d'inibizione, poiché le misure di SMP sono d'interesse solo per fango MBR.

Per alcune delle prove d'inibizione condotte con il respirometro BIORESP, le volumetrie ed i tempi di campionamento sono riportate in Tabella XII.

Tabella XII. Prelievi effettuati durante le prove respirometriche con il BIORESP

Prova	Prelievo	Quantità prelevata [ml]	Tempo
$\mu_{H,max}$	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Dopo 4 ore dalla II somministrazione
	4	10	Dopo 19 ore dalla II somministrazione
Inibizione	1	10	Prima della II somministrazione
	2	20	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	20	Dopo 4 ore dalla II somministrazione
	4	20	Dopo 19 ore dalla II somministrazione

6.3. MODELLAZIONE

Per l'implementazione del modello descritto si è scelto di usare simulink, un software che opera in ambiente matlab, ma che presenta un'interfaccia grafica di semplice utilizzo.

Matlab, e quindi anche simulink, effettuano solo operazioni fra matrici; si è quindi proceduto alla trascrizione in forma matriciale dei due sistemi di equazioni riportati in Allegato. Le espressioni matriciali sono la 3 e la 4, rispettivamente per il sistema di equazioni relativo alla vasca di denitrificazione e di nitrificazione combinata.

$$M_{idr_D} \cdot Y^0 + R \cdot M_{idr_D} \cdot Y^N - (1+R) \cdot M_{idr_D} \cdot Y^D + B_D \cdot Y^D + M_{ste_D} \cdot f(Y^D) \quad (3)$$

$$(1+R) \cdot M_{idr_N} \cdot Y^D - R \cdot M_{idr_N} \cdot Y^N - f_w \cdot M_{idr_N} \cdot Y^N - f_e \cdot M_{idr_N} \cdot F \cdot Y^N + B_N \cdot Y^N + M_{ste_N} \cdot f(Y^N) \quad (4)$$

dove:

$$M_{idr_D} = \left(\frac{Q}{V_D} \cdot I^{10} \right) \quad e \quad M_{idr_N} = \left(\frac{Q}{V_N} \cdot I^{10} \right)$$

sono le matrici idrodinamiche relative rispettivamente alla vasca di denitrificazione e di nitrificazione combinata;

$$B_D = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_B b_{BAP,H} & f_B b_{BAP,A} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-f_P) b_H & (1-f_P) b_A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_P b_H & f_P b_A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -(b_H + b_{BAP,H}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(b_A + b_{BAP,A}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -b_{STO} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-f_B) b_{BAP,H} & (1-f_B) b_{BAP,A} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i_{N,BM} (b_H + b_{BAP,H}) & i_{N,BM} (b_A + b_{BAP,A}) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

e

$$B_N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_B b_{BAP,H} & f_B b_{BAP,A} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-f_P) b_H & (1-f_P) b_A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_P b_H & f_P b_A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -(b_H + b_{BAP,H}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -(b_A + b_{BAP,A}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -b_{STO} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-f_B) b_{BAP,H} & (1-f_B) b_{BAP,A} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & i_{N,BM} (b_H + b_{BAP,H}) & i_{N,BM} (b_A + b_{BAP,A}) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

sono le matrici di decadimento della biomassa nelle vasche di denitrificazione e nitrificazione;

$$M_{ste_D} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ Y_{STO,NO} & Y_{STO,NO} & (1/Y_{H,NO}) & 0 \\ 0 & -1 & \gamma_{UAP,H} & 1 \\ -(1-Y_{STO,NO})/1,86 & -(1-Y_{STO,NO})/1,86 & -(1-Y_{H,NO})/2,86 Y_{H,NO} & 0 \\ i_{N,S_S} & i_{N,S_{SMP}} & -i_{N,BM} & 0 \end{pmatrix}$$

e

$$M_{-ste_N} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ Y_{STO,O} & Y_{STO,O} & -(1/Y_{H,O}) & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \gamma_{UAP,H} & \gamma_{UAP,A} & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1/Y_A & 0 \\ i_{N,S_S} & i_{N,S_{SMP}} & -i_{N,BM} & -(i_{N,BM} + 1/Y_A) & 0 \end{pmatrix}$$

sono le matrici dei coefficienti stechiometrici dei processi che avvengono nelle due vasche;

$$Y^0 = \begin{pmatrix} S_S^0 \\ S_I^0 \\ X_S^0 \\ X_I^0 \\ X_H^0 \\ X_A^0 \\ X_{STO}^0 \\ S_{SMP}^0 \\ S_{NO}^0 \\ S_{NH}^0 \end{pmatrix}, Y^D = \begin{pmatrix} S_S^D \\ S_I^D \\ X_S^D \\ X_I^D \\ X_H^D \\ X_A^D \\ X_{STO}^D \\ S_{SMP}^D \\ S_{NO}^D \\ S_{NH}^D \end{pmatrix} \text{ e } Y^N = \begin{pmatrix} S_S^N \\ S_I^N \\ X_S^N \\ X_I^N \\ X_H^N \\ X_A^N \\ X_{STO}^N \\ S_{SMP}^N \\ S_{NO}^N \\ S_{NH}^N \end{pmatrix}$$

sono i vettori delle concentrazioni dei componenti nell'influente (Y^0), nella vasca di denitrificazione (Y^D) e nella vasca di nitrificazione (Y^N);

$$f(Y^D) = \begin{pmatrix} \rho_2 \\ \rho_4 \\ \rho_6 \\ \rho_{13} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad f(Y^N) = \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_3 \\ \rho_5 \\ \rho_7 \\ \rho_{12} \end{pmatrix}$$

sono i vettori delle cinetiche, come riportate nell'ultima colonna della Tabella A.IV in Allegato, che avvengono rispettivamente nelle vasche di denitrificazione e nitrificazione combinata;

R è il rapporto di ricircolo della miscela aerata;

f_w è il rapporto fra la portata di supero e quella influente Q_w/Q_0 ;

$f_e = (1 - f_w)$ è il rapporto fra la portata effluente e quella influente $Q_e/Q_0 = (Q_0 - Q_w)/Q_0$;

$$F = \begin{pmatrix} f_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_{s_i} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_s \end{pmatrix}$$

è la matrice che modella il comportamento della membrana, nella quale:

f_s è il coefficiente di permeabilità per le sostanze solubili;

f_{s_i} è il coefficiente di permeabilità per la sostanza solubile inerte;

f_x è il coefficiente di permeabilità per la sostanza sospesa;

f_m è il coefficiente di permeabilità per gli SMP.

6.4. DISIDRATABILITÀ

Il fango utilizzato per le prove di disidratabilità è stato quello prelevato dall'impianto pilota del LISeA, nonché quello dell'impianto in scala reale dell'Area Nolana. In particolare, tenendo conto delle diverse modalità operative e di alimentazione dell'impianto pilota, è stato possibile condurre prove sperimentali sui seguenti fanghi: il fango MBR, come quello CAS è stato prelevato all'occorrenza dagli impianti e le prove sono state condotte su: fango MBR in condizioni tal quali; fango CAS in condizioni tal quali; fango MBR diluito alle concentrazioni del fango CAS; fango MBR ispessito per 24 ore; fango MBR condizionato con diversi reagenti ed a diverse concentrazioni. Le stesse prove poi, sono state condotte sul fango MBR contenente cromo. Complessivamente, sono state eseguite circa 450 determinazioni (ciascuna della durata di circa un'ora), in quanto ogni prova è stata ripetuta almeno 10 volte, allo scopo di verificarne l'attendibilità ed ottenere, così, risultati il più possibile accurati e precisi.

6.4.1. RESISTENZA SPECIFICA ALLA FILTRAZIONE

La resistenza specifica alla filtrazione è un parametro che indica l'attitudine di un fango ad essere disidratato mediante filtrazione. Il valore di SRF è da considerare di grande importanza nel controllo dei processi di disidratazione, poiché può essere utile per la previsione delle prestazioni di filtri in piena scala e per confrontare le caratteristiche dei fanghi provenienti da impianti diversi.

Infine, la determinazione della resistenza specifica alla filtrazione anche in presenza di condizionanti consente di scegliere sia il tipo di flocculante più adatto che il suo dosaggio ottimale.

Per determinare l'SRF è stata utilizzata la seguente strumentazione: un imbuto di Büchner (volume utile massimo di 250 cm³ e diametro di 90 mm); un cilindro graduato da 150 cm³; un vacuometro (0-80 kPa), per il controllo della depressione durante la prova; un venturimetro, per realizzare le depressioni richieste dalle prove; un polmone e un adattatore, per unire il cilindro graduato all'imbuto di Buchner; un cronometro, per la registrazione dei tempi; la carta da filtro per filtrazione extra rapida, del tipo Whatman 41 o equivalente.

Per determinare l'SRF sono stati seguiti i seguenti passi (IRSA - CNR, 1984):

- determinazione dei SST di un campione omogeneo di fango grezzo;
- disposizione della carta da filtro nell'imbuto e sua bagnatura con acqua, allo scopo di farlo aderire alla parete interna dell'imbuto;
- versamento nell'imbuto di Buchner 100 cm³;
- riporto della differenza di pressione (Δp) al valore di 49 KPa (490 mbar), tramite l'azionamento del venturimetro idraulico per il vuoto, mantenendola costante per tutta la durata della prova. La regolazione della differenza di pressione applicata è stata resa possibile tramite il rubinetto dell'acqua a cui è stato collegato il venturimetro;
- azionamento del cronometro quando è stato raccolto nel cilindro graduato un volume di filtrato pari al 10% del volume del campione di fango. Una volta filtrato tale volume, si è ritenuto che si fosse formato un pannello di fango di sufficiente spessore da rendere trascurabile la resistenza della carta filtrante;
- registrazione dei tempi di filtrazione (t) ad intervalli regolari di volume di filtrato (V).

La prova è stata ritenuta terminata quando si è verificato una delle seguenti condizioni:

- fessurazione del pannello, con repentina caduta del vuoto;
- deviazione dei punti sperimentali dalla retta t/V in funzione di V ;
- superamento dei 60 minuti di tempo di filtrazione.

La massa di solidi sospesi totali rimasta nel pannello di fango è stata calcolata con la relazione:

$$P_s = C_0 V_{\text{fango}} - C_f V_f \quad (5)$$

nella quale C_0 e C_f sono le concentrazioni di SST, rispettivamente, nel campione di fango e nel filtrato e V_{fango} e V_f sono i rispettivi volumi.

Le prove eseguite hanno mostrato che è possibile trascurare la massa di solidi presenti nel filtrato e quindi il termine $C_f V_f$.

Attraverso la relazione seguente è stata, quindi, calcolata la massa di secco per unità di volume di filtrato:

$$p_p = \frac{P_s}{V_f} \quad (6)$$

In tale espressione si riferisce il volume di filtrato all'ultimo punto sperimentale utile ai fini del calcolo della SRF (ultimo punto allineato lungo la retta nel piano V vs t/V).

Come illustrato in Figura 14, i punti sperimentali devono essere rappresentati nel piano $(V, t/V)$ e deve essere determinata, tramite il metodo dei minimi quadrati, la retta di correlazione per la serie di punti iniziali che mostrano un marcato andamento rettilineo. Si definisce m il coefficiente angolare della retta.

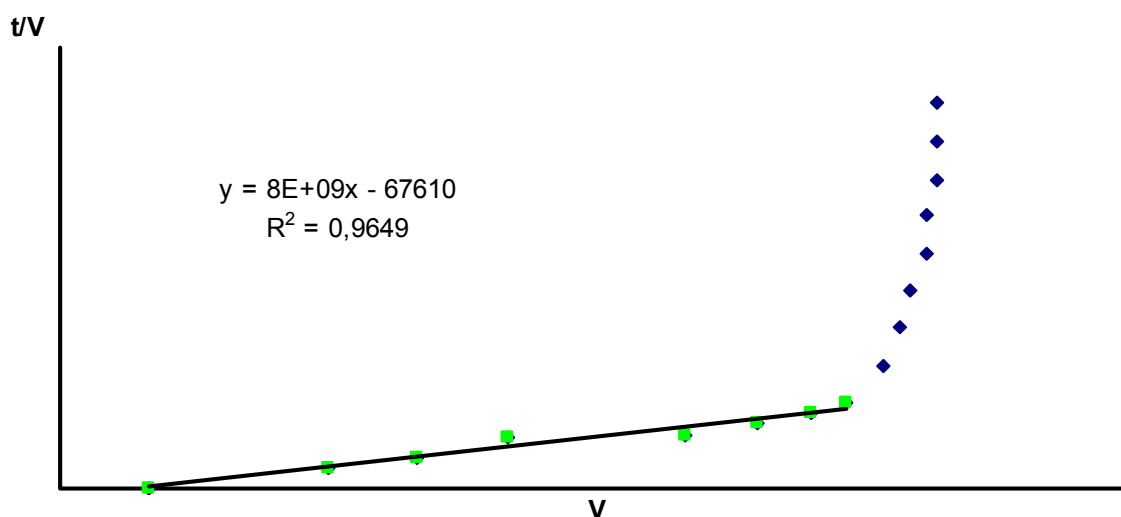


Figura 14. Curva per la determinazione della resistenza specifica alla filtrazione corrispondente alla prova eseguita in data 02/04/2008

Il valore della resistenza specifica alla filtrazione è quindi espresso dalla 6 del Capitolo 4, espresso, nel sistema internazionale, in mkg^{-1} :

$$\text{SRF} = \frac{2mA^2 \Delta p}{\mu p_p} \quad (6 \text{ del Capitolo 4})$$

nella quale μ rappresenta la viscosità del filtrato e le altre grandezze hanno il significato già noto.

6.4.2. TEMPO DI FILTRAZIONE

Il TTF viene definito come il tempo necessario alla filtrazione di una certa quantità di campione, espressa in termini assoluti (ovvero con una misura di volume) o come percentuale rispetto al volume del campione iniziale. La procedura, descritta negli Standard Methods (APHA, 1998), prevede la filtrazione del campione con lo stesso metodo adottato per la determinazione della

resistenza specifica alla filtrazione. Il tempo di filtrazione corrisponde al tempo impiegato per filtrare un volume di campione pari al 50% del campione iniziale.

6.4.3. CONDIZIONAMENTO

Le prove di condizionamento, condotte solo sul fango MBR con e senza cromo, devono innanzitutto garantire il raggiungimento di condizioni di uniforme miscelazione tra fango e prodotto condizionante; inoltre, per valutarne l'efficacia, devono essere seguite da prove per la determinazione delle caratteristiche di disidratabilità del fango come prove di resistenza specifica alla filtrazione e di tempo di filtrazione.

La fase di condizionamento, con cloruro ferrico, polielettrolita ed una loro combinazione, è stata condotta con l'intenzione di riprodurre le condizioni di un impianto a scala reale e le procedure adottate per condurre le prove sono quelle riportate nel manuale IRSA – CNR, 1984. Queste procedure stabiliscono che la quantità di condizionante è funzione della concentrazione dei SST e che per ogni 100 ml di fango si debbano aggiungere 20 ml di condizionante; quindi, nel caso di combinazioni tra il polielettrolita e cloruro ferrico si devono aggiungere 10 ml per ciascuno dei due condizionanti. Poi, i 100 ml di fango sono mescolati intensamente per 5 minuti (velocità di miscelazione 120 giri al minuto), in un becker da laboratorio con la soluzione aggiunta, a cui segue una fase di miscelazione lenta di durata pari a 10 minuti (velocità di miscelazione sufficiente ad evitare la sedimentazione dei fiocchi, pari a 45 - 60 giri al minuto). Con questa sequenza e con questi tempi si è inteso riprodurre il funzionamento della linea a scala reale. La miscelazione è stata indotta tramite un apparecchio di jar-test.

6.4.3.1. Cloruro ferrico

Il cloruro ferrico (FeCl_3), disponibile in polvere idrato con 6 molecole d'acqua, è stato inizialmente diluito in acqua, al fine di produrre una soluzione concentrata, nelle quantità e nelle concentrazioni appropriate in funzione del contenuto di solidi sospesi del fango e della dose.

Le concentrazioni di cloruro ferrico testate sono 5%, 15% e 30% in peso rispetto al valore dei SST; in aggiunta a queste, sono state anche utilizzate percentuali del 3% e del 7% ma solo nel caso di fango contenente cromo.

Per la scelta di tali valori non si è potuto far riferimento, poiché non presenti in letteratura, ad indicazioni specifiche sui dosaggi di cloruro ferrico necessari per il condizionamento di fanghi solo biologici ed ancora di più se di tipo MBR. Si sono, quindi, scelti i valori di dosaggio tipici per fanghi digeriti anaerobicamente che sono generalmente compresi tra il 10 ed il 15%.

6.4.3.2. Polielettrolita

Le prove sperimentali riguardanti il condizionamento con polielettrolita sono state eseguite prevalentemente con il polielettrolita a medio carico di cationicità, Policat 914, utilizzato presso l'impianto di depurazione a scala reale dell'Area Nolana, a servizio dei Comuni del comprensorio nolano.

La preparazione della soluzione di lavoro del polielettrolita è stata condotta secondo la procedura per quelli granulari di seguito riportata (Dentel et al., 1993):

- riempimento di un becher con 500 ml di acqua distillata, posto in agitazione alla massima velocità consentita dall'agitatore (300 giri al minuto);
- pesatura di 2.5 g di polvere di polielettrolita;
- aggiunta del polielettrolita, lentamente, nella zona a maggiore turbolenza;
- miscelazione continua per 1 ora, lasciando, poi, riposare la soluzione per una notte e nuova miscelazione, ancora per 1 ora, alle medesime condizioni di velocità.

La soluzione così ottenuta (5 g/l) è stabile per circa 5 giorni e può essere ulteriormente diluita per comodità nel dosaggio.

Le concentrazioni di polielettrolita testate sono 0,2%, 0,5%, 1% in peso rispetto al valore dei SST. Tali valori sono stati scelti a seguito delle indicazioni provenienti dall'impianto di depurazione a scala reale dell'Area Nolana, in cui, mediamente, è utilizzata, per condizionare i fanghi digeriti anaerobicamente, una concentrazione di polielettrolita pari a 0.6%.

6.4.3.3. Condizionamento con polielettrolita e cloruro ferrico

Nel caso di condizionamento con entrambi i reagenti, è stato operato il dosaggio, in contemporanea della soluzione di cloruro ferrico e di polielettrolita in condizioni di miscelazione rapida, proseguendo, poi, con la procedure precedentemente illustrata.

Le concentrazioni di polielettrolita e cloruro ferrico testate sono state tutte quelle prodotte dalle combinazioni delle concentrazioni dei reagenti precedentemente riportate.

6.5. CARATTERIZZAZIONE MICROBIOLOGICA

Per individuare le specie componenti la microfauna del fango prelevato dall'impianto pilota MBR del LISeA e stimarne i rapporti di abbondanza tra specie e gruppi, è stato utilizzato un microscopio ottico a contrasto di fase ZEISS Germany Standard 20. La procedura utilizzata (Madoni, 2004) prevede che si versi su di un vetrino portaoggetti 25 µl del fango, ponendolo, dopo averlo coperto con un vetrino coprioggetto, nel microscopio, per poterlo ispezionare e procedere

così all'individuazione e alla conta del numero di individui delle varie specie presenti. La procedura prevede, al fine di evitare di ispezionare più volte uno stesso punto, e di commettere, quindi, errori di stima, di analizzare il vetrino a fasce verticali, come è rappresentato in Figura 15. Partendo dall'estremità A, si ispeziona in maniera molto accurata il vetrino, seguendo l'itinerario indicato dalle frecce, sino ad arrivare al punto finale B e prendendo in considerazione anche ciò che fuoriesce dal vetrino coprioggetto; il cerchio rappresenta il campo visivo al microscopio.

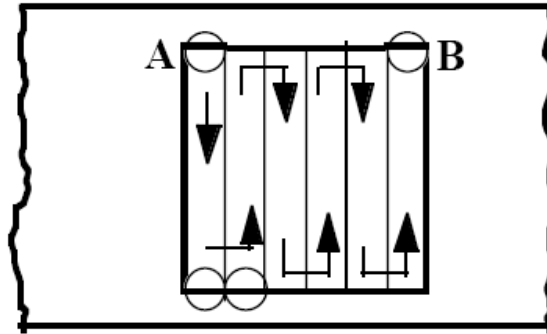


Figura 15. Schema degli spostamenti da effettuare per il conteggio al microscopio

Dopo aver osservato il fiocco di fango a basso ingrandimento (100x), per valutare le caratteristiche generali, si procede al riconoscimento degli organismi filamentosi a (1000x). Successivamente, si esamina e si conta la diversa microfauna ed in particolare si osservano e si riconoscono i vari Protozoi e Metazoi presenti all'interno del fango. Il riconoscimento dei microrganismi filamentosi avviene attraverso l'esame delle caratteristiche di seguito riportate.

Ramificazioni, poiché alcuni organismi filamentosi possono essere ramificati. Le ramificazioni possono essere di due tipi: vera ramificazione, quando la cellula si ramifica con continuità citoplasmatica alla biforcazione tra due filamenti; falsa ramificazione, quando è la guaina che si ramifica e nel punto di biforcazione le cellule sono appoggiate senza continuità del citoplasma.

Motilità. Solo pochi filamenti sono mobili. Esistono alcuni che presentano un movimento detto strisciamento ed altri che possono presentare movimenti di contrazione o oscillazione.

Forma del filamento. Si tratta di una caratteristica importante per il riconoscimento delle specie. Il tracoma può essere: diritto; piegato; lievemente curvo; convoluto o accorciato, che può girare su se stesso (è tipico dei filamenti lunghi) a rametto; irregolare (tipica di un filamento corto, senza guaina, con andamento incostante).

Localizzazione del filamento. La posizione del filamento rispetto al fiocco di fango può essere: esterna, cioè i filamenti si estendono dalla superficie del fiocco di fango verso la soluzione; interna, con filamenti che si sviluppano all'interno del fiocco; libera nella miscela areata, con filamenti non legati al fiocco di fango, ma liberi nella fase liquida.

Dimensioni del filamento. Vengono registrati la lunghezza ed il diametro medio dei filamenti (in μm).

Crescita batterica sessile. I batteri filamentosi possono talvolta presentare attaccati alla superficie del tracoma altre cellule batteriche o piccoli fiocchi. Generalmente, questa crescita sessile si manifesta in batteri provvisti di guaina. È possibile osservare filamenti con batteri appoggiati in modo disordinato sul tracoma e che non costituiscono una vera crescita sessile, oppure il tracoma può apparire pulito.

Guaina. La presenza di guaina è una delle caratteristiche più difficili da individuare; spesso può essere riconosciuta solo se sono presenti aree del filamento che non contengono cellule o all'apice del tracoma dove rimangono spazi vuoti. La guaina è una struttura chiara, trasparente, esterna alla parete cellulare. È possibile essere confusi dall'aspetto del filamento; ad esempio l'alone che si può osservare attorno al filamento non è una guaina ma un artefatto dell'illuminazione del contrasto di fase. La presenza di una abbondante crescita batterica sessile attorno al filamento indica la presenza della guaina. Per evidenziare ancora meglio la presenza della guaina è possibile trattare il fango con ipoclorito di sodio e osservare la lisi del filamento al microscopio. Essendo la guaina una struttura particolarmente resistente è l'ultima ad essere danneggiata.

Forma delle cellule. Non è sempre possibile valutare la forma delle cellule che costituiscono il filamento; in alcuni casi esse non sono proprio visibili. Quando sono evidenti le cellule possono essere: bastoncelli ovali; bastoncelli ad estremità arrotondata; cocchi o rotonde; discoidi; quadrate; rettangolari; a barile.

Setto cellulare e indentazione al setto. Il setto cellulare, non sempre visibile, corrisponde alla parete cellulare nel punto di contatto tra due cellule contigue. Vi sono specie prive di guaina in cui il restringimento del tracoma a livello di alcuni setti cellulari produce un arrotondamento delle cellule; in questi casi si parla di indentazione al setto cellulare.

Inclusioni di zolfo. Alcuni organismi, se crescono in presenza di composti ridotti dello zolfo, possono accumulare granuli di zolfo che sono visibili al microscopio a contrasto di fase come inclusioni molto rifrangenti di colore giallo.

Altre inclusioni. Nelle cellule di alcuni filamenti talvolta sono visibili granuli di color scuro che consistono in strutture di riserva. I granuli comunemente osservati sono polifosfati o poli β -idrossibutirradi.

Si sottolinea che il campione di fango è sempre stato analizzato entro 1 ora dal prelievo, per ridurre al minimo inconvenienti legati all'alta mortalità di alcune specie o il forte incremento numerico di altre. È stato indispensabile, inoltre, evitare che il fango, durante l'ora, raggiungesse condizioni di anossia.

6.6. STRUMENTAZIONE E METODI DI MISURA

Di seguito sono riportate le strumentazioni di analisi ed i metodi di misura utilizzati sui campioni di acqua reflua influente ed effluente dai due impianti pilota precedentemente introdotti. In particolar modo, su i due impianti, sono state eseguite analisi di parametri fisici e chimici, riportati in Tabella XIII. La cadenza di campionamento è stata tenuta mediamente pari a: 3 giorni a settimana, per l'effluente, 2 giorni a settimana, per il fango e per l'influente all'atto della preparazione e sostituzione.

Tabella XIII. Parametri monitorati

<i>ANALISI SUL FANGO</i>	<i>ANALISI SULL'EFFLUENTE</i>	<i>ANALISI SULL'INFLUENTE</i>
<i>COD solubile</i>	<i>COD.</i>	<i>COD.</i>
<i>SST</i>	<i>N-NO₂ (azoto nitrico)</i>	<i>COD. solubile</i>
<i>SSV</i>	<i>N-NO₃ (azoto nitroso)</i>	<i>N-NO₂ (azoto nitrico)</i>
<i>SMP-Carboidrati</i>	<i>N-NH₄ (azoto ammoniacale)</i>	<i>N-NO₃ (azoto nitroso)</i>
<i>SMP-Proteine</i>	<i>TN (azoto totale)</i>	<i>N-NH₄ (azoto ammoniacale)</i>
<i>EPS-Carboidrati</i>	<i>P-PO₄ (ortofosfati)</i>	<i>TN (azoto totale)</i>
<i>EPS-Proteine</i>	<i>SO₄ (solfati)</i>	<i>P-PO₄ (ortofosfati)</i>
<i>Filtrabilità</i>	<i>Carboidrati</i>	<i>SO₄ (solfati)</i>
<i>Cromo (totale ed esaivalente)</i>	<i>Proteine</i>	<i>Carboidrati</i>
	<i>Cromo (Totale ed esaivalente)</i>	<i>Proteine</i>
		<i>Cromo (Totale ed esaivalente)</i>

Le analisi chimiche sui campioni degli impianti pilota MBR sono state effettuate, rispettivamente, presso il LISeA ed il laboratorio del gruppo di ricerca BIOMATH; inoltre, è opportuno sottolineare che le analisi del cromo sono state fatte solo durante la sperimentazione con tale metallo pesante e quindi solo sull'impianto pilota MBR a membrane piane.

6.6.1. STRUMENTAZIONE

6.6.1.1. Spettrofotometria a lettura diretta

Alla base del funzionamento dello spettrofotometro vi sono i principi della fotometria, secondo i quali un fascio di luce inviato attraverso una soluzione colorata subisce una riduzione d'intensità, in quanto una parte della luce viene assorbita; è la legge empirica di Lambert – Beer che correla la quantità di luce assorbita da un mezzo alla natura chimica, alla concentrazione ed allo spessore del mezzo attraversato.

Gli spettrofotometri utilizzati sono stati il Photolab Spektral della WTW ed il XION 500 della Lange, per le analisi condotte, rispettivamente, sull'impianto in dotazione al LISeA ed al gruppo di ricerca BIOMATH. Entrambi hanno in memoria varie procedure di misurazione di cui ci si può servire utilizzando appositi kit in cuvetta, forniti dalla stessa casa produttrice, dotate di codice a barre ad autoriconoscimento. Inoltre, è possibile creare un nuovo metodo di misura, cui viene

associato un numero di identificazione, inserendo i dati necessari per la costruzione della curva di calibrazione. L'ordine di grandezza della risoluzione dello strumento è di 10^{-3} .

A disposizione degli spettrofotometri ci sono dei digestori termostatati dotati di timer (da 0 a 2 ore), la cui temperatura può essere regolata tramite un interruttore a 100°C o a 148 °C. Il digestore dispone di 12 alloggiamenti per cuvette standard e la sua funzione è quella di riscaldare, favorendo le reazioni all'interno della cuvetta.

6.6.1.2. Spettrofotometria ad assorbimento atomico

Uno spettrometro di Assorbimento Atomico si compone dei seguenti 5 componenti fondamentali, sinteticamente descritti nel paragrafo: sorgente di radiazione luminosa; sistema di atomizzazione; sistema ottico e monocromatore; rivelatore; sistema di elaborazione.

La sorgente di radiazione elettromagnetica è costituita da una lampada a catodo cavo (Hollow Cathode Lamp, HCL), che emette uno spettro molto ristretto e caratteristico dell'elemento di cui è fatto il catodo stesso. Queste lampade possono essere selettive per una sola specie, quando il catodo è rivestito di un solo metallo (sodio, cromo, litio etc.), oppure composite, adatte all'analisi di più specie analitiche, quando il catodo è rivestito di più metalli. Naturalmente, le lampade specifiche offrono una maggiore affidabilità, stabilità e durata rispetto a quelle composite.

Il sistema di atomizzazione consente di ridurre allo stato di gas monoatomico il campione in analisi e, quindi, i metalli da ricercare: tale condizione è necessaria per la misura, in quanto questa avviene rilevando la differenza di intensità della radiazione elettromagnetica prima e dopo il passaggio attraverso il campione atomizzato, il quale assorbe energia mediante gli elettroni del guscio più esterno. L'atomizzazione può avvenire, generalmente, attraverso fiamma o fornetto di grafite; quest'ultimo presenta il duplice vantaggio di una minore quantità di campione necessario all'analisi e di una superiore sensibilità analitica. Ciò fa sì che il fornetto di grafite sia generalmente utilizzato per determinare i metalli presenti nel campione a basse concentrazioni.

Il sistema ottico e il monocromatore sono costituiti da un insieme di lenti e specchi che serve per collimare, indirizzare e gestire la radiazione proveniente dalla lampada e in uscita dal campione. In particolare, il monocromatore è di fondamentale importanza ai fini analitici, in quanto serve per rendere la radiazione elettromagnetica il più possibile monocromatica (ovvero con un campo spettrale molto ridotto) prima di inviarla al rivelatore. Svolge la sua funzione sfruttando i principi di diffrazione della luce.

Il rivelatore è l'organo sensoriale dell'apparecchio; si tratta, solitamente, di un fotoelettrodo che sfrutta la proprietà particellare della luce per evidenziare una radiazione incidente su un elettrodo mediante una differenza di potenziale. Talvolta, però, le differenze possono essere minime, per cui

si ricorre ad un fotomoltiplicatore, che moltiplica di molte volte il segnale originale, permettendo una migliore interpretazione (a discapito di parte dell'accuratezza analitica).

Il sistema di elaborazione, che serve per l'interpretazione, il calcolo e il salvataggio dei dati.

Prima di analizzare un campione è stata sempre effettuata la calibrazione dello strumento, ricorrendo alla cosiddetta retta di calibrazione, ottenuta preparando soluzioni standard contenenti una concentrazione nota dell'elemento che si vuole indagare e misurandone l'assorbanza. Dalla retta di calibrazione, in base ai valori di assorbanza misurati, è stato possibile risalire alla concentrazione dell'analita in campioni incogniti.

Gli AAS utilizzati sono stati il GBC GF 3000 della Avanta ed il VARIAN SpectrAA-10, per le analisi condotte, rispettivamente, sul cromo e sul nichel. Entrambi gli AAS sono dotati di fornello di grafite per la lettura di metalli in basse concentrazioni.

Tutte le soluzioni, prima di essere analizzate, sono state acidificate con acido nitrico, fino a raggiungere concentrazioni del 2%, al fine di renderle stabili. Il limite di rilevabilità degli strumenti utilizzati e per i metalli analizzati è di 0.005 mg l^{-1} .

6.6.1.3. Ions Chromatograms

L'IC 761 Compact della Metrohm rileva le concentrazioni degli anioni presenti nel campione da analizzare nel seguente ordine: fluoruri, cloruri, nitriti, bromuri, nitrati, ortofosfati e solfati. Tali concentrazioni vengono misurate al passaggio del campione nella colonna interna all'apparecchio, in base alla variazione di conducibilità elettrica indotta da ogni anione ad intervalli di tempo prefissati. I risultati della prova sono rappresentati da un cromatogramma, che evidenzia i diversi picchi registrati in corrispondenza della variazione di conducibilità, proporzionali alla concentrazione degli anioni precedentemente elencati. La risoluzione dello strumento è dell'ordine di 10^{-5} e l'intervallo di misura è di $0-20 \text{ mg l}^{-1}$.

Si sottolinea, che ai fini di una corretta misurazione degli ioni, il campione da analizzare deve essere filtrato con un filtrino da $0,45 \mu\text{m}$ e che devono essere totalmente assenti bolle d'aria all'interno dello stesso.

6.6.1.4. Mineralizzatore

Negli ultimi decenni l'impiego delle microonde come sorgente di energia termica ha trovato una vastissima applicazione, sia in campo industriale che domestico. L'energia delle microonde copre uno spettro di frequenze varianti tra 300 e 300.000 MHz , mentre le frequenze normalmente usate in campo industriale e scientifico variano tra i 900 e i 5000 MHz .

La frequenza più usata per i forni a microonde, che corrisponde anche alla frequenza utilizzata nei forni a microonde domestici, è di 2450 MHz . L'energia a microonde è una radiazione non

ionizzante, che accentua il movimento molecolare per migrazione degli ioni o rotazione dei dipoli, senza necessariamente causare mutamenti nella struttura molecolare. Generalmente, l'energia a microonde è assorbita dal campione mediante due meccanismi: la conduzione ionica e la rotazione dei dipoli. La conduzione ionica è la migrazione conduttiva degli ioni disciolti presenti nelle soluzioni sotto l'effetto di un campo elettromagnetico. Tale migrazione è influenzata da parametri quali la concentrazione, la mobilità degli ioni e la temperatura della soluzione. La rotazione dei dipoli consiste, invece, nell'allineamento delle molecole che hanno momenti di dipolo non nulli, sotto l'effetto di un campo magnetico. Ambedue questi meccanismi avvengono nella maggior parte dei casi simultaneamente. Inoltre, rispetto al riscaldamento tradizionale per conduzione, le microonde riscaldano contemporaneamente tutto il campione, senza riscaldare i contenitori utilizzati, che sono di materiali trasparenti alle microonde. In tal modo, le soluzioni raggiungono molto più rapidamente il proprio punto di ebollizione e il riscaldamento è molto più veloce ed efficace del sistema tradizionale.

I campi di applicazione attuali sono notevolmente ampi, e comprendono la preparazione dei campioni per l'analisi mediante spettrometria atomica o al plasma, polarografia ed altri metodi elettrochimici, mediante processi di solubilizzazione dei materiali inorganici e di incenerimento e/o mineralizzazione umida delle sostanze organiche.

Il metodo consiste in una digestione con acido concentrato a caldo, di campioni acquosi tal quali per portare in soluzione i metalli associati al particolato o presenti in forma colloidale e/o organica. La digestione di campioni acquosi tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo. I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria ad assorbimento atomico.

Il mineralizzatore utilizzato è un MILESTONE Start D che consente la mineralizzazione acida in un sistema chiuso, costituito da contenitori in PTFE con coperchio, alloggiati in camicie in fibra di vetro multiple, dotate di valvole per la temperatura. Nella procedura, si è pesato 0.1 g di campione secco oppure massimo 0.8 g per campione umido nei contenitori per la digestione. Inoltre, tutti i processi di digestione devono essere condotti usando un minimo di 10 ml di reagenti in ogni vessel. Per una migliore omogeneità del calore e la distribuzione delle microonde, essi sono stati riempiti tutti con la stessa quantità di reagenti.

Per la scelta corretta della miscela di acidi da utilizzare per campioni organici, è stato fatto riferimento, come suggerito dalla stessa ditta produttrice dell'apparecchio, ai dosaggi di 8 ml di HNO₃ al 65% e di 2 ml di H₂O₂ al 30%.

Successivamente, i contenitori di PTFE sono stati inseriti in una camicia di fibra di vetro e chiusi mediante un tappo di plastica HTC, assicurandoli con un mantello sempre dello stesso materiale. Tale contenitore è stato poi alloggiato nel segmento di rotore da inserire nel forno, dopo essere stato serrato mediante un apposito mandrino.

Il contenitore che contiene la massa maggiore di sostanza da analizzare è stato montato su un pezzo speciale, che ha un forellino nel quale può essere inserita la termocoppia, che consente la lettura dell'aumento della temperatura nel tempo.

Alla fine della digestione, dopo aver lasciato raffreddare i campioni a temperatura ambiente, sono stati aperti i contenitori sotto cappa ed è stato trasferito il contenuto in matracci tarati, portati poi a volume. In presenza di eventuali precipitati, il campione digerito è stato filtrato.

6.6.1.5. Centrifuga

La centrifuga utilizzata è la MIKRO 22 R refrigerata che, oltre alle provette per microvolumi, può ospitare accessori per citologia e provette fino ad un volume di 50 ml. L'eccezionale rapidità di accelerazione e di frenata riducono significativamente i tempi di lavoro senza mescolare i solidi sospesi sedimentati durante la decelerazione. Attraverso la centrifuga è stato possibile separare il surnatante dal precipitato in poco tempo ed alla temperatura e alla velocità desiderata.

6.6.2. METODI DI MISURA

6.6.2.1. Misura del C.O.D.

Il COD totale è stato determinato tramite la metodica convenzionale degli Standards Methods (APHA, 1998). Dopo avere preparato il campione, lo si è lasciato nel digestore per due ore a 145°C in ambiente ossidante, cioè in presenza di acido solforico concentrato e di bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_2$) come catalizzatore della reazione. Alla fine delle due ore, la quantità residua di dicromato è stata determinata mediante lettura con lo spettrofotometro, riportante sul display il valore di COD del campione.

6.6.2.2. Misura del B.O.D.₅

La misura del BOD₅ esprime la quantità di ossigeno necessaria per l'ossidazione biochimica delle sostanze contenute nel campione da analizzare. Essa è stata effettuata secondo le metodiche (IRSA - CNR, 1994).

6.6.2.3. Misura di azoto nitrico, nitroso, ammoniacale, totale ortofosfati e solfati

La misura delle concentrazioni di N-NO₂, N-NO₃, P-PO₄ e S-SO₄ e quella dell'azoto ammoniacale e totale sono state effettuate, rispettivamente, mediante l'utilizzo dell'IC e dello

spettrofotometro Photolab Spektral della WTW per i campioni provenienti dall'impianto del LISeA. Invece, per quelli prelevati dall'impianto in dotazione al gruppo di ricerca BIOMATH è stato utilizzato per tutti lo spettrofotometro XION 500 della Lange.

6.6.2.4. Misura delle proteine

Per la misura delle proteine contenute negli SMP e quelle estratte dagli EPS è stato utilizzato il metodo Lowry (Lowry et al., 1951), originariamente proposto da Lowry e modificato poi da Raunkjaer (Raunkjaer et al., 1994). Il principio che sta alla base del metodo, è legato alla reattività dei nitrati peptidici con gli ioni di rame in condizioni alcaline e la seguente riduzione del reagente di Folin a eteropolimolibdeno blu, grazie all'azione ossidante nei riguardi degli acidi aromatici ad opera del rame.

È opportuno tenere in conto che tale metodo consente di raggiungere risultati corretti qualora ci sia nel campione analizzato una concentrazione di proteine di almeno 0.10 mgml^{-1} .

I reagenti necessari per effettuare la prova sono:

A: 2.8598 g di NaOH e 14.3084 g di Na_2CO_3 in 500 ml;

B: 1.423176 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL acqua distillata;

C: 3.4996 g di NaK Tartrato in 100 mL di acqua distillata;

D: reagente A:reagente B: reagente C = 100:1:1;

E: phenol reagent diluito in acqua bidistillata in rapporto 5:6.

La procedura adottata è la seguente: pipettare 0.5 ml di campione in una cuvetta da 10 ml e poi miscelare con 0.7 ml di reagente D; agitare e mettere al buio per circa 20 minuti; aggiungere 0.1 ml di reagente E, preparato 5 minuti prima di essere utilizzato; agitare violentemente la soluzione; rimettere le cuvette al buio per circa 30 minuti; effettuare la lettura dell'assorbanza allo spettrofotometro ad una lunghezza d'onda di 750 nm; preparare sempre un campione di bianco e leggerne l'assorbanza che va poi sottratta a quella registrata per ogni campione; la misura deve essere ripetuta almeno due volte su ciascun campione.

La curva di calibrazione del metodo, da inserire all'interno degli spettrofotometri, è stata ricavata utilizzando come fonte di proteine il BSA ed è stato calibrato il metodo sia per basse (12.5 mg l^{-1}) che per alte concentrazioni (125 g l^{-1}).

Sebbene in letteratura è affermato che le sostanze umiche possano interferire con la misura delle proteine (Frølund et al., 1995), non è stata apportata alcuna correzione alla misura delle stesse, poiché gli impianti sono stati alimentati con influente sintetico ed, inoltre, in relazione alla

circostanza che le sostanze umiche diminuiscono all'aumentare dell'età del fango (Al-Halbouni et al., 2007).

6.6.2.5. Misura dei carboidrati

Per la misura dei carboidrati contenuti negli SMP e quelli estratti dagli EPS è stato utilizzato il metodo phenol (Dubois et al., 1956). Tramite la reazione del campione da analizzare con l'acido solforico e fenolo, si ottiene una colorazione giallo – arancio proporzionale alla concentrazione di zuccheri, oligosaccaridi e polisaccaridi e loro derivati. Il colore prodotto dalla reazione risulta stabile e le condizioni fisiche, come temperatura e pH, non influenzano in alcun modo il risultato.

I reagenti utilizzati per la prova sono: acido solforico al 96 % e fenolo all'80 % (w/w), preparato aggiungendo 2 grammi di acqua bidistillata ad 8 grammi di fenolo puro.

La procedura consiste nel pipettare prima 0.025 ml di fenolo all'80% in 1 ml di campione precedentemente filtrato, e quindi 2.5 ml di acido solforico al 96 % in una cuvetta standard da 10 ml. Dopo 10 minuti, la soluzione così ottenuta va agitata, dopodichè lasciata alla temperatura di 20°C per circa 20 minuti (tempo di reazione). Prima della misura dell'assorbanza alla lunghezza d'onda di 485 nm, tramite gli spettrofotometri, il preparato va nuovamente agitato. La prova deve essere ripetuta almeno due volte ed accompagnata dalla preparazione di altrettanti bianchi, per la determinazione dell'assorbanza corrispondente ad una concentrazione nulla di carboidrati, utile per il calcolo dell'assorbanza netta.

La curva di calibrazione del metodo, da inserire all'interno degli spettrofotometri, è stata ricavata utilizzando come fonte di carboidrati il glucosio puro anidro ed è stato calibrato il metodo sia per basse (20 mg^l⁻¹) che per alte concentrazioni (125 g^l⁻¹).

Interferenze al metodo possono essere legate alla presenza di nitriti e nitrati, che fanno assumere alla soluzione una colorazione tendente al nero. Per quantificare l'assorbanza dei nitrati e nitriti nel phenol metodo è stata costruita una curva di correlazione dei nitrati e nitriti con i carboidrati ed è stato verificato che solo i nitriti interferiscono in modo significativo con la misura dei carboidrati.

6.6.2.6. Misura dei SST

I solidi sospesi totali, che rappresentano la totalità del materiale sedimentabile e colloidale, sia di natura organica che inorganica, presente all'interno del campione, sono stati raccolti per filtrazione a vuoto su un apposito filtro a membrana e determinati dopo essiccamento del filtro ad una temperatura di 105°C fino a peso costante. Nel caso la determinazione sia stata finalizzata alla verifica dei limiti previsti dal D.Lgs. 152/2006, la membrana filtrante utilizzata è stata quella con pori di diametro medio pari a 0.45 µm. In figura 18 è riportata la strumentazione necessaria alla filtrazione a vuoto.

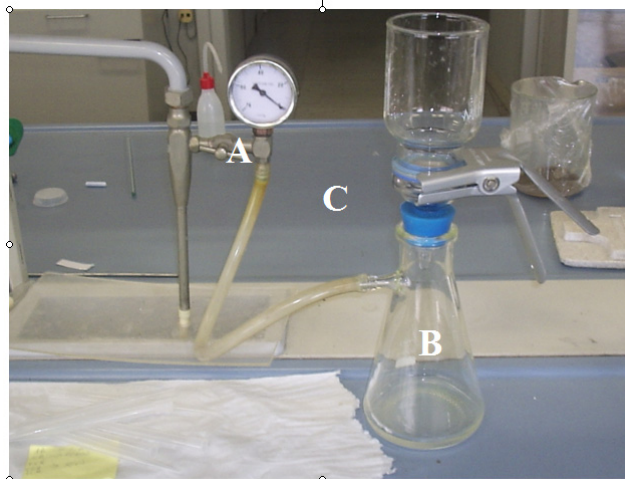


Figura 18. Strumentazione per il calcolo dei SST in cui: A è il misuratore di pressione; B è il venturimetro per il vuoto; C è l'alloggiamento per i filtri da $0,45\ \mu\text{m}$ tipo Whatman o equivalenti

La prova si è svolta filtrando una quantità nota di campione su un apposito filtro. Quest'ultimo è stato disposto su un vetrino di supporto, poi messo in forno alla temperatura di $105\ ^\circ\text{C}$ per 2 ore, al fine di far evaporare tutta l'acqua contenuta nel campione. Il procedimento è stato svolto in parallelo con tre filtri, per ridurre gli errori di misura. Al termine delle due ore i filtri con i vetrini sono stati messi all'interno di un deumidificatore, con dei sali di silicio (in grado di assorbire umidità), fino al loro raffreddamento, dopodichè sono stati pesati.

Per differenza di peso, tra il filtro dopo e prima della pesata, si ottiene la massa dei solidi bloccati sul filtro, i quali, rapportati alla quantità di campione analizzata, fornisce i SST.

6.6.2.7. Misura dei SSV

La procedura per la determinazione dei SSV è stata svolta in parallelo su due campioni. Versata una quantità nota di campione in una coppetta, è stato messo in forno a $105\ ^\circ\text{C}$. Dopo che tutta l'acqua è evaporata e dopo aver fatto raffreddare le coppette, è stata effettuata una prima misura; le coppette sono state portate, quindi, in muffola ad una temperatura di $600\ ^\circ\text{C}$, rimanendovi per un minimo di 2 ore, per assicurare la volatilizzazione di tutta la materia organica. Sono seguiti un ulteriore raffreddamento e la pesata finale. I grammi di sostanza volatilizzata sono stati ottenuti per differenza tra la seconda e la terza misura, ottenendo, quindi, i SSV operando il rapporto rispetto alla quantità di campione analizzato.

6.6.2.8. Estrazione degli EPS

Gli EPS sono stati estratti secondo il metodo proposto in letteratura (Frølund et al., 1996), apportandovi una piccola modifica, consistente nell'aggiunta alla centrifugazione di una fase di filtrazione su carta filtro ($0,45\ \mu\text{m}$), per essere sicuri di rimuovere tutti i solidi. La procedura per l'estrazione dal fango attivo si avvale delle seguenti operazioni:

- utilizzare il più recente valore di SSV;
- calcolare quanti grammi di CER bisogna utilizzare secondo la (7):

$$g_{CER} = \frac{SSV * V_{Fango}}{70} \quad (7)$$

- lavare il CER con la soluzione tampone in un beaker per 1 ora su un agitatore magnetico a bassa velocità e separarlo, poi, dalla soluzione tampone dopo averlo fatto sedimentare;
- centrifugare il fango, prelevato dall'impianto, a 4000 rpm per 15 min a 4°;
- risospendere il fango sedimentato portandolo al volume originale, generalmente 200 ml, usando la soluzione tampone;
- mettere in un beaker il CER e il fango precedentemente trattati e agitare con un agitatore magnetico a 600 rpm, per 2 ore, alla temperatura di 4°;
- portare un campione fuori dal beaker e centrifugare a 9500 rpm per 1 min ;
- decantare il supernatante e centrifugare di nuovo a 5000 rpm, per 15 min, a 4°;
- filtrare il campione con una carta filtro (0,45 µm).

La soluzione tampone sopra citata è costituita da:

0.65576 g di Na₃PO₄;

0.960 g di NaH₂PO₄;

1.053 g di NaCl;

1.49 g di KCl;

disciolti in 2 litri di acqua bidistillata.

7. ANALISI ED INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

Le attività sperimentali condotte avvalendosi degli impianti pilota in dotazione ai gruppi di ricerca del LISeA e BIOMATH hanno avuto diverse finalità, precipuamente mirate a colmare alcune delle lacune tuttora esistenti nel campo dei sistemi MBR ed altresì volte alla puntualizzazione di problematiche ancora poco affrontate o del tutto sconosciute. Peraltro, le suddette attività hanno riguardato aspetti indipendenti dalla specifica tecnologia a membrana, per cui i risultati conseguiti possono senz'altro ritenersi generalizzabili a tutte le configurazioni che il sistema può assumere. Quest'ultima osservazione giustifica la decisione di illustrare i risultati conseguiti nel corso della ricerca nell'ambito di un unico capitolo, seguendo lo stesso ordine già utilizzato nell'esposizione dei capitoli precedenti, a partire dalla illustrazione dei rendimenti depurativi forniti dagli impianti pilota fino ad arrivare alle prove di disidratabilità ed alla caratterizzazione microbiologica.

7.1. IMPIANTI PILOTA

7.1.1. IMPIANTO PILOTA DEL GRUPPO DI RICERCA DEL LISeA

Sebbene l'impianto pilota MBR operante presso il LISeA sia stato dimensionato sulla base di valori dei parametri cinetici e stechiometrici tipici di un impianto CAS, le attività su di esso condotte sono state soprattutto incentrate sulla valutazione della resistenza del fango agli effetti inibitori indotti dalla presenza del cromo nella corrente idrica influente.

La scelta dell'inibente è ricaduta sul cromo in quanto, come già detto, nel territorio della Regione Campania sono presenti alcuni poli industriali (quale quello di Solofra) specializzati nella concia al cromo delle pelli, da cui derivano reflui difficilmente biodegradabili, per i quali l'applicazione della tecnologia MBR viene vista con grande interesse.

Tutto il periodo di sperimentazione, esteso dal 03/12/2007 fino al 29/09/2008, è stato suddiviso in quattro fasi: 1) dal 03/12 al 03/03; 2) dal 04/03 al 19/05; 3) dal 20/05 al 20/06; 4) dal 21/06 al 29/09.

Il primo periodo, della durata di tre mesi, è coinciso con la fase di avviamento dell'impianto pilota, durante la quale sono state risolte una serie di problematiche gestionale ed è stato ottenuto il completo sviluppo della biomassa, fino ad addivenire all'instaurarsi di condizioni di regime.

Nel secondo periodo, sono stati mantenuti, con sufficiente stabilità, i valori dei parametri monitorati e riportati nella Tabella XIII del capitolo Materiali e Metodi.

Dal 20/05/2008 è stata avviato il dosaggio di cromo nell'influyente con una concentrazione di 10 mg l^{-1} , osservando che in un mese (alla data del 20/06) il fango si è adattato alle nuove condizioni operative. La scelta di tale concentrazione è scaturita dall'esame dei risultati ottenuti dalle prove respirometriche, descritte nel successivo paragrafo 7.2, che hanno fornito un valore dell'inibizione di circa il 5% in termini di consumo di ossigeno.

Il quarto periodo, protrattosi dal 21/06 fino alla fine della sperimentazione, è stato caratterizzato dall'instaurarsi di nuove condizioni di regime, con valori delle concentrazioni degli inquinanti nell'effluente sostanzialmente stabili.

Nel seguito i risultati conseguiti vengono presentati e discussi in due momenti successivi: in un primo momento, vengono illustrati e commentati i soli valori medi dei parametri rilevati in corrispondenza delle fasi caratterizzate da condizioni di regime (vale a dire, la seconda e la quarta), sintetizzati all'interno delle specifiche Tabelle I e II, allo scopo di offrire una prima interpretazione, di massima, dei risultati; successivamente, avvalendosi di diagrammi riportati in Allegato, vengono rappresentati i valori misurati durante l'intera sperimentazione (e, quindi, relativi ai quattro periodi), offrendo un panorama più completo degli esiti dell'attività di laboratorio.

Relativamente, dunque, al primo momento di presentazione dei risultati, nella Tabella I sono sintetizzati, in termini di medie, i risultati essenziali conseguiti nel corso del secondo periodo: dai valori dei parametri fisici e chimici rilevati, sistematicamente, su campioni dell'effluente dall'impianto pilota, si evince che lo stesso impianto, in condizioni di funzionamento a regime ed in assenza di cromo, ha consentito, relativamente ai parametri organici, il rispetto dei limiti normativi individuati in fase di dimensionamento (a tale riguardo si ribadisce che il volume del reattore aerobico è stato aumentato da 21.5 l a 30.8 l). Al contrario, l'azoto nitroso, e, quindi, l'azoto totale (i cui valori sono indicati, nella Tabella, in grassetto), sono risultati elevati, probabilmente a causa dell'insufficiente volume dell'unità di denitrificazione; infatti, l'adozione, nel modello descritto nel paragrafo 6.1.1, di valori dei parametri cinetici tipici di impianti CAS, ha portato a sottostimare la fase anossica. Ugualmente elevata è risultata la concentrazione nell'effluente degli ortofosfati, con rendimento di rimozione dell'ordine del 5%, comunque più elevati di quella ritenuta, di norma, stechiometricamente necessaria.

Tabella I. Medie delle misure effettuate sull'effluente nel secondo periodo

	<i>Influyente (mg l^{-1})</i>	<i>% rimozione</i>	<i>Effluente (mg l^{-1})</i>	<i>Normativa (mg l^{-1})</i>
<i>COD</i>	415.74	76.22	98.88	100
<i>BOD₅</i>	200	93	14	20
<i>TN</i>	65.35	60.77	25.64	15
<i>N-NO₃</i>	7.81		24.23	13
<i>N-NH₄</i>	57.12	98.91	0.62	2
<i>P-PO₄</i>	8.43	4.98	8.01	2 per il TP

Dall'esame della Tabella II, nella quale sono sintetizzate le concentrazioni nell'effluente rilevate nel corso del quarto periodo, e, quindi, in presenza di cromo nell'influenza, si evince che non si sono avuti effetti significativi sui rendimenti depurativi, che sono addirittura lievemente migliorati per quanto riguarda i composti organici. Probabilmente anche grazie ai ben noti effetti positivi (d'Antonio et al., 2008; Nopens et al., 2007) connessi all'incremento dell'ossigeno disciolto e della temperatura; infatti, i valori di tali parametri dal secondo al quarto periodo sono passati, rispettivamente, dai 1.77 mg/l e 20.73 °C a 2.23 mg/l e 27.16 °C. Tuttavia, l'incremento del rendimento trova giustificazione anche in quanto verrà descritto con maggiore evidenza nel paragrafo 7.2.4.1, in relazione alla più elevata resistenza del fango MBR, rispetto ad un fango convenzionale, all'inibizione da cromo.

Il valore del pH, invece a seguito dell'introduzione del cromo, non è cambiato in maniera significativa nei due reattori, assumendo valori medi di circa 7.5 e 7.7, rispettivamente nel secondo e nel quarto periodo.

Tabella II. Medie delle misure effettuate sull'effluente nel quarto periodo

	<i>Influenza (mg/l)</i>	<i>% rimozione</i>	<i>Effluente (mg/l)</i>	<i>Normativa (mg/l)</i>
<i>COD</i>	415.74	81.75	75.88	100
<i>BOD₅</i>	200	96.5	7	20
<i>TN</i>	65.35	48.16	33.88	15
<i>N-NO₃</i>	7.81		33.76	13
<i>N-NH₄</i>	57.12	99.69	0.18	2
<i>P-PO₄</i>	8.43	97.04	0.25	2 per il TP

Anche nel quarto periodo, tuttavia, le concentrazioni dell'azoto nitroso e totale sono risultate superiori ai limiti fissati dalla normativa attualmente vigente. Tale risultato è stato attribuito alla maggiore efficienza di nitrificazione, con conseguente aumento della produzione di nitrati, ed al più alto tenore d'ossigeno mantenuto nella vasca di aerazione e, quindi, anche nel fango ricircolato nel reattore anossico con più ossigeno. È opportuno, comunque, evidenziare che il D.M. 185/2003, sul riutilizzo delle acque reflue, prevede che, nel caso in cui le acque siano destinate a scopi irrigui, la concentrazione all'effluente dell'azoto e del fosforo totale possano essere, rispettivamente, pari a 35 mg/l e 10 mg/l. In tal caso, sia nel secondo che nel quarto periodo, tutti i valori nell'effluente sono al di sotto della normativa.

La concentrazione di ortofosfati è drasticamente calata nel corso del quarto periodo (vedesi Figura A.4 in Allegato), fino a raggiungere valori di 0.34 mg/l. Tale risultato potrebbe essere spiegato in due modi:

- 1) il cromo aggiunto e l'ortofosfato formano un solido poco solubile che precipita evitando, così, all'ortofosfato stesso di attraversare la membrana;

- 2) il fosforo si riduce da numero di ossidazione +5 (dello ione ortofosfato, che è $\text{PO}_4^{(3-)}$) ad un numero di ossidazione più basso (il più basso del fosforo è -3 nelle fosfine PH_3) ad opera, soprattutto, di batteri fecali in condizione di anossia, cioè in assenza di ossigeno. In base a questa seconda ipotesi, quindi, si sarebbe dovuta osservare una diminuzione della concentrazione di ortofosfati ma non quella del fosforo.

Tale seconda ipotesi è sicuramente da escludere in quanto, se fosse stata vera con un tenore d'ossigeno nel reattore aerobico di 2.23 mg l^{-1} nel quarto periodo, sarebbe stata ancora più valida nel secondo periodo, con un tenore di 1.77 mg l^{-1} , nel corso del quale, invece, non è diminuita la concentrazione di ortofosfati. Ne consegue che la loro riduzione è da attribuire alla formazione di fosfato di cromo (CrPO_4), composto debolmente solubile in acqua a valori di pH prossimi alla neutralità, come nel caso in esame, e di dimensioni tali da non passare attraverso la membrana, ed è supportata dalla considerazione che il legame del cromo è energeticamente più conveniente con il fosforo, piuttosto che con il solfato, la cui concentrazione nell'effluente (vedesi Figura A.5 in Allegato) è aumentata a seguito dell'immissione in continuo di solfato di cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) nell'impianto. La concentrazione dei solfati è diminuita, invece, solo a partire dal periodo compreso tra gli ultimi giorni di luglio ed i primi giorni di agosto, in concomitanza alla diminuzione del tenore dei fosfati fino al valore nullo, in quanto, così, si sono create le condizioni per la formazione di solfato di cromo, anch'esso poco solubile in acqua e tale da non passare la membrana.

Il secondo momento della presentazione è relativo, come detto, all'illustrazione di tutti i risultati della ricerca, effettuata avvalendosi di grafici (acclusi in Allegato) in cui, per ciascuno dei principali parametri monitorati, sono riportati gli andamenti temporali estesi ai quattro periodi di sperimentazione, in modo da offrire una lettura più esauriente delle analisi eseguite.

Nella Figura A.1 in Allegato è presentato il grafico dell'andamento del COD nell'effluente depurato. Come è possibile osservare, tale valore è risultato diverse volte superiore al limite fissato dal D.M. 185/03, seppure mediamente ad esso inferiore. Questo stesso risultato si è verificato solo in 5 circostanze nel terzo periodo ed addirittura una sola volta durante il quarto periodo, caratterizzato da valori delle concentrazioni nell'effluente stabili e mediamente pari a 75.88 mg l^{-1} .

La Figura A.2, relativa alla concentrazione dell'azoto ammoniacale e nitrico nell'effluente, mostra che dall'inizio del secondo periodo, non si sono più manifestate violazioni del limite normativo vigente in tema di riutilizzo. Fanno eccezioni due valori di azoto ammoniacale, immediatamente successivi all'immissione di cromo, probabilmente a causa di una momentanea inibizione dei microrganismi autotrofi, ad opera del metallo pesante; infatti sin dal 26/06, dopo

meno di una settimana dall'immissione di cromo, i valori di azoto ammoniacale erano nuovamente al di sotto di 2 mg l^{-1} . Durante tutto il periodo di sperimentazione, poi, le sporadiche oscillazioni delle concentrazioni, sono da imputare a problemi connessi con il sistema di aerazione; queste sono state prontamente risolte, e ridotte al minimo, con una manutenzione più frequente. In particolar modo, la disfunzione verificatasi tra fine aprile ed inizio maggio è stata individuata grazie all'analisi del fango fatta al microscopio il giorno 05/05, come sarà meglio spiegato al paragrafo 7.5.

Le concentrazioni dell'azoto totale e di quello nitroso sono visibili nella Figura A.3. I valori nell'effluente per questi parametri sono sostanzialmente rimasti invariati dal secondo periodo in poi, pur con lieve aumento delle medie dal terzo periodo in poi per i motivi precedentemente ricordati. È opportuno sottolineare, a riguardo, che l'impianto MBR è stato inoculato con fango prelevato dalla vasca di aerazione di un impianto a fanghi attivi CAS sprovvisto della fase di denitrificazione, per cui, per favorire un più rapido sviluppo della biomassa denitrificante, e migliorare la rimozione dell'azoto nitroso, dopo circa un mese dall'inizio della sperimentazione, il ricircolo dal reattore aerobico a quello anossico è stato incrementato da 272 ld^{-1} a 315 ld^{-1} , valore adottato, poi, per l'intera durata della sperimentazione.

Nelle Figure A.6, A.7, e A.8, sono riportate le concentrazioni dei carboidrati misurati, rispettivamente, nell'effluente, negli SMP (cioè, presenti all'interno del reattore aerobico) e negli EPS. Premesso che la misura degli EPS è iniziata solo dal 17/04, dai grafici e dalla Tabella III si evince che la concentrazione dei carboidrati negli SMP e negli EPS è cambiata dal secondo al quarto periodo, cioè a seguito dell'immissione di cromo; invece, è rimasta invariata nell'effluente finale, per effetto della capacità filtrante della membrana.

In considerazione del fatto che nell'influenza la concentrazione di carboidrati era di 33.27 mg l^{-1} , ne è risultato, durante tutta la sperimentazione, una percentuale di rimozione dei carboidrati alta e pari a circa il 95%, per cui è possibile sentenziare che variazioni di concentrazione all'interno del reattore sono state dovute a variazioni del metabolismo dei microrganismi ed in particolar modo dell'attività enzimatica, di cui gli SMP sono un prodotto.

Sovrapponendo, invece, al grafico del gradiente della pressione trans-membranica quelli relativi alle concentrazioni dei carboidrati, si ottengono le Figure A.13 e A.14. Da queste non si constata alcuna correlazione tra carboidrati degli EPS e TMP, come si evince, invece, tra carboidrati degli SMP e TMP, già verificata in letteratura (Al-Halbouni et al., 2008; Drews et al., 2007), nonché, in misura più limitata, tra concentrazione dei carboidrati nell'effluente e TMP. Infatti, dove cresce l'uno cresce anche l'altro e quando il TMP scende a seguito del lavaggio chimico della membrana anche i valori dei carboidrati negli SMP diminuiscono. Quanto appena detto è confermato dagli accadimenti verificatisi tra il 30/01 e il 25/02. Infatti, il 30/01 è stato erroneamente eseguito un

lavaggio chimico della membrana (senza estrarla dal reattore aerobico) con acido cloridrico invece che con ipoclorito di sodio, che ha sicuramente dato luogo alla pulizia della membrana, come si evince dal valore di pressione del 30/01, ma ha anche provocato un'alterazione dell'attività biologica dei microrganismi. A seguito di ciò, si è avuto un progressivo accumulo di carboidrati all'interno del reattore aerobico, ma anche uno sporcamento della membrana estremamente rapido, come è possibile vedere dai valori del TMP della Figura A.12. Nel giro di poco meno di un mese, nove volte si è dovuto ricorrere alla pulizia chimica delle membrane con ipoclorito di sodio, estraendole dal reattore; invece, in normali condizioni operative il lavaggio chimico è stato effettuato in media circa 1 volta al mese. Ciò può avere due spiegazioni: 1) l'incremento della produzione enzimatica dei microrganismi, e quindi degli SMP, come autodifesa alla presenza dell'acido; 2) inibizione o parziale riduzione dell'attività biologica, che ha prodotto l'accumulo dei carboidrati in ingresso con l'influente. Probabilmente, è da escludere la seconda ipotesi, in considerazione del fatto che una riduzione o inibizione dell'attività biologica avrebbe avuto ripercussioni anche sulla qualità dell'effluente, cosa che invece non si è verificata. Quindi, la prima ipotesi è più plausibile, alla luce, anche, dei risultati descritti al paragrafo 7.2.4.3 e relativi all'incremento di concentrazione dei carboidrati in risposta al contatto con una sostanza tossica quale è il cromo.

Tabella III. *Medie delle misure effettuate sui carboidrati e sulle proteine nel secondo e quarto periodo*

	<i>II periodo (mg/l)</i>	<i>IV periodo (mg/l)</i>
<i>Carboidrati effluente</i>	1.54	1.71
<i>Carboidrati SMP</i>	4.48	7.82
<i>Carboidrati EPS</i>	54.22	85.69
<i>Proteine effluente</i>	8.47	4.58
<i>Proteine SMP</i>	9.10	6.38
<i>Proteine EPS</i>	88.08	92.76

Quindi, si può affermare che esiste una correlazione tra la concentrazione dei carboidrati degli SMP e il fouling, ma non è stato possibile trovare una relazione matematica univoca, in grado di esprimerla, anche a causa dell'insufficienza dei dati relativi ai carboidrati. Si precisa, infatti, che scopo della sperimentazione non era quello di trovare una relazione, come quella tra i carboidrati ed il fouling, in grado di spiegare lo sporcamento delle membrane, bensì quello di testare la tecnologia MBR in presenza di un inibitore quale è il cromo.

Le concentrazioni delle proteine misurate rispettivamente, nell'effluente, negli SMP e negli EPS sono riportate nella figure A.9, A.10, e A.11. Dai grafici e dalla Tabella III si evince che mentre la concentrazione delle proteine negli SMP e nell'effluente è diminuita dal secondo al quarto periodo, a differenze di quanto accaduto per i carboidrati, quella dell'EPS, come per i carboidrati, è aumentata. Considerando, poi, che nell'influente è presente una concentrazione di proteine pari a 13

mg l^{-1} , la percentuale di rimozione è stata più alta nel quarto periodo, pari a 64.77 %, che nel secondo periodo, nel corso del quale è stato osservato un valore pari al 34.85 %. Se ne conclude che i suddetti andamenti, a differenza di quelli rilevati per i carboidrati, non sono imputabili, con assoluta certezza, a variazioni del metabolismo dei microrganismi.

Sovrapponendo, invece, al grafico del gradiente di pressione trans-membranica quelli relativi alle concentrazioni delle proteine, si ottengono le Figure A.15 e A.16. Da queste, come nel caso dei carboidrati, si desume che non c'è correlazione tra TMP e proteine negli EPS, mentre una minima correlazione sussiste tra TMP e proteine nell'effluente e negli SMP solo nel terzo e quarto periodo, cioè dopo l'inizio della sperimentazione con il cromo. Inoltre, la variazione della concentrazione delle proteine nell'effluente e negli SMP a seguito del problema riscontrato tra il 30/01 e il 25/02 non è stata significativa e sicuramente non dell'entità avuta per i carboidrati. Tutto ciò conferma che le proteine, in tutte le sue forme, influenzano poco lo sporco delle membrane e che il metabolismo dei microrganismi poco influenza la concentrazione delle proteine stesse.

Infine, è opportuno evidenziare che le variazioni di carboidrati e proteine dal secondo al quarto periodo non hanno portato ad alcuna significativa alterazione dei meccanismi di sporco delle membrane.

La Figura A.17 riporta gli andamenti dei solidi sospesi totali e volatili durante le quattro fasi della sperimentazione. Si rileva che, dal secondo al quarto periodo, la concentrazione dei volatili è rimasta costante, e mediamente pari a 7580 mg l^{-1} , e che nemmeno nel terzo periodo i SSV sono variati significativamente; ciò, a manifestazione e conferma del fatto che non vi è stata inibizione da parte del cromo immesso. La concentrazione dei solidi sospesi totali, invece, ha avuto un incremento di circa il 20%, passando da valori medi di 9820 mg l^{-1} a 11770 mg l^{-1} , con punte, nel quarto periodo, anche di $15000 - 16000 \text{ mg l}^{-1}$ spiegabili, con la variazione di solubilità dei composti legata al cambio della temperatura. Tale incremento dei SST è da imputare alla formazione di precipitati insolubili, come quelli del fosfato di cromo introdotti precedentemente, che si sono accumulati all'interno del reattore a causa della presenza della membrana e dell'elevata età del fango (55.5 d). La diminuzione improvvisa dei SST e dei SSV del 07/04 è stata causata da un incidente accorso all'impianto, che ha prodotto la perdita di parte della biomassa; nel giro di circa due settimane, comunque, le concentrazioni sono tornate ai valori antecedenti all'incidente, senza che si siano avuti peggioramenti significativi della qualità dell'effluente.

Infine, la variazione della concentrazione del cromo totale all'interno del reattore è visibile in Figura A.18. Come si può rilevare dal grafico, la concentrazione del metallo, misurata con AAS dopo mineralizzazione del fango, è aumentata con andamento logaritmico, fino a raggiungere valori di $1000 - 1110 \text{ mg l}^{-1}$ a fine sperimentazione. La concentrazione di cromo esavalente è rimasta,

invece, sempre costante e pari circa a $0.9 - 1 \text{ mg l}^{-1}$, in quanto, nelle condizioni operative dell'impinanto, il cromo è caratterizzato da una fortissima tendenza a ridursi e non ad ossidarsi cioè ad aumentare il numero di ossodazione.

Le concentrazioni di cromo misurate nell'effluente sono sempre state al disotto del limite di rilevabilità dello strumento di misura (pari a 0.005 mg l^{-1}), a conferma dell'efficacia della membrana nel trattenere il cromo ed ai suoi composti all'interno del reattore.

Quanto fin qui esposto, nel presente paragrafo, ha consentito di mettere in evidenza tre aspetti significativi della sperimentazione che è stata condotta.

In primo luogo è stato rilevato che l'immissione di cromo non ha pregiudicato le capacità depurative del fango MBR e che, quindi, tale fango è capace, più di un fango CAS, a resistere a liquami caratterizzati dalla presenza di inibitori. A tale riguardo, va anche detto che la membrana ha permesso di evitare la presenza di cromo nell'effluente senza scadimenti depurativi, sebbene si siano verificate alterazioni della struttura del fiocco e della microfauna come sarà meglio spiegato al paragrafo 7.5. Infatti, la proliferazione di microrganismi filamentosi a causa dell'immissione di cromo, avrebbe sicuramente prodotto notevoli problemi di sedimentabilità del fango e quindi di efficienza di un impianto CAS.

Il secondo aspetto significativo riguarda la verificata impossibilità di poter far riferimento, per gli MBR, ai parametri cinetici e stechiometrici tipici di un impianto CAS. Vi è la necessità, quindi, come fu fatto per gli impianti CAS, di definire valori dei parametri stechiometrici e cinetici specifici per gli MBR, da poter utilizzare nei relativi modelli matematici di progetto e di verifica.

Il terzo aspetto è connesso all'evidenza del ruolo che gli SMP, ed in particolare i carboidrati, giocano nello sporcamento della membrana. Quindi, è opportuno inserire all'interno dei modelli utilizzati per il progetto e verifica della parte biologica di un impianto MBR di termini che tengano conto anche della produzione degli SMP. In letteratura è estremamente limitata la presenza di questi modelli (Lu et al., 2001), per cui si è cercato di offrire un contributo in tal senso (vedesi Capitolo 3).

7.1.2. IMPIANTO PILOTA DEL GRUPPO DI RICERCA BIOMATH

Le attività di sperimentazione condotte avvalendosi dell'impianto in dotazione al gruppo di ricerca BIOMATH sono state eseguite nell'ambito del progetto MBR-TRAIN, finanziato dalla commissione Europea nel contesto del 6th Framwork Programme,. Questo progetto, che è un Marie-Curie Host Fellowship, ha come principali scopi quelli di ottimizzare il processo e il controllo del fouling dei bioreattori a membrana per il trattamento delle acque reflue e potabili.

Il progetto di ricerca che, nello specifico, è stato sviluppato nell'ambito dell'MBR-TRAIN è stato l'MBR-1, MBR data acquisition, instrumentation and control (acquisizione dati, strumentazione e controllo dei sistemi MBR), che ha riguardato, principalmente, il controllo del processo e la sua ottimizzazione.

La ricerca condotta in tale ambito è stata articolata nei seguenti due punti:

1) miglioramento del codice, scritto in LabView software, utilizzato per l'acquisizione on line dei dati e per il controllo del processo di un impianto MBR pilota con membrana esterna;

2) miglioramento del funzionamento della fase biologica dell'impianto, incrementando la rimozione dei nutrienti, attraverso uno studio dettagliato dei possibili scenari di processo, ed utilizzando un modello calibrato e validato attraverso dati provenienti da quotidiane analisi di laboratorio sull'impianto e diverse campagne d'analisi progettate ed eseguite ad hoc. Il tutto supportato dalla piattaforma di simulazione e modellazione WEST (MOSTforWater, NV, Kortrijk, Belgium).

Lo scopo è stato quello di ottimizzare i processi MBR per ridurre i costi, ancora elevati, soprattutto in termini di gestione, e sfruttare al meglio le sue potenzialità. Per far ciò, l'acquisizione dei dati on-line, un adeguato controllo del processo ed una sua ottimizzazione sono elementi indispensabili.

Una parte dei risultati conseguiti nel corso di tali attività è stata già descritta nei lavori di Nopens et al. (2007) e di d'Antonio et al. (2008).

7.1.2.1. Controllo del processo

L'ottimizzazione del sistema di controllo ha interessato, principalmente, la modifica dei codici scritti, utilizzando il software LabView 7.1, dal gruppo di ricerca BIOMATH, che risultavano non documentati e parzialmente incompleti. I risultati conseguiti sono stati: da un lato, la stesura di un codice ben documentato (Figura 1), che permette all'utente di utilizzarlo con facilità e velocità; dall'altro, la messa a punto di un codice più rapido anche dal punto di vista computazionale, e caratterizzato, tra l'altro, da un'interfaccia utente più facilmente leggibile ed utilizzabile (Figura 2), così da poter controllare e cambiare con facilità le fasi ed i parametri dell'impianto MBR. Un esempio di miglioramento apportato è costituito dalla creazione di un programma per lo scarico del fango in eccesso, grazie al quale è stato possibile cambiare la quantità e la frequenza dello scarico, nonché controllare la sua avvenuta esecuzione e programmare la sua attuazione.

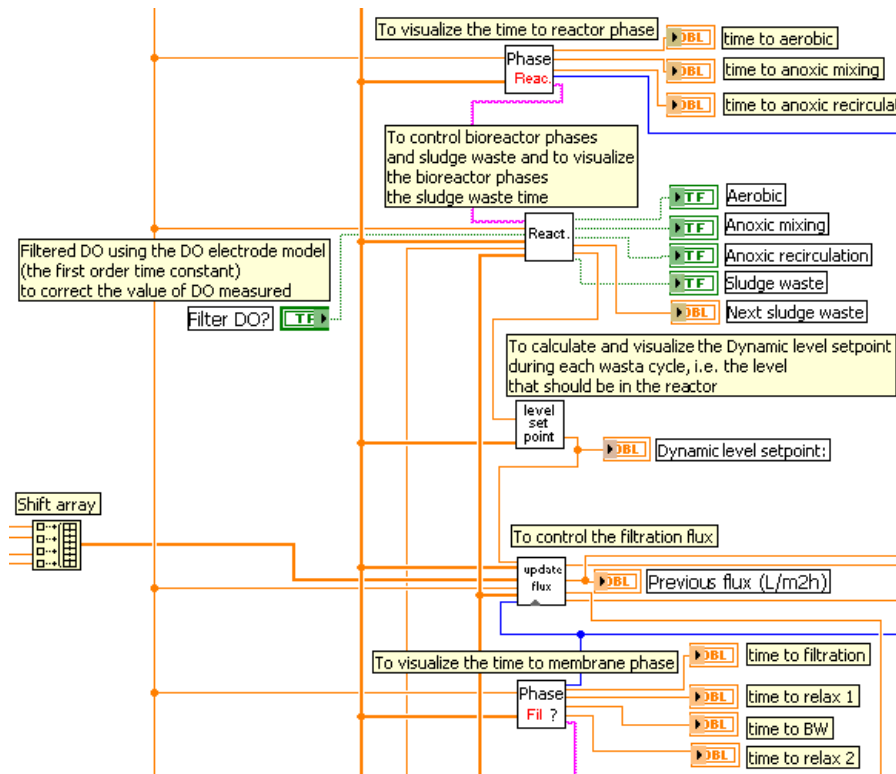


Figura 1. Documentazione di parte del codice

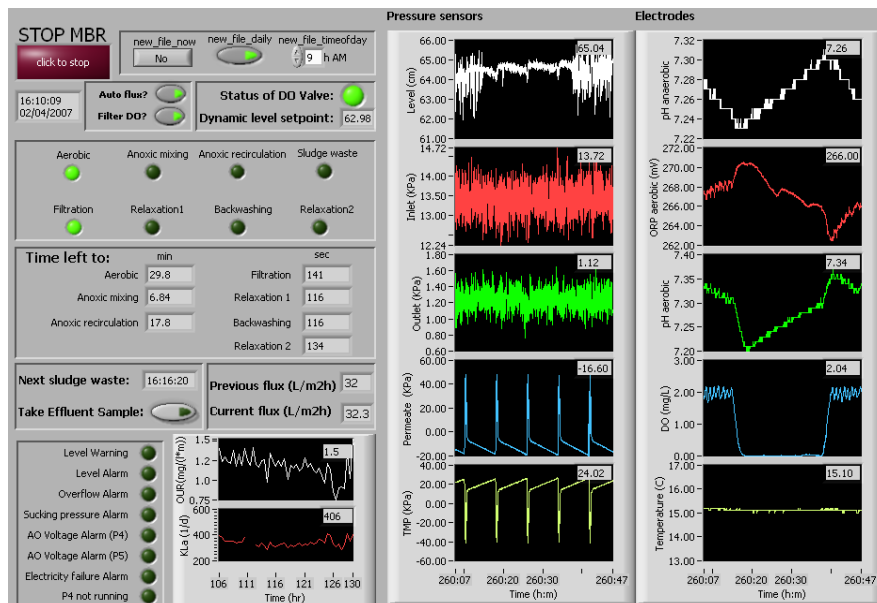


Figura 2. Interfaccia utente dell'impianto pilota

7.1.2.2. Processo biologico

Il modello utilizzato per ottimizzare il processo biologico, e quindi migliorare la qualità dell'effluente, è stato l'ASM2d calibrato, ma non ancora validato dal gruppo di ricerca BIOMATH sull'impianto pilota MBR a membrane tubolari esterne. La calibrazione fu fatta (Jiang, 2007) utilizzando sia una media su quattro mesi dei dati giornalieri di monitoraggio che i dati di una

campagna d'analisi su di un ciclo da 40 min. Seguendo la stessa metodologia, nell'ambito del Dottorato di Ricerca è stata effettuata la validazione del modello.

L'impianto, durante tutto il periodo di sperimentazione, è risultato sostanzialmente stabile, poiché in funzione già da un anno senza subire alcun cambiamento nella configurazione o nei parametri di controllo. Il 22/03/2007, è stata, quindi, eseguita una campagna d'analisi su di un ciclo da 40 min, nell'ambito della quale sono state prelevate misure, i cui risultati sono riportati in Tabella A.V in Allegato, da confrontare con i risultati forniti dal modello (Figure 3, 4 e 5).

Dalle Figure 4 e 5 è possibile affermare che la corrispondenza tra i dati del modello, costituite da linee continue (in particolare, il nero fa riferimento all'acetato, il blu ai nitrati, il verde agli ortofosfati ed il rosso all'ammoniaca), ed i dati della campagna d'analisi, raffigurati tramite simboli differenti a secondo del parametro, è soddisfacente; alcuni commenti, invece, devono essere fatti per la Figura 3 dove non si osserva la medesima corrispondenza.

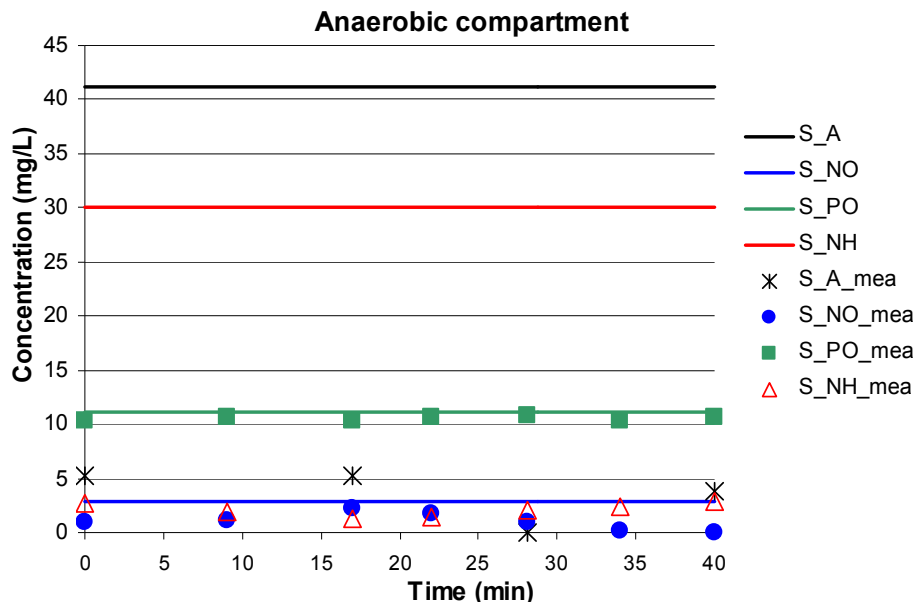


Figura 3. Confronto dei risultati del modello con quelli della campagna d'analisi per il compartimento anaerobico

Và precisato, infatti, che le simulazione sono state eseguite inserendo un valore nullo del ricircolo interno dal compartimento aerobico/anossico a quello anaerobico. Così facendo, a causa della configurazione dell'impianto a scala pilota simulato nella piattaforma WEST, nonché del ricircolo nullo, la concentrazione della biomassa nel reattore anaerobico è risultata essere pari a zero. Tale circostanza motiva il fatto che i valori del modello coincidano con quelli relativi all'influente, mentre nella realtà, siccome i due reattori sono in comunicazione, è presente biomassa nel reattore anaerobico.

Una conferma del fatto che il ricircolo dovesse essere considerato nullo, è stata ottenuta nel momento in cui è stata rilevata la totale ostruzione della relativa tubazione.

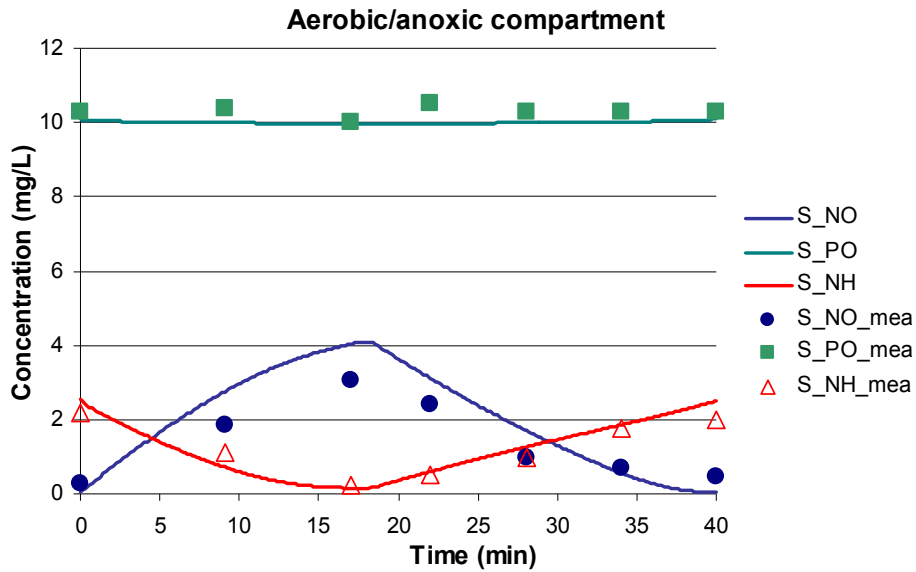


Figura 4. Confronto dei risultati del modello con quelli della campagna d'analisi per il compartimento aerobico/anossico

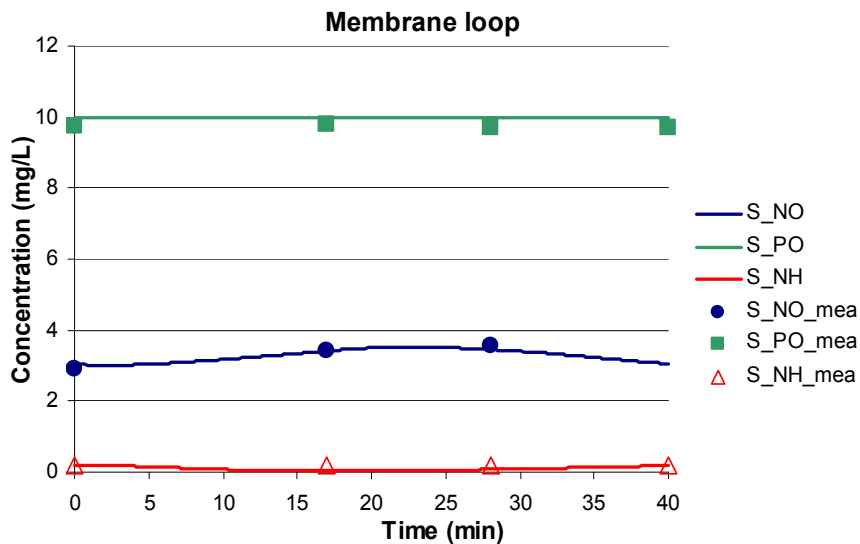


Figura 5. Confronto dei risultati del modello con quelli della campagna d'analisi per il circuito della membrana

La bontà della calibrazione è stata anche constatata dalla buona approssimazione che hanno presentato i valori medi dell'effluente forniti dal modello con quelli mediamente rilevati giornalmente nel corso di tre mesi di monitoraggio continuo dell'impianto MBR.

In conclusione, avendo ritenuto il modello validato, e, per questo, affidabile nel predire le capacità depurative dell'impianto pilota, si è potuto procedere all'utilizzo del modello per ottimizzare il processo biologico.

L'ottimizzazione del processo è stato effettuata seguendo la metodologia riportata in Figura 6.

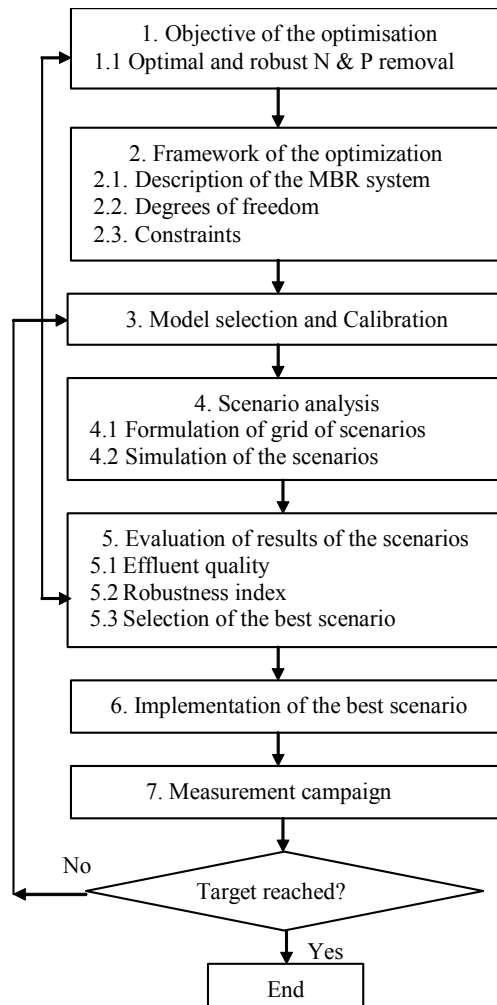


Figura 6. Il diagramma di flusso della metodologia di ottimizzazione (Nopens et al., 2007)

Tale schema logico è costituita da 7 stadi, di cui il primo definisce l'obiettivo dello studio di ottimizzazione e l'ultimo fa riferimento ad una campagna di analisi. La sua applicazione prevede che se i risultati del modello interpretano bene le misure della campagna d'analisi e la media dei valori misurati giornalmente sull'effluente, allora l'obiettivo dell'ottimizzazione è raggiunto; in caso contrario la metodologia deve essere ripetuta a partire dallo stadio 3. Nel secondo stadio il sistema, che deve essere ottimizzato, è descritto nella sua interezza, focalizzandosi su i suoi gradi di libertà e vincoli. Nel terzo stadio il modello che meglio descrive il sistema è scelto, calibrato e validato. Nel quarto sono individuati gli scenari da simulare usando il modello, che nel successivo stadio 5 sono valutati in funzione della qualità dell'effluente e dell'intrinseca robustezza. Alla fine, (stadio 6) il miglior scenario è implementato nell'impianto, fino al raggiungimento di condizioni di stabilità per il sistema.

Il modello che è stato utilizzato per ottimizzare il processo biologico dell'impianto pilota è l'ASM2d, calibrato e validato, per l'impianto in questione, utilizzando i già indicati valori medi su tre mesi dei dati giornalieri di monitoraggio nonché quelli rilevati nel corso della campagna d'analisi su di un ciclo da 40 min presentati al paragrafo precedente.

Lo scopo di tale attività è stato quello di migliorare la qualità dell'effluente dell'impianto pilota in termini di rimozione del COD, azoto e fosforo. Per raggiungerlo sono stati simulati due differenti livelli di scenario con tre gradi di libertà: il set point dell'ossigeno disciolto (DO) durante la fase aerobica, l'SRT, e la portata di ricircolo (Qint) dal reattore aerobico/anossico a quello anaerobico. Un totale di 260 scenari sono stati simulati utilizzando WEST e tutti per una durata temporale pari a tre volte l'SRT, così da garantire il raggiungimento di condizioni di stabilità per l'impianto e permettere, quindi un affidabile confronto tra gli scenari. I valori dei parametri presi in considerazione sono riportati nella Tabella IV.

Tabella IV. Scenari simulati

Livelli	SRT (d)	DOsp (mg l ⁻¹)	Qint (m ³ d ⁻¹)	Numero di scenari
1	[5, 10, 15, 17.55(1), 20, 25, 30, 45, 60]	[0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2(1), 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75, 5]	[0.264, 0.423, 0.864(1), 1.728, 2.592, 3.456, 4.32]	36
2	[7.5, 10, 12.5, 15, 17.55(1), 20, 22.5, 25]	[0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2(1)]	[0.264, 0.523, 0.781, 1.040, 1.229, 1.557, 1.816, 2.075, 2.333, 2.592]	224

(1) Valori di riferimento

Il primo livello di simulazione è stato un *cross* scenario dove due parametri erano fissati al loro valore di riferimento ed il terzo cambiato secondo i valori definiti nella Tabella IV. La Tabella A.VI in Allegato e le Figure 7, 8 e 9 riportano i risultati delle 36 simulazioni del primo scenario, mostrando come i valori dell'DO, dell'Qint e dell'SRT condizionano individualmente la concentrazione di nitrati, fosforo, ammoniaca e COD nell'effluente.

Come è possibile notare dalle suddette Figure, un incremento del rapporto di ricircolo interno (Qint) comporta un decremento della concentrazione di nitrati nell'effluente. Ciò accade tuttavia a spese della rimozione di fosforo, che risulta lievemente peggiorata. E' importante notare che oltre un certo valore (i.e. 1.728 m³ l⁻¹), un ulteriore aumento di Qint non determina un corrispondente miglioramento della rimozione di nitrati. Ciò può essere imputabile alla presenza di una quantità limitata di COD prontamente biodegradabile, che non è sufficiente a denitrificare la restante parte di nitrati nel reattore anaerobio. L'aumento di Qint non ha un effetto significativo sull'efficienza di rimozione di COD e ammoniaca.

La Figura 8 mostra che incrementando il DO, la concentrazione di nitrati e fosforo nell'effluente aumenta lievemente, mentre l'efficienza di rimozione di COD e ammoniaca resta praticamente invariata, pur se ad un livello soddisfacente. Un DO inferiore a 0.5 provoca, in particolare, un notevole aumento della concentrazione di ammoniaca nell'effluente, indicativo del dilavamento dei nitrificanti. Questo risultato non è del resto sorprendente, in quanto è noto che la costante di affinità

dei nitrificanti nei confronti dell'ossigeno è piuttosto elevata, e ciò equivale a dire che bassi livelli di ossigeno determinano un tasso di crescita dei nitrificanti inferiore.

E' stato osservato inoltre che il DO influenza la rimozione del fosforo in due modi diversi. In primo luogo, quando il DO è troppo basso (e.g. 0.25mg l^{-1}) la rimozione biologica del fosforo collassa, perché gli organismi accumulatori di polifosfati (PAO) non sono in grado, nella fase aerobica, di assorbire completamente il fosforo rilasciato in fase anaerobica, e ciò in quanto il livello di ossigeno è tenuto pari o al di sotto della costante di affinità dei PAO nei confronti dell'ossigeno (l'assorbimento del fosforo cala di circa il 50% e si verificano un dilavamento dei PAO). In secondo luogo, la rimozione ottima di fosforo viene raggiunta con un valore di DO pari a 0.5 mg/l , che corrisponde alla minima concentrazione di nitrati ottenuta all'interno dell'MBR. Valori superiori del DO determinano un calo graduale nella rimozione del fosforo, causato dal ben noto effetto dei nitrati. Infatti, anche il livello dei nitrati aumenta gradualmente, dal momento che un elevato tenore di ossigeno altera la durata dei processi simultanei di nitrificazione e denitrificazione all'interno del sistema. In generale, il livello di rimozione del fosforo dipende dal livello di nitrati presente nel MBR.

La Figura 9 mostra che un aumento dello SRT comporta una diminuzione della rimozione di fosforo e di COD. Tuttavia, sia la rimozione dell'ammoniaca che la rimozione dei nitrati aumentano. Quest'ultimo effetto dipende dal fatto che un SRT superiore determina una concentrazione di biomassa maggiore nel sistema. Questo eventualmente comporta una respirazione endogena in fase anossica maggiore e, dunque, una rimozione di nitrati più elevata. Per quanto concerne l'effetto dell'SRT sulla rimozione del fosforo, è da notare che l'aumento dell'SRT oltre i 25 giorni ha un notevole impatto negativo (si segnala l'aumento della pendenza del grafico oltre i 25 giorni). L'effetto negativo connesso a valori elevati di SRT scaturisce dal meccanismo di rilascio e assorbimento del fosforo, che, a sua volta, dipende in modo non lineare dalla concentrazione dei prodotti di immagazzinamento intracellulari, polifosfati e PHA nei PAO. Sotto un carico fisso di influente organico, un aumento dell'SRT ha un effetto di diluizione sui prodotti intracellulari. Ne consegue un decremento dei tassi di rilascio ed assorbimento del fosforo da parte dei PAO che equivale ad una scarsa rimozione del fosforo (Smolders et al., 1995). In definitiva, occorre notare che un valore di SRT pari a 10 giorni corrisponde ad un punto di minimo ed uno di massimo, rispettivamente, per le concentrazioni di COD e nitrati. Le concentrazioni di ammoniaca e nitrati, rispettivamente, aumentano e diminuiscono in modo significativo con un valore di SRT inferiore a 10 giorni, soprattutto a causa dell'effetto di dilavamento sui nitrificanti e sui PAO.

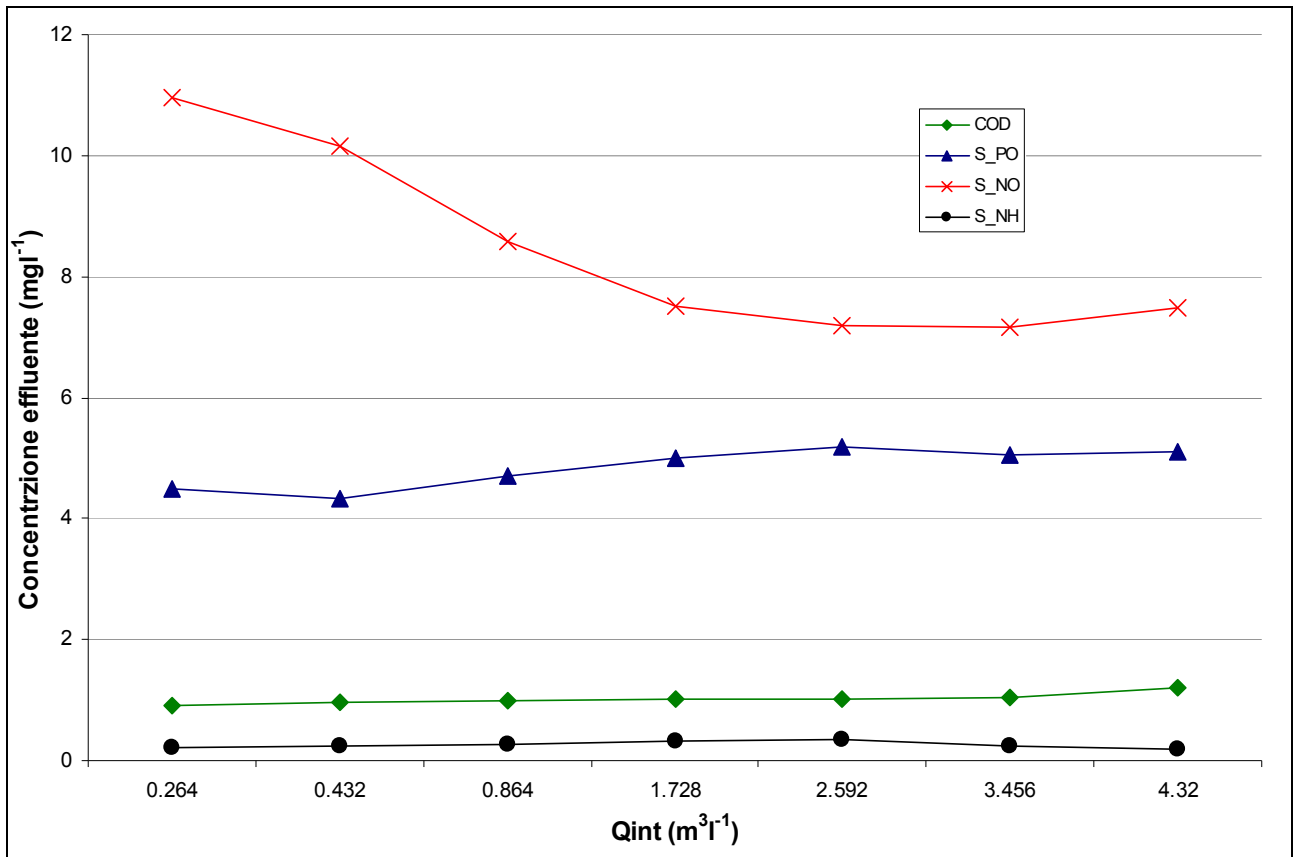


Figura 7. Concentrazione di nitrati, fosforo, ammoniaca e COD nell'effluente variando la *Qint*

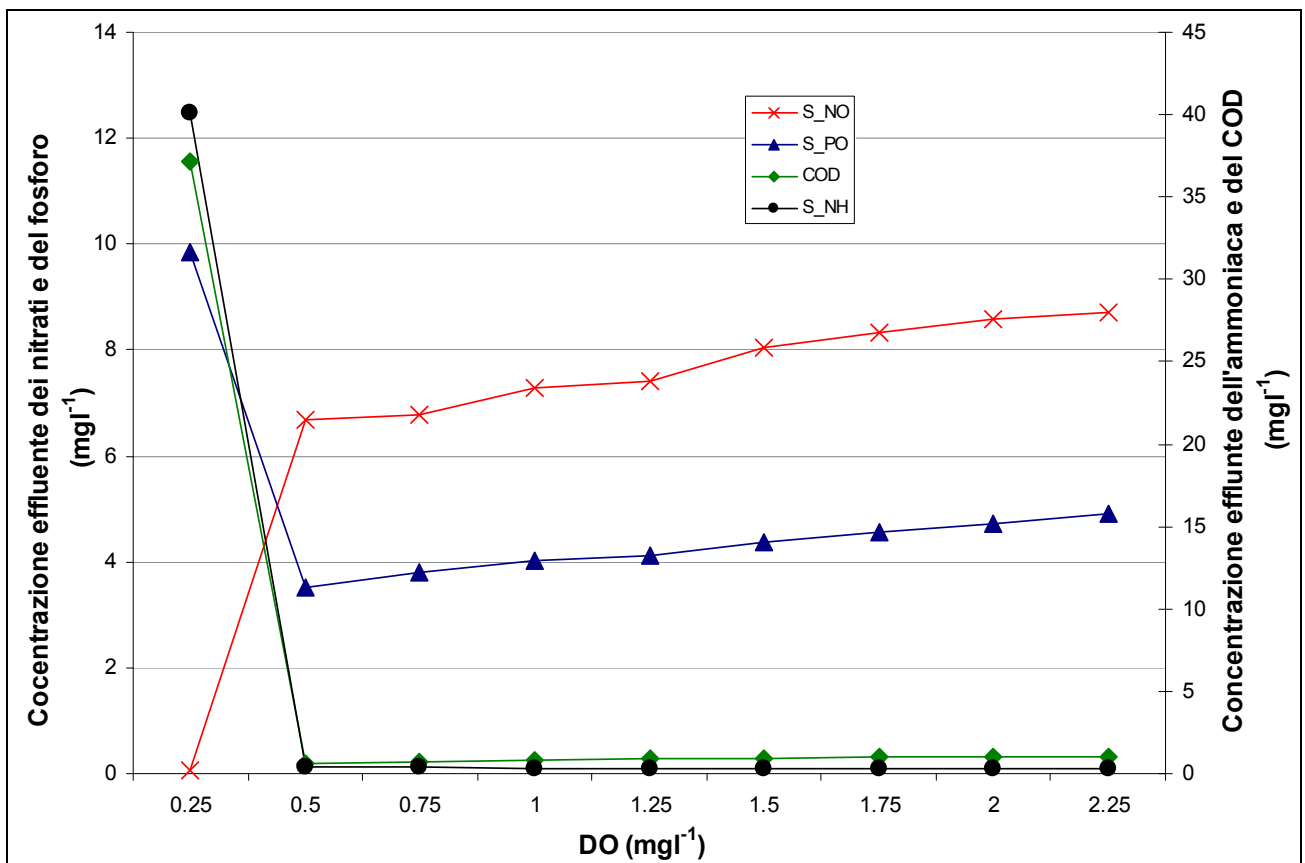


Figura 8. Concentrazione di nitrati, fosforo, ammoniaca e COD nell'effluente variando il *DO*

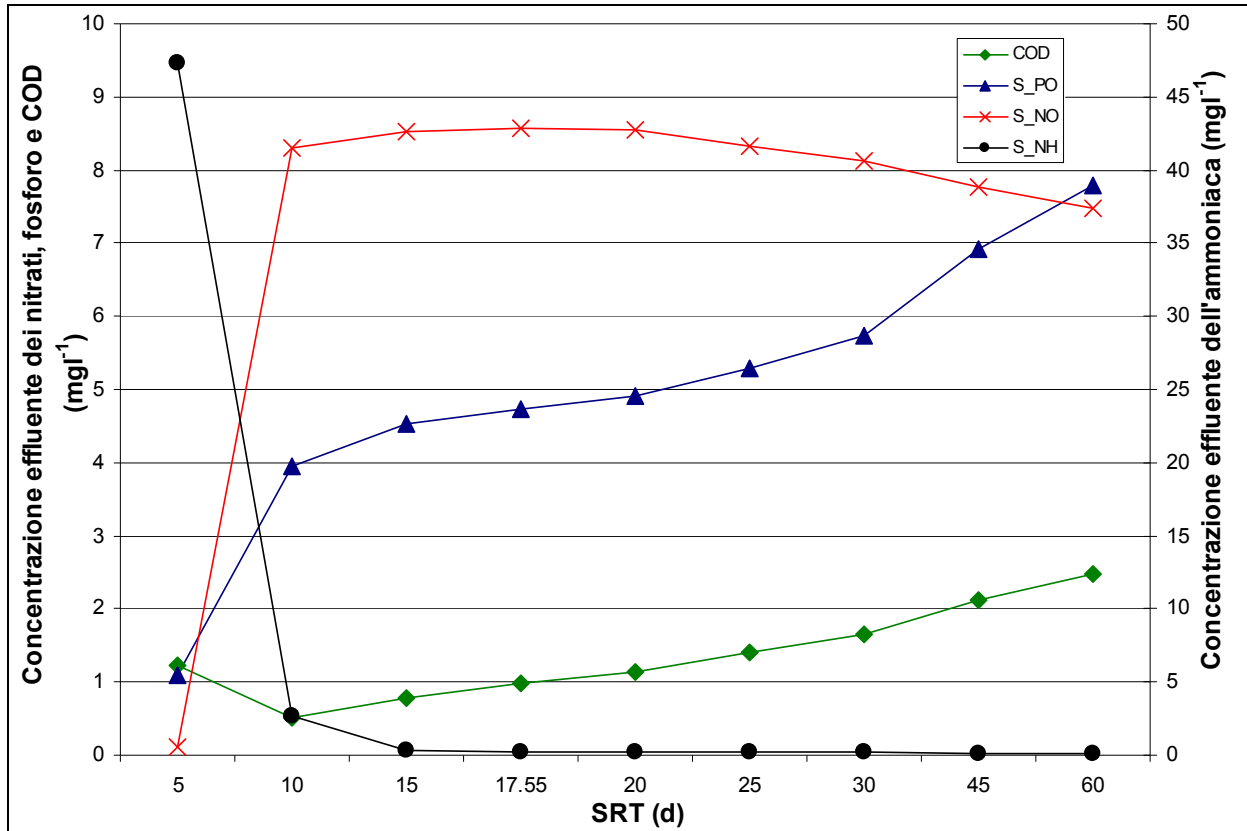
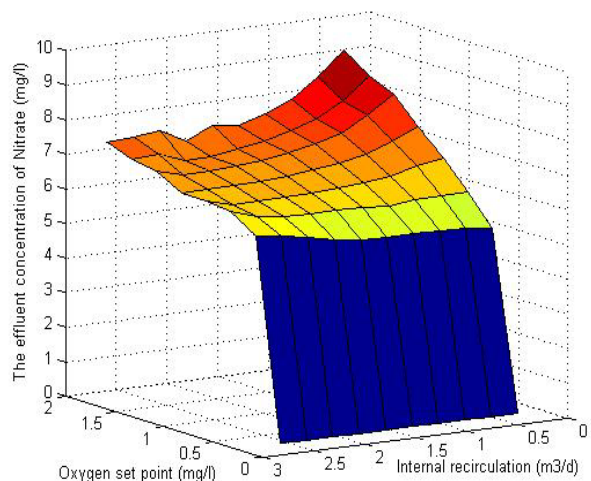
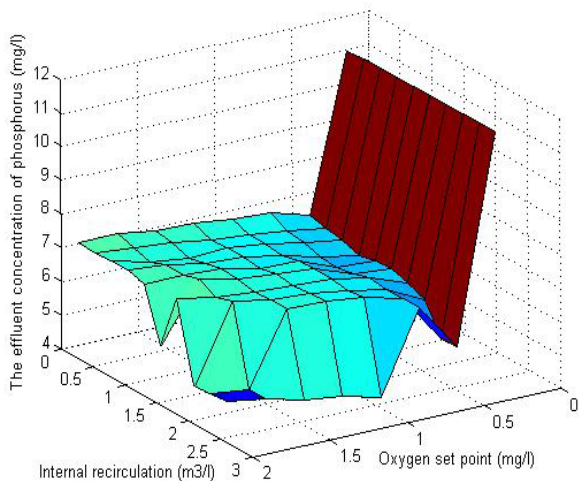


Figura 9. Concentrazione di nitrati, fosforo, ammoniaca e COD nell'effluente variando l'SRT

In funzione delle concentrazioni degli inquinanti nell'effluente, sono stati decisi i valori più interessanti dei tre gradi di libertà da utilizzare nel secondo livello di simulazione, dove due variavano contemporaneamente e uno è rimasto fisso al suo valore di riferimento. Quindi tale analisi trae vantaggio dal fatto che i trend ottenuti possono essere valutati quantitativamente per diversi valori relativi ad un ulteriore grado di libertà.

La figura 10 riporta, in grafica 3D, i risultati più significativi dei 224 scenari del secondo livello d'analisi, mostrando come varia la rimozione del fosforo e dei nitrati fissando alternativamente l'SRT, la Q_{int} e il DO.



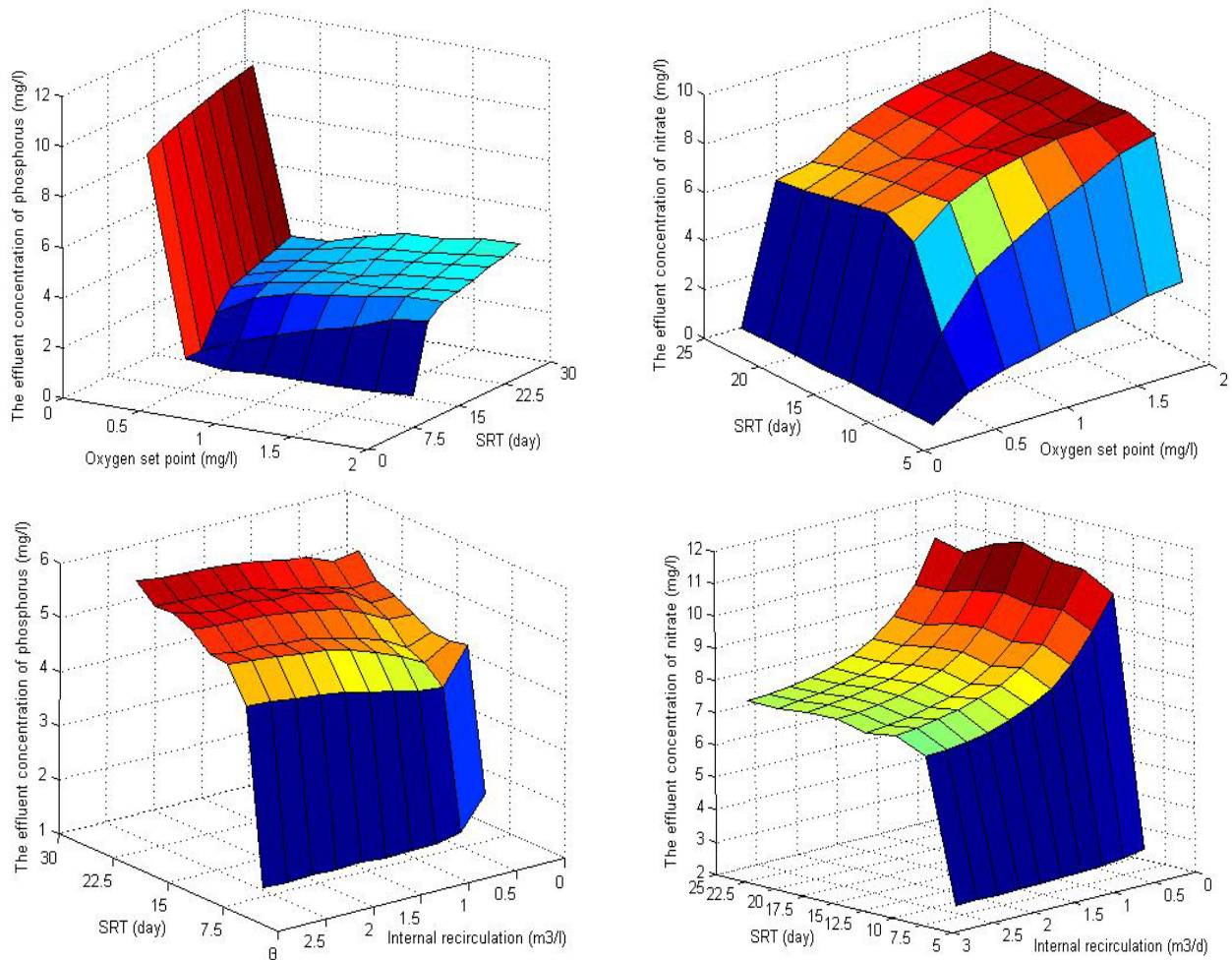


Figura 10. Concentrazione del fosforo (a sinistra) e dei nitrati (a destra) nell'effluente fissando l'SRT (in alto), la Qint (al centro) e il DO (in basso)

Da un'analisi dettagliata degli scenari analizzati nei due livelli, è possibile trarre le seguenti conclusioni sull'influenza di ciascuno dei tre gradi di libertà:

- 1) incrementando Qint, si riduce la concentrazione dei nitrati nell'effluente, perchè con un'elevata portata di ricircolo una maggiore quantità di nitrati sono riciclati dal reattore aerobico/anossico a quello anaerobico e quindi più nitrati sono rimossi dall'acqua. Come ricordato precedentemente, tale incremento di rendimento va a danno della rimozione del fosforo, poiché un maggior quantitativo di grassi volatili acidi è consumato dai batteri denitrificanti anziché da quelli che rimuovono il fosforo;
- 2) valori di DO troppo bassi provocano il dilavamento dei batteri nitrificanti e di quelli che rimuovono il fosforo; invece, un suo incremento è vantaggioso solo per la rimozione dell'ammoniaca e non dei nitrati e del fosforo. Questo perchè, così, risulta essere maggiore il tempo di nitrificazione rispetto a quello di denitrificazione nel compartimento aerobico/anossico e di conseguenza, più nitrati sono riciclati nel reattore anaerobico, a danno, quindi, della rimozione del fosforo;

3) l'influenza dell'SRT sulla qualità dell'effluente è, per grandi linee, simile a quella del DO. Valori troppo bassi dell'SRT provocano il dilavamento dei batteri nitrificanti e di quelli che rimuovono il fosforo; invece, un suo incremento è vantaggioso per la rimozione dell'ammoniaca ma solo fino a valori di circa 15 giorni, oltre i quali l'efficienza di rimozione dell'ammoniaca non si incrementa. Alti valori dell'SRT provocano un peggioramento della qualità dell'effluente in termini di COD, probabilmente dovuto ad un incremento della mortalità dei microrganismi e quindi ad un aumento dei prodotti d'idrolisi che possono finire nell'effluente. Come riportato precedentemente, a causa di valori troppo elevati dell'SRT la rimozione del fosforo si riduce, principalmente per l'esistenza di una relazione inversa tra l'SRT e le dinamiche di accumulo e rilascio del fosforo ad opera dei microrganismi (Smolders et al., 1995).

Sulla base della discussione precedente, è possibile concludere che: (1) il DO deve essere mantenuto su valori bassi, (2) l'SRT e il Qint devono assumere un valore intermedio. Con le condizioni e limitazioni (e.g. carico organico fisso) precedentemente illustrate, sembra impossibile trovare uno scenario, tra i 260, che fornisca una rimozione di fosforo equiparabile al caso di riferimento, senza che venga sacrificata drasticamente la rimozione di azoto. Tenendo presente ciò, si è stabilito che gli scenari migliori dovessero avere le seguenti caratteristiche: nitrificazione completa cioè la concentrazione dell' N-NH_4 minore o uguale a 0.2 mg l^{-1} ; migliore possibile denitrificazione e rimozione di fosforo, con peso analogo per nitrati e fosfati nell'effluente.

Quindi, sulla base della qualità dell'influyente (cioè il primo criterio di valutazione), gli scenari selezionati sono quelli riportati in Tabella V ed il migliore tra questi, in termini di rimozione del COD, azoto e fosforo, è lo scenario 1, a cui sono incrementati i rendimenti di rimozione del 32% per i nitrati e del 42% per l'ammoniaca, mentre la concentrazione degli ortofosfati nell'effluente aumenta del 39%. Quindi, per migliorare la complessiva rimozione dell'azoto si deve sacrificare la rimozione del fosforo. È da sottolineare che per lo scenario 1, il valore di DO è particolarmente basso e ciò è noto essere, nei sistemi tradizionali a fanghi attivi con sedimentazione a gravità, comunemente la causa di bulking filamentoso e cattiva sedimentazione, e quindi è spesso evitato (Comas et al., 2006; Sin et al., 2006). Per i sistemi MBR, questo non può essere considerato un valido argomento, in quanto la separazione solido-liquido è ottenuta per mezzo di filtrazione. Un altro inconveniente connesso ad un DO basso potrebbe essere l'accumulo dei nitriti. Questo fattore non è stato incluso nel modello e dunque, non potendo essere verificato, è stato trascurato. Lo scenario ottimo ottenuto dovrà poi essere implementato, testato e validato in un reattore MBR in scala pilota.

Tabella V. Migliori scenari in funzione della qualità dell'effluente

Scenario	Gradi di libertà			Qualità dell'effluente				
	SRT	Qint	Dosp	NO3-N	PO4-P	NH4-N	COD	TN
Riferimento (0)	17.55	0.864	2.00	8.57	4.72	0.28	0.98	8.85
1	17.55	1.040	0.75	5.84	6.58	0.16	2.20	6.00
2	17.55	1.040	1.00	6.30	6.87	0.15	2.18	6.45
3	17.55	1.299	0.75	5.90	6.53	0.17	2.23	6.07
4	17.55	2.333	1.00	6.17	7.00	0.17	2.27	6.34
5	25.00	0.864	1.75	8.05	5.24	0.20	1.40	8.25

Come secondo criterio di valutazione è stata investigata la robustezza dei sei scenari selezionati con il primo criterio, calcolando l'indice di robustezza (RI) (Vanrolleghem et al., 2002), attraverso la relazione seguente:

$$RI = \frac{1}{SI} \quad (1)$$

dove SI è l'indice di sensitività, dato dalla (2) e che rappresenta lo scarto quadratico medio dell'*i*-esima sensitività relativa, S_i .

$$SI = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p S_i^2} \quad \text{con } S_i = \frac{\partial X}{\partial \theta_i} \cdot \frac{\theta_i}{X} \quad i = 1 \dots p \quad (1)$$

La (2) fornisce il cambiamento relativo di una certa variabile X rispetto ad una certa condizione al contorno θ_i del sistema. Questi parametri rappresentano le condizioni al contorno rispetto alle quali bisogna valutare la robustezza, mentre le variabili rappresentano le caratteristiche di qualità dell'effluente utilizzate nel condurre l'analisi degli scenari e selezionare, quindi, quelli della Tabella V.

Nell'analisi condotta in questa sede, valori di S_i negativi indicano un miglioramento della qualità dell'effluente e viceversa. L'ordine di grandezza di S_i indica quanto è stabile lo scenario MBR rispetto alle modifiche effettuate. RI è sempre positivo e il suo valore è un indicatore per il grado di robustezza; più è alto, più è robusto lo scenario rispetto alle condizioni al contorno esaminate. È importante notare che RI non indica la performance dello scenario in termini di qualità dell'effluente, ma solamente quanto è stabile rispetto a variazioni delle condizioni al contorno (Vanrolleghem et al., 2002).

Le condizioni al contorno utilizzate per calcolare SI sono state cinque: 1) 10% di incremento del carico idraulico (cioè 10% di decremento del HRT); 2) 10% di decremento del carico di COD; 3) 10% di incremento del carico di COD; 4) 33% di decremento della temperatura, da 15 °C a 10 °C; 5) 66% di incremento della temperatura, da 15°C a 25 °C.

I valori di Si per le concentrazioni dell'effluente dei seguenti 5 parametri di qualità COD, NH₄-N, NO₃-N, TN, PO₄-P sono riportati nelle Tabelle da VI a X, mentre la Tabella XI contiene gli Indici di Robustezza calcolati.

Tabella VI. Sensitività relative dei sei scenari per il 10% di decremento del HRT.

Scenario	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
0	0,64	1,46	2,00	-0,92	0,68
1	1,02	1,89	3,94	-1,75	1,16
2	0,07	0,10	1,33	-0,56	0,13
3	1,07	1,87	3,71	-1,63	1,21
4	0,89	1,77	2,65	-1,94	0,98
5	0,80	1,34	1,05	-0,44	0,81

Tabella VII. Sensitività relative dei sei scenari per il 10% di decremento del carico di COD.

Scenario	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
0	1,03	2,90	0,00	-0,61	1,00
1	1,07	3,05	0,30	-0,75	1,03
2	1,09	3,04	0,00	-0,67	1,05
3	1,02	2,94	0,00	-0,62	0,96
4	0,99	2,69	0,00	-0,75	0,94
5	0,94	3,04	0,00	-0,67	0,92

Tabella VIII. Sensitività relative dei sei scenari per il 10% di incremento del carico di COD.

Scenario	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
0	-0,85	-2,31	0,00	0,71	-0,82
1	-0,92	-1,95	0,00	0,50	-0,88
2	-0,93	-2,18	-0,33	0,67	-0,90
3	-0,79	-1,89	0,00	0,62	-0,75
4	-0,69	-1,87	0,00	0,65	-0,66
5	-0,88	-2,47	0,00	0,74	-0,86

Tabella IX. Sensitività relative dei sei scenari per il 33% di decremento della temperatura.

Scenario	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
0	0,68	2,02	20,12	-1,61	1,24
1	0,37	1,81	39,30	-1,17	2,31
2	0,45	1,94	35,86	-1,40	1,95
3	0,33	1,76	37,58	-1,17	2,35
4	0,36	1,82	32,71	-1,47	2,08
5	1,01	2,71	4,78	-1,82	1,10

Tabella X. Sensitività relative dei sei scenari per il 66% di incremento della temperatura.

Scenario	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
0	-0,35	-0,41	-0,79	1,93	-0,37
1	-0,21	0,01	-0,87	3,09	-0,25
2	-0,23	-0,10	-0,81	2,54	-0,26
3	-0,17	0,18	-0,87	3,13	-0,20
4	-0,08	0,36	-0,80	2,44	-0,11
5	-0,32	-0,13	-0,56	1,62	-0,32

Tabella XI. Indice di Robustezza dei sei scenari.

	NO ₃ -N	PO ₄ -P	NH ₄ -N	COD	TN
Scenario	RI	RI	RI	RI	RI
0	1,35	0,50	0,11	0,79	1,15
1	1,25	0,50	0,06	0,58	0,76
2	1,47	0,53	0,06	0,72	0,93
3	1,31	0,51	0,06	0,59	0,77
4	1,45	0,54	0,07	0,62	0,87
5	1,21	0,45	0,45	0,84	1,19

Ciascuna Tabella è relativa ad una delle cinque variazioni di condizioni al contorno e Si è calcolato per i sei scenari. I valori in grassetto indicano un superamento dei limiti sulla qualità dell'effluente rispetto alla Direttiva Europea (91/271/CEE).

La Tabella VI mostra che incrementando il carico idraulico del 10% si ha un peggioramento della qualità dell'effluente per tutti i sei scenari. Inoltre, vengono superati i limiti di concentrazione imposti dalla normativa per l'NH₄-N, poiché le cinetiche di degradazione dei microrganismi autotrofi sono più lente. L'unica eccezione è per la concentrazione del COD, che si riduce, ma principalmente per effetti di diluizione.

Lo scenario 2 è il più robusto rispetto al cambiamento dell'HRT. Un 10% di decremento del carico di COD (Tabella VII) fa peggiorare notevolmente la concentrazione nell'effluente dei fosfati. Meno carico organico, specialmente quello velocemente biodegradabile, produce una riduzione della velocità di rilascio e assorbimento del fosforo da parte di microrganismi PAO, con il risultato di una peggiore rimozione del fosforo. Le concentrazioni dei nitrati e dell'azoto totale peggiorano

moderatamente, mentre quella dell'ammoniaca non è affetta e quella del COD migliora leggermente. Non ci sono differenze di robustezza osservabili tra gli scenari.

Un 10% di incremento del carico di COD (Tabella VIII) produce risultati opposti: un leggero peggioramento della concentrazione del COD; un leggero miglioramento di quella dei nitrati; un buon miglioramento per quella dei fosfati (anche se ancora non vengono rispettati i limiti di normativa); nessuna ripercussione sulla concentrazione dell'ammoniaca. Di nuovo tutti gli scenari sono parimente influenzati.

Il decremento della temperatura produce un deciso peggioramento della qualità dell'effluente, specialmente in termini di fosfati e d'ammoniaca, come è possibile osservare dalla Tabella IX. Questo perché l'influenza dell'equazione di Arrhenius è più pronunciata per le cinetiche di degradazione dei batteri nitrificanti e di quelli PAO. La concentrazione del COD migliora leggermente a causa della maggiore disponibilità d'ossigeno.

Come ci si poteva aspettare, per gli stessi motivi, la qualità dell'effluente migliora quando la temperatura aumenta (Tabella X).

I valori dell'indice di robustezza sono riportati in Tabella XI per ciascun parametro di qualità dell'effluente e per ciascuno scenario. L'RI, quindi, riassume gli effetti combinati osservati nei valori delle sensitività relative. Dalla Tabella è possibile vedere come nessun scenario è assolutamente superiore agli altri e quindi la graduatoria dipende dai criteri utilizzati.

Si è proposto di scegliere lo scenario più robusto in funzione dei limiti imposti dalla normativa sulla qualità dell'effluente ed al fine di ottenere una completa nitrificazione. Paragonando i valori di RI, si evince che lo scenario più robusto rispetto alle concentrazioni di COD, ammoniaca e azoto totale è lo scenario 5, seguito da quello di riferimento. Dal punto di vista della rimozione dei fosfati, lo scenario 4 è il più robusto, seguito dal 2, mentre il 5 è il peggiore; la concentrazione totale del fosforo è, comunque, sempre superiore ai limiti imposti dalla normativa.

Sulla base di queste motivazioni, lo scenario 5 è risultato il migliore in termini di qualità dell'effluente e di robustezza alla variazione di condizioni al contorno; mentre lo scenario di riferimento, che ha la migliore qualità dell'effluente in condizioni standard, e quello 1, il miglior scenario secondo il primo criterio di valutazione degli scenari, sono soggetti, in condizioni estreme, a violazioni dei limiti fissati dalla normativa per la qualità dell'effluente.

E' opportuno sottolineare che i risultati ottenuti sono specifici per il caso in esame e che, in generale, dipendono in modo significativi dai criteri utilizzati e dai limiti stabiliti per l'effluente. Qualsiasi modifica degli input potrebbe condurre a conclusioni differenti; le azioni di controllo non sono state considerate. In situazioni in cui il valore di S_i è elevato, l'implementazione di una strategia di controllo può apportare notevole vantaggio alla stabilizzazione del processo (Benedetti

et al., 2008); l'attenzione è stata concentrata sulla qualità dell'effluente e sulla robustezza mentre non sono stati considerati i costi operativi. Lo scenario 5 ha un DO set-point più basso rispetto al caso di riferimento ma più alto rispetto agli altri scenari. Inoltre, non è facile definire le implicazioni in termini di costi connesse ad un prolungato SRT; per esempio, il fango di supero con un SRT di 25 giorni non necessita di una stabilizzazione, ma di un input di ossigeno maggiore ed il suo trasferimento nel liquor risulta più difficoltoso.

In conclusione, lo scenario 5 fa sì che l'impianto operi in condizioni stabili e che la rimozione dell'ammoniaca e dei nitrati si incrementi del 29% e del 6% rispetto ai valori dello scenario di riferimento. Comunque, la rimozione del fosforo è sacrificata con un peggioramento della qualità dell'effluente dell'11%.

Quindi, selezionando lo scenario migliore sulla base di due criteri, i.e. qualità dell'effluente e robustezza, il processo biologico dell'impianto MBR a membrane esterne in scala pilota, è stato migliorato adottando un metodo di ottimizzazione basato sulla modellizzazione.

Inoltre, è stato mostrato che prendendo in considerazione la robustezza è possibile giungere a conclusioni differenti e ciò è un aspetto importante da tener presente quando si valuta lo scenario migliore; oltretutto, la decisione è fortemente dipendente dai criteri iniziali stabiliti e dai limiti normativi per l'effluente.

Poi, non è possibile trarre conclusioni rispetto al potenziale fouling delle membrane connesso a tale scenario in quanto, modelli di predizioni dell'SMP e dell'impatto dell'SMP sul TMP non sono presenti nell'ASM2d e comunque, ancora, non se ne dispone di appropriati, ad eccezione di quelli proposti in letteratura da Jiang e Lu. (Jiang, 2007; Lu et al., 2001) e nonché di quello proposto nel Capitolo 3.

Infine, è opportuno sottolineare che l'elemento cardine della procedura è la metodologia che può essere adottata e riutilizzata in qualsiasi processo di ottimizzazione.

7.2. RESPIROMETRIA

Le analisi respirometriche hanno consentito in primo luogo, di stimare i parametri stechiometrici e cinetici del fango, utilizzabili nelle equazioni che costituiscono i modelli matematici che descrivono i processi biologici.

Tale procedura è a maggior ragione utile quando si ha a che fare con fanghi MBR, oppure con fanghi sviluppatasi in presenza di sostanze inibenti, che presentano sicure distinzioni da quello che si produce in impianti CAS, in termini sia di struttura del fango che di diversità biologica.

Infine l'applicazione della respirometria ha permesso di mettere in risalto gli aspetti, poco noti, della variazione di concentrazione di SMP in presenza di inibenti. Ciò può essere utile a

comprendere come potrebbe evolvere il fouling delle membrane d'impianti di depurazioni di reflui contenenti inibenti, poiché è comprovato che gli SMP hanno un ruolo nello sporco dei moduli filtranti.

Nel seguito vengono riportati i risultati essenziali delle prove respirometriche che sono state eseguite, che vengono in maniera più diffusa presentati in Allegato. A tale riguardo, sembra utili rammentare che tali prove sono state condotte sia per gli MBR pilota in dotazione alle Università di Ghent e di Napoli che per il fango dell'impianto CAS dell'aria Nolana.

7.2.1. STIMA DEL COEFFICIENTE DI CRESCITA CELLULARE PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

Il metodo applicato per la stima di Y_H è quello illustrato nel paragrafo 6.2.4.1 ed in Figura 11 si mostra l'andamento tipico del respirogramma riscontrato per tali prove, dove sono visibili i tre picchi relativi alle tre somministrazioni effettuate.

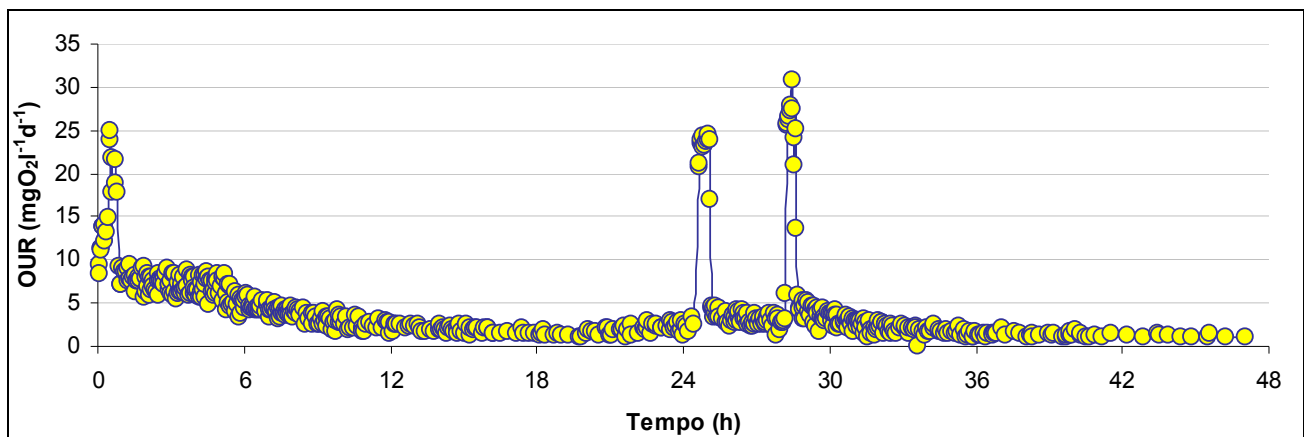


Figura 11. Respirogramma corrispondente alla prova per la stima di Y_H eseguita in data 13/02/2008

Attraverso l'utilizzo dell'equazione (13) del capitolo Respirometria, è stato possibile stimare il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi, utilizzando solo i picchi relativi alla seconda e terza somministrazione ed interpolando i punti di respirazione endogena con un curva esponenziale:

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta O_2}{COD_{\text{degradato}}} \quad (13 \text{ del Capitolo 2})$$

nella quale si è supposto che l'unico substrato disponibile fosse quello aggiunto, per cui $COD_{\text{degradato}}$ era noto, e che ha consentito di ricavare il consumo di ossigeno dall'integrazione nel tempo della parte esogena del consumo d'ossigeno, cioè di OUR_{ex} .

OUR_{ex} è stato ottenuto sottraendo ai valori di OUR quelli di OUR_{end} interpolati con una curva esponenziale, poiché essendo queste prove di lunga durata, cioè superiori alle ore, non è stato possibile trascurare il decadimento cellulare, approssimandolo con una retta.

I valori medi stimati di Y_H per le tre tipologie di fango testate, riportati a 20°C utilizzando un coefficiente θ pari a 1.02 nella legge di Arrhenius, sono elencati in Tabella XII, mentre i valori per tutte le prove eseguite sono riassunti nelle Tabelle A.VII, A.VIII e A.IX in Allegato.

Tabella XII. Valori stimati per il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi

Parametro	Valore a 20°C	Deviazione standard	Unità
Y_H MBR LISeA	0.527	0.063	$gVSS (gCOD)^{-1}$
Y_H MBR BIOMATH	0.596	0.067	$gVSS (gCOD)^{-1}$
Y_H CAS	0.556	0.083	$gVSS (gCOD)^{-1}$

I valori riportati in letteratura per Y_H a 20 °C sono: per impianti a fanghi attivi tradizionali, compresi tra 0.3 e 0.5 $gVSS (gCOD)^{-1}$ (Metcalf & Eddy Inc., 2003); nell'ASM1 è pari a 0.67 $gVSS (gCOD)^{-1}$; nell'ASM3 è pari a 0.63 $gVSS (gCOD)^{-1}$; per impianti MBR il valore è compreso nell'intervallo 0.28 $gVSS (gCOD)^{-1}$ (Huang et al., 2001) e 0.72 (Lobos et al., 2005) $gVSS (gCOD)^{-1}$. Confrontando tali valori con quelli riportati in Tabella XII, si deduce che il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi non è condizionato dal tipo di impianto e quindi dal tipo di biomassa che si sviluppa, ma dipende, come già noto, esclusivamente da parametri che caratterizzano ciascun singolo impianto, come l'SRT, il liquame influente etc.

7.2.2. STIMA DELLA VELOCITÀ DI DECADIMENTO CELLULARE PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

Come illustrato nel paragrafo 6.6.4.2, la prova per la stima di b_H è stata effettuata mantenendo la biomassa per 3 giorni nel reattore in condizioni di respirazione endogena, cioè senza alcuna aggiunta di substrato secondo il metodo denominato "single batch"; in queste condizioni, l'unica fonte di carbonio atta a garantire l'energia necessaria alle funzioni vitali della cellula è stata fornita dalla lisi cellulare.

L'esponenziale dell'equazione (10) del capitolo Respirimetria, che interpola i punti di OUR del respirogramma in fase endogena, come quello di Figura 12, rappresenta esattamente la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi.

$$OUR_{end}(t) = -b_H X_{H,0} e^{-b_H t} \quad (10 \text{ del capitolo } 2)$$

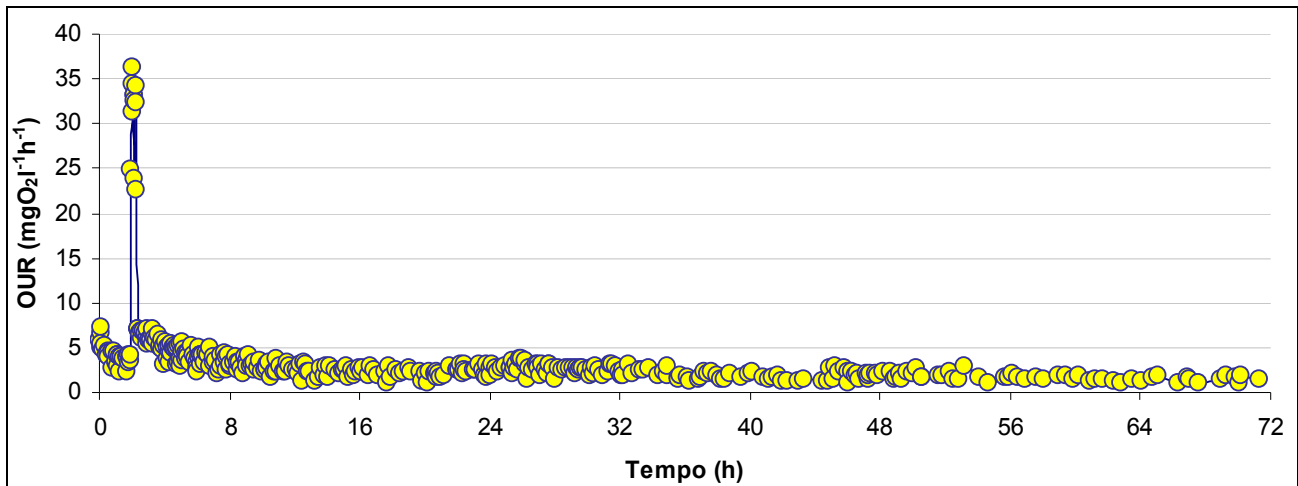


Figura 12. Respirogramma corrispondente alla prova per la stima di b_H eseguita in data 02/05/2008

I valori medi stimati di b_H per le tre tipologie di fango testate, riportati a 20°C utilizzando un coefficiente θ pari a 1.08 nella legge di Arrhenius, sono elencati nella Tabella XIII mentre i valori per tutte le prove eseguite sono riassunti nelle Tabella A.X, A.XI e A.XII in Allegato.

Tabella XIII. Valori stimati per la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi

Parametro	Valore a 20°C	Deviazione standard	Unità
b_H MBR LISeA	0.222	0.047	d^{-1}
b_H MBR BIOMATH	0.415	0.100	d^{-1}
b_H CAS	0.287	0.110	d^{-1}

I valori a 20 °C riportati in letteratura sono: compresi nell'intervallo 0.06 – 0.2 d^{-1} per impianti CAS (Metcalf & Eddy Inc., 2003); nell'ASM1, quindi secondo l'approccio death-regeneration riportato al paragrafo 2.1, è pari a 0.62 d^{-1} , corretto poi a 0.4 d^{-1} nell'ASM2; nell'ASM3, dove invece è considerato l'approccio morte rigenerazione, è pari a 0.2 d^{-1} ; per impianti MBR si va da valori di 0.15 d^{-1} (Lobos et al., 2005) a 0.023 d^{-1} (Liu et al., 2005).

Come nel caso del coefficiente di crescita cellulare, anche la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi non è condizionata dal tipo di impianto MBR o CAS. Come è noto, essa dipende principalmente dall'SRT, secondo una dipendenza inversa. Ciò è confermato dai risultati delle prove eseguite nel corso del presente lavoro, con l'eccezione di quelle condotte presso l'impianto MBR del gruppo di ricerca BIOMATH. Questo è dovuto al fatto che per la stima di questo parametro, si sono utilizzate le curve esponenziali che interpolano i punti di OUR_{end} relativi alle prove per la stima del coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi e non prove ad hoc come quelle riportate al paragrafo 6.6.4.2. La differenza sostanziale è nella loro durata; infatti, affinché si sviluppi appropriatamente la respirazione endogena, la prova deve durare

per diversi giorni. Probabilmente anche superiori a quelli utilizzati per definire b_H negli altri due casi esaminati, essendo tali valori più alti rispetto a quelli riportati in letteratura.

7.2.3. STIMA DELLA MASSIMA VELOCITÀ DI CRESCITA BATTERICA PER I MICRORGANISMI ETEROTROFI

Per la stima di $\mu_{H,\max}$ è necessario interpolare, con l'equazione esponenziale (9) del capitolo Respirometria, il grafico dell'OUR in fase di crescita, ottenuto dalle prove svolte secondo quanto riportato nel paragrafo 6.2.4.3:

$$OUR(t) = \left(\frac{1 - Y_H}{Y_H} \mu_{H,\max} + b_H \right) \cdot X_{H,0} \cdot e^{(\mu_{H,\max} - b_H)t} \quad (9 \text{ del Capitolo 2})$$

Per costruire la fase di crescita si devono eliminare dal respirogramma di Figura 13 tutti i punti prima dell'iniezione e quelli dopo la caduta del profilo dell'OUR verso il livello di respirazione endogena, ottenendo così un grafico come quello di Figura 14.

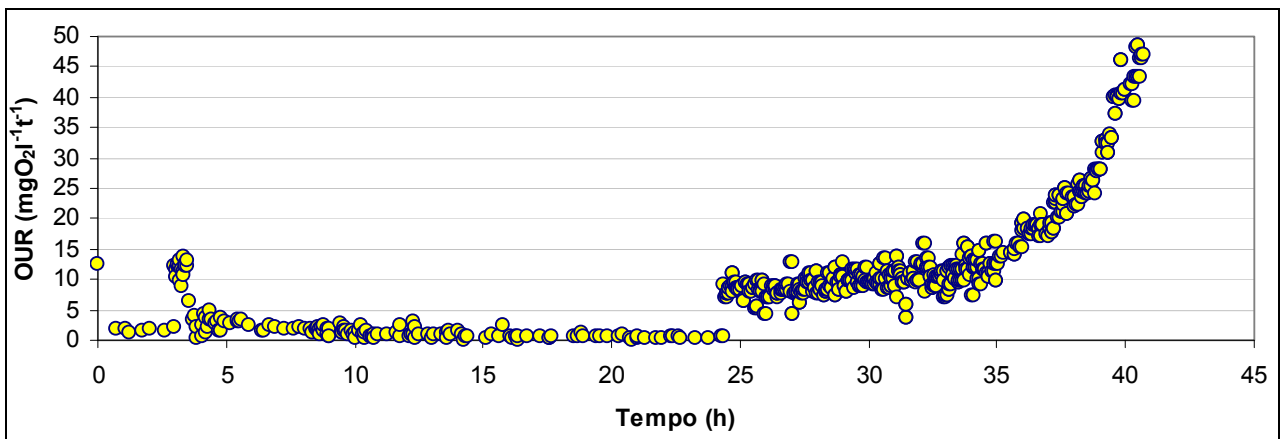


Figura 13. Respirogramma della prova per la stima di $\mu_{H,\max}$ eseguita in data 12/03/2008

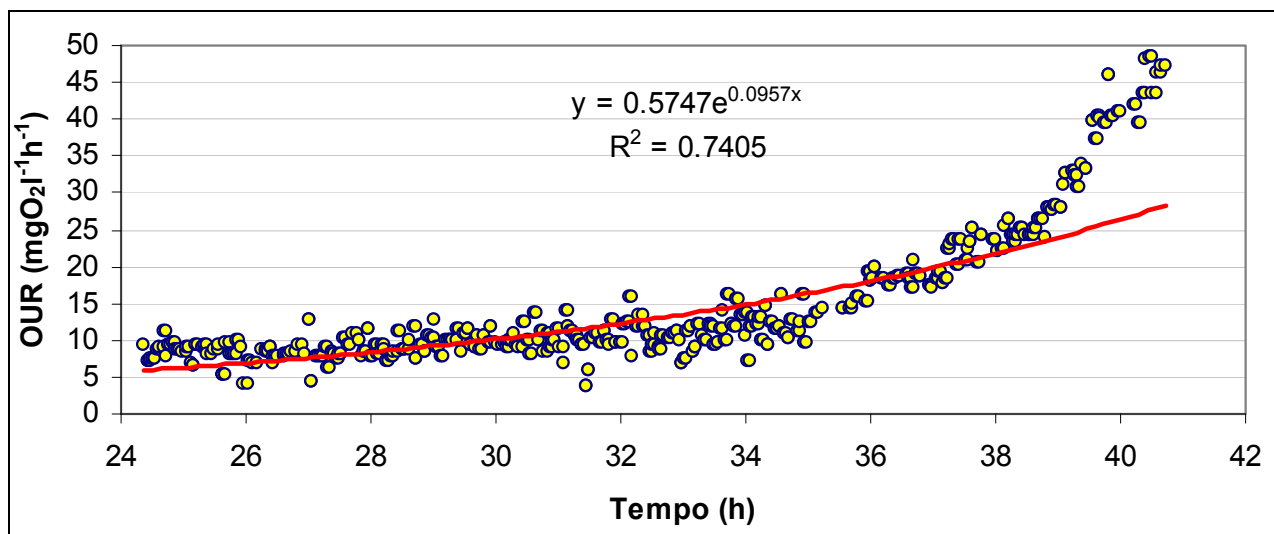


Figura 14. Respirogramma corrispondente alla fase di crescita della prova per la stima di $\mu_{H,\max}$ eseguita in data 12/03/2008

Da questo, è possibile osservare come la funzione esponenziale non riesca ad interpolare con sufficiente precisione i punti sperimentali, specialmente nell'ultima parte di crescita che è la parte più significativa del grafico, in quanto è quella corrispondente alle massime velocità di rimozione del substrato.

Si è dovuto, quindi, eliminare anche la fase di lag (c.f.r. paragrafo 2.2.2) che generalmente è durata alcune ore, in funzione del tipo di fango testato e del pretrattamento subito prima dell'inizio della prova. Nello specifico, si sono eliminate le prime 9 ore, approssimabili con una retta, e si è ottenuto il grafico di Figura 15, dove è evidente la migliore interpolazione dei punti sperimentali con una funzione esponenziale.

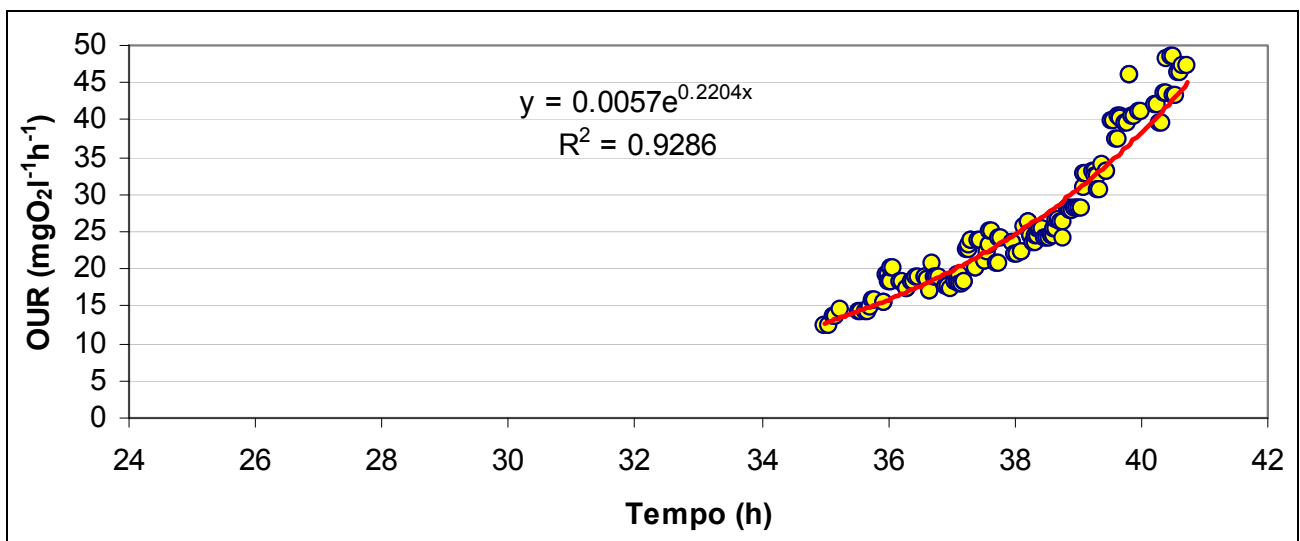


Figura 15. Respirogramma corrispondente alla fase di crescita senza la fase di lag della prova per la stima di $\mu_{H,max}$ eseguita in data 12/03/2008

Dall'equazione della linea di tendenza, si ricava il valore di $\mu_{H,max}$, ovviamente maggiore di quello che si sarebbe trovato considerando anche il primo tratto.

I valori medi stimati di $\mu_{H,max}$ per le tre tipologie di fango testate, riportati a 20°C utilizzando un coefficiente θ pari a 1.02 nella legge di Arrhenius, sono elencati in Tabella XIV mentre i valori per tutte le prove eseguite sono sintetizzate nelle Tabelle A.XIII, A.XIV e XV in Allegato.

Tabella XIV. Valori stimati per la massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi

Parametro	Valore a 20°C	Deviazione standard	Unità
$\mu_{H,max}$ MBR LISeA	5.702	0.179	d^{-1}
$\mu_{H,max}$ MBR BIOMATH	6.712	0.188	d^{-1}
$\mu_{H,max}$ CAS	9.610	0.914	d^{-1}

I valori riportati in letteratura per μ_{\max} a 20 °C sono: per impianti a fanghi attivi tradizionali, compresi nell'intervallo 3.0 – 13.2 d⁻¹ (Metcalf & Eddy Inc., 2003); nell'ASM1, pari a 6 d⁻¹; nell'ASM3, pari a 2 d⁻¹; per impianti MBR non vengono superati generalmente valori di 6 - 7 d⁻¹ (Al-Malack, 2006).

È con la stima della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi che si delineano le differenze tra impianti MBR e CAS. Infatti, per i primi, generalmente caratterizzati da bassi fattori di carico e alti SRT, è attendibile ritrovarsi bassi tassi di crescita microbica, probabilmente ancora più bassi di questi, e contemporaneamente bassi valori del coefficiente di respirazione endogena, a testimonianza di un limitato tasso di ricambio della biomassa presente. Probabilmente i valori di μ_{\max} riportati sono sovrastimati in considerazione del fatto che alla loro determinazione concorrono i valori del coefficiente di respirazione endogena che, come detto al paragrafo 7.2.2, sono a loro volta sovrastimati.

In ogni caso, le differenze esistenti sulla massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi tra impianto CAS ed MBR, non sono, però, in grado da sole a giustificare l'impossibilità di progettare, in maniera affidabile, la fase biologica di un impianto MBR con parametri cinetici e stechiometrici tipici di un impianto CAS, come invece si è verificato nel caso in esame. Quindi, probabilmente, le differenze, come evidenziato nella poca letteratura in merito (Jiang, 2007), sono da ricercarsi in altri parametri. C'è da considerare, inoltre, che i problemi si sono verificati principalmente nel dimensionamento del reattore anossico e quindi della fase di denitrificazione e nessuno dei parametri sopra stimati e relativo a tale fase. Infatti è in questi parametri che si manifestano con maggiore evidenza le differenze tra i due impianti (Jiang, 2007), come sarà anche dimostrato al paragrafo 7.3.

7.2.4. TEST DI INIBIZIONE

Come già illustrato al paragrafo 6.2.3, gli inibenti adoperati durante i test d'inibizione sono stati il nichel ed il cromo, entrambi aggiunti sotto la forma di solfati; questi sono stati somministrati in diverse concentrazioni ai fanghi prelevati dal reattore biologico dell'impianto BIOMATH per il primo inibente, nonché nei fanghi dell'impianto del LISeA e dell'Area Nolana, per quanto riguarda il cromo.

Le prove sono state condotte secondo la metodologia esposta al paragrafo 6.2.4.4, e quindi sono state mirate alla determinazione di $OUR_{controllo}$, $\Delta O_{2controllo}$, $OUR_{test,i}$, $\Delta O_{2test,i}$, $OUR_{chimico,i}$ e $\Delta O_{2chimico,i}$ interpretando grafici come quelli di Figura 16 e 17, dove sono mostrati gli andamenti tipici dei respirogrammi riscontrati per tali prove. Attraverso il secondo ed il terzo picco

della Figura 16, sono stati determinati, rispettivamente, $OUR_{controllo}$, $\Delta O_{2controllo}$ e $OUR_{test,i}$, $\Delta O_{2test,i}$, mentre dagli stessi picchi di Figura 17 sono stati ottenuti $OUR_{controllo}$, $\Delta O_{2controllo}$ e $OUR_{chimico,i}$, $\Delta O_{2chimico,i}$.

A partire dalle grandezze sopra riportate è stato poi determinato il grado d'inibizione sull'attività batterica attraverso le equazioni (17) e (18) del Capitolo 2:

$$I_{inibizione,i} = \left(1 - \frac{\Delta O_{2test,i} - \Delta O_{2chimico,i}}{\Delta O_{2controllo}} \right) \cdot 100 \quad (17 \text{ del Capitolo 2})$$

$$I_{inibizione,i} = \left(1 - \frac{OUR_{test,i} - OUR_{chimico,i}}{OUR_{controllo}} \right) \cdot 100 \quad (18 \text{ del Capitolo 2})$$

Le equazioni (17) e (18) forniscono, rispettivamente, l'inibizione del consumo totale d'ossigeno e della massima velocità di respirazione esogena; tutto ciò in funzione della quantità di substrato e della dose di sostanza inibente aggiunti. Ciò permette di valutare due tipi d'inibizione: una istantanea, immediatamente successiva all'iniezione della sostanza da testare; l'altra più lunga e completa, perchè segue l'evoluzione della prova fino al consumo del substrato. I due valori permettono di capire il fenomeno d'inibizione nella sua interezza, nonché la sua rapidità d'azione.

Dalla Figura 17, ed in particolar modo dal picco della terza somministrazione, si evince, che non vi è stata una forte ossidazione chimica. Questo ha permesso di non eseguire i test per la determinazione di $OUR_{chimico,i}$ e $\Delta O_{2chimico,i}$ nel caso dell'inibente solfato di nichel, poiché, evidentemente, gli errori che possono derivare dal trascurare tale grandezza sono accettabili.

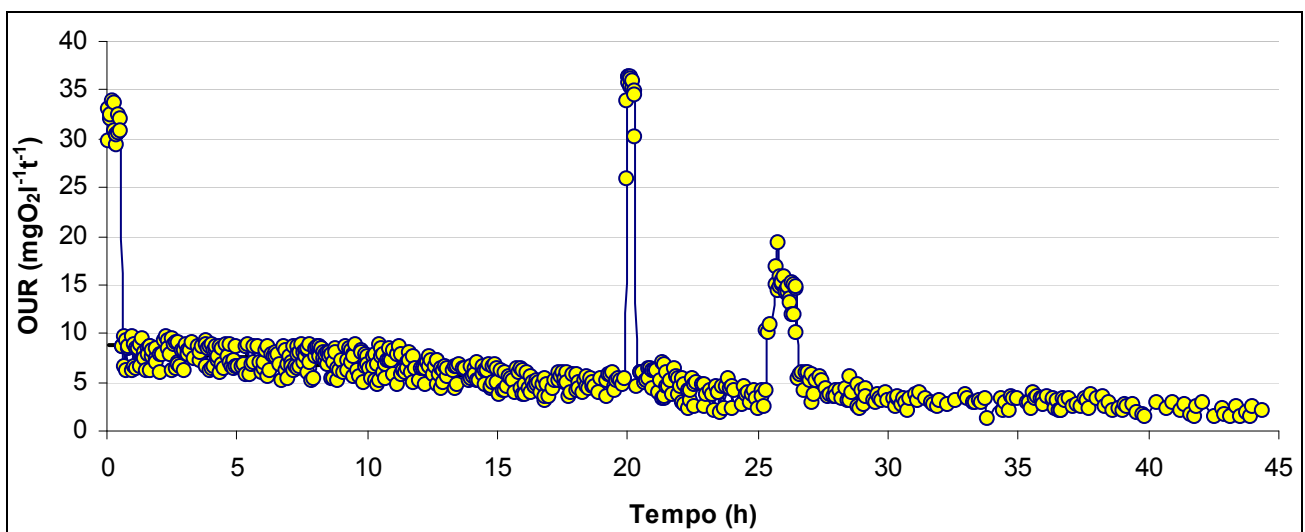


Figura 16. Respirogramma corrispondente alla prova con concertazione di 200 mg l^{-1} di cromo totale per il calcolo dei valori di controllo e test eseguita in data 14/04/2008

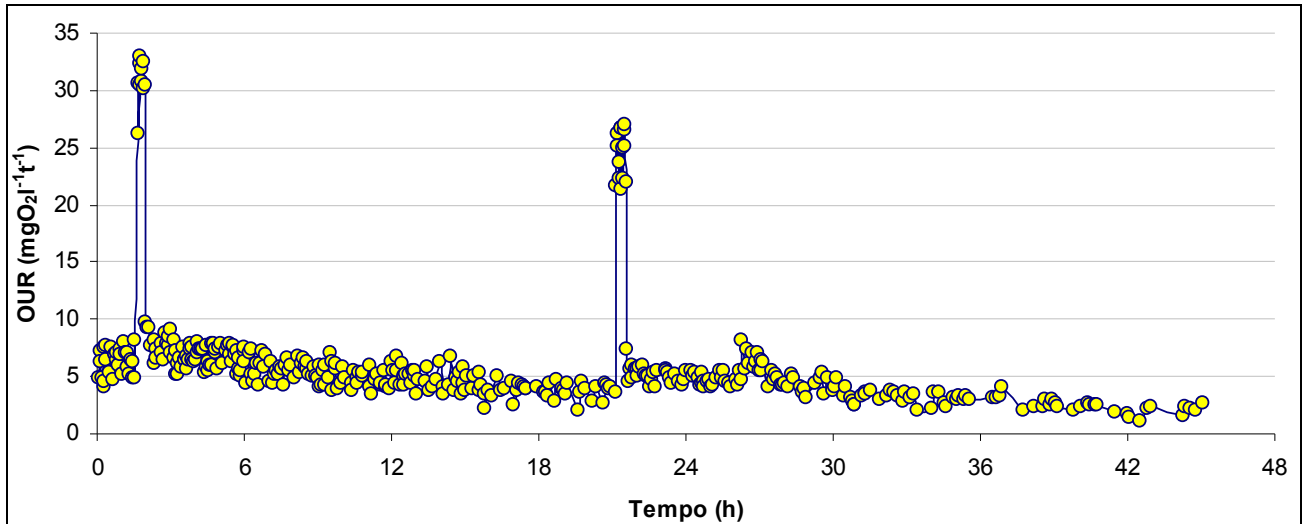


Figura 17. Respirogramma corrispondente alla prova con concertazione di 200 mg^l⁻¹ di cromo totale per il calcolo dei valori di controllo e chimico eseguita in data 17/04/2008

7.2.4.1. Inibizione da solfato di cromo

Le concentrazioni di inibente testate sono state di 10, 50, 200 e 500 mg^l⁻¹. I risultati dei test condotti su fango dell'impianto MBR a membrane piane e CAS sono riportati nelle Tabelle da A.XVI a A.XXIII in Allegato e sono tutti riferiti alla temperatura di 20 °C. Nella Tabella XV e, rispettivamente, per il fango MBR e quello CAS, nelle Figure 18 e 19, è riportata l'influenza dell'inibizione media sul consumo totale di ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena, dalle quali si rileva che, in tutti i casi, il primo effetto è minore in corrispondenza di bassi valori della concentrazione di cromo, per poi divenire superiore all'aumentare della concentrazione stessa.

Addirittura, nell'esecuzione delle prove non è emersa l'inibizione istantanea, immediatamente successiva all'iniezione del cromo fino alla concentrazione di 10 mg^l⁻¹, essendo stato rilevato, al contrario, un miglioramento dell'attività batterica (Gikas et al., 2006; McCarty, 1964). Tale andamento non è stato osservato, tuttavia, sul consumo totale d'ossigeno, che tenendo conto di tutto il fenomeno inibitorio, considera l'evoluzione della prova fino al consumo di tutto il substrato; in questo caso l'inibizione è risultata del 4.5 % e del 27.43 %, rispettivamente per fango MBR e CAS. Da quanto appena detto, si deduce che l'azione inibente del cromo a bassi valori della concentrazione risulta contenuta nelle fasi iniziali, sebbene non irrilevante in tempi più lunghi. Viceversa, con tenori più elevati, essa si presenta in tutti i casi elevata.

Tabella XV. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena per fango MBR e CAS

Inibente	Fango MBR		Fango CAS	
	Inibizione ΔO_2	Inibizione OUR	Inibizione ΔO_2	Inibizione OUR
mg ^l ⁻¹	%	%	%	%

10	4.50	-11.26	27.43	-22.87
50	18.04	6.04	42.29	19.74
200	48.15	58.19	51.21	76.60
500	89.08	95.31	94.62	97.09

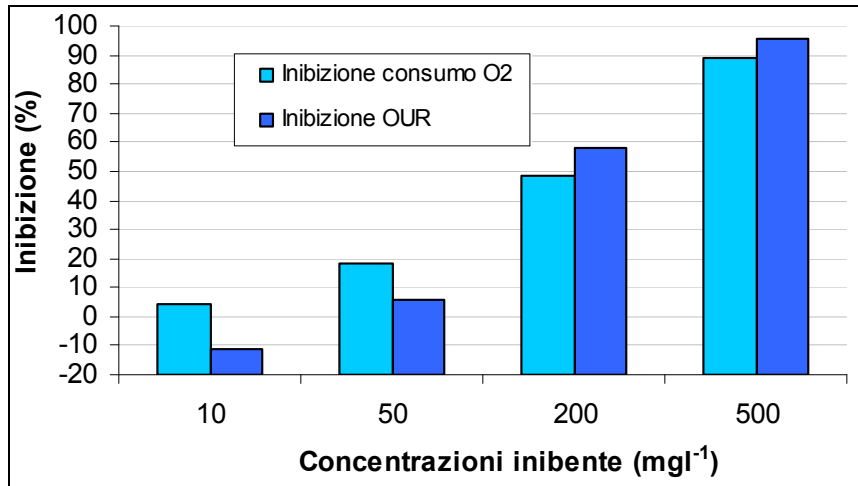


Figura 18. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena per fango MBR

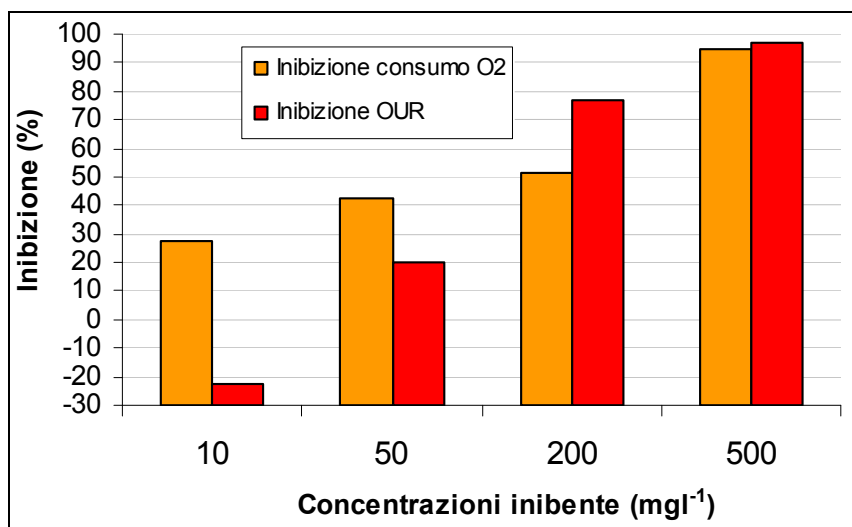


Figura 19. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena per fango CAS

In pratica, la presenza del cromo a basso dosaggio permette un migliore passaggio del substrato organico biodegradabile attraverso il tessuto cellulare del microrganismo, con conseguente più rapido consumo dell'ossigeno disciolto. È presumibile che l'adsorbimento del cromo sulla membrana cellulare del microrganismo faciliti il passaggio del substrato organico, per osmosi, all'interno della membrana cellulare, accelerandone la degradazione. Tale fenomeno vale, però, solo negli istanti immediatamente successivi alla somministrazione di cromo, in quanto con il protrarsi del tempo si riduce la capacità osmotica e, contestualmente, aumenta il quantitativo di cromo assorbito attraverso il substrato organico a cui si era in precedenza adsorbito.

All'aumentare della concentrazione iniziale di inibente, i meccanismi appena descritti si accentuano, per cui l'inibizione sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena tendono ad assumere caratteri sempre più confrontabili.

Nelle Figure 20 e 21 viene operato il raffronto tra le inibizioni medie rilevate per i due fanghi in esame (CAS e MBR), da cui si evince che il fango MBR, fino a concentrazioni di 50 – 100 mg^l⁻¹ di cromo totale, è più resistente del fango CAS, probabilmente a causa delle differenze microbiologiche che tra essi intercorrono ed in particolar modo ai lisosomi, come sarà illustrato nel paragrafo 7.5.

All'aumentare della concentrazione di cromo, le differenze tendono ad annullarsi, in quanto il quantitativo di cromo adsorbito ai microrganismi e alla sostanza organica, e quindi assorbito dagli stessi microrganismi, è tale che i lisosomi sono saturi di sostanza tossica, inibendo l'attività batterica.

Alla luce delle considerazioni appena riportate, può dirsi che il processo inibitorio si manifesta, principalmente, attraverso: la limitazione della capacità osmotica della membrana cellulare; l'accumulo, all'interno dei lisosomi, della sostanza tossica.

Dalle Figure 20 e 21 risulta anche evidente che, per il fango MBR, l'andamento dell'inibizione sul consumo totale d'ossigeno, che tiene conto di tutto il fenomeno inibitorio, è sostanzialmente lineare all'aumentare della concentrazione di cromo, indicando un effetto mediamente tossico; al contrario la concavità verso il basso che caratterizza il fango CAS indica un effetto tossico del cromo più sensibile.

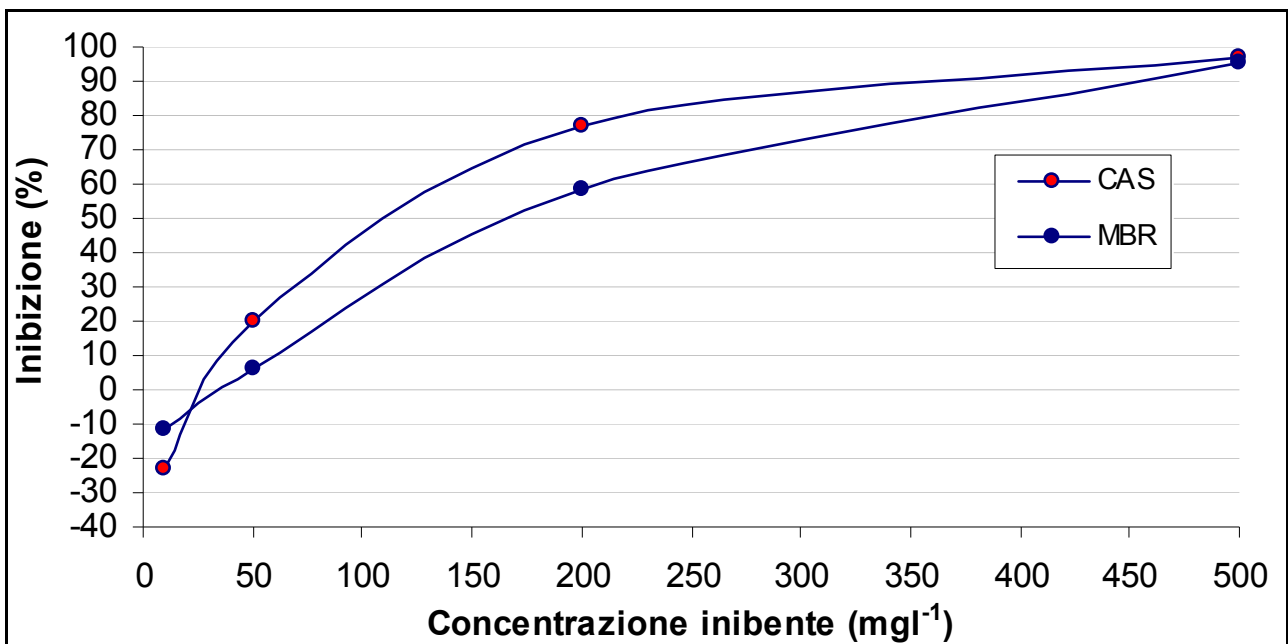


Figura 20. Inibizione media sulla massima velocità di respirazione esogena per fango CAS e MBR

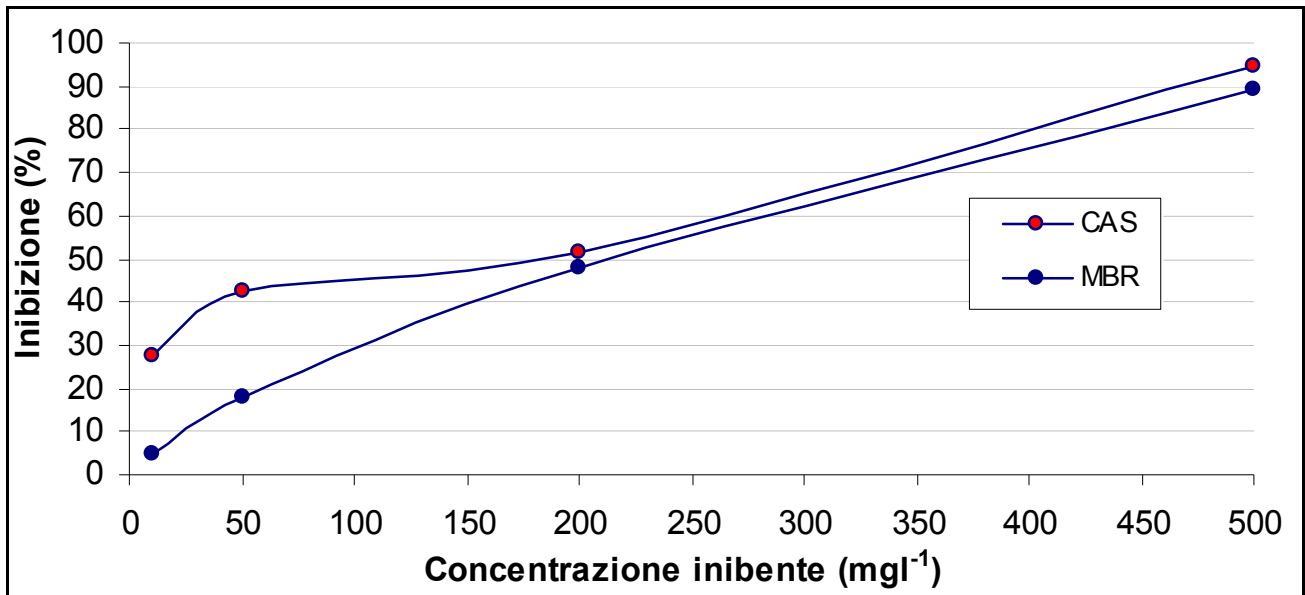


Figura 21. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno per fango CAS e MBR

Infine, le curve di Figure 21 consentono la determinazione del EC_{50} , che rappresenta il valore della concentrazione al quale corrisponde un grado d'inibizione del 50%. Nello specifico per il fango MBR l' EC_{50} è risultato pari a circa 210 mg l^{-1} , mentre per il fango CAS si è ottenuto un valore di circa 180 mg l^{-1} . Al fine di operare il confronto di quest'ultimo valore con quelli di letteratura è stato calcolato l' $EC_{50, \text{specifico}}$, ottenuto dividendo l' EC_{50} per la concentrazione di SSV del fango attivo: i valori riscontrati pari a 0.067 l mg^{-1} sono sostanzialmente in accordo con quelli bibliografici (Gikas et al., 2006).

7.2.4.2. Inibizione da solfato di nichel

Le concentrazioni di nichel testate sono state di 22, 56, 224, 669 e 1786 mg l^{-1} . I risultati dei test condotti su fango dell'impianto MBR di Ghent, a membrane tubolari esterne, sono riportati nelle Tabelle da A.XXIV a A.XXVII in Allegato e sono tutti riferiti alla temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Nella Tabella XVI e nella Figura 22 sono riportate le inibizioni medie sia sul consumo totale d'ossigeno che sulla massima velocità di respirazione esogena.

Tabella XVI. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena per fango MBR

Inibente	Inibizione ΔO_2	Inibizione OUR
mg l^{-1}	%	%
22	32.41	6.96
56	36.96	31.54
224	42.22	61.86
669	59.67	75.34
1786	92.61	96.77

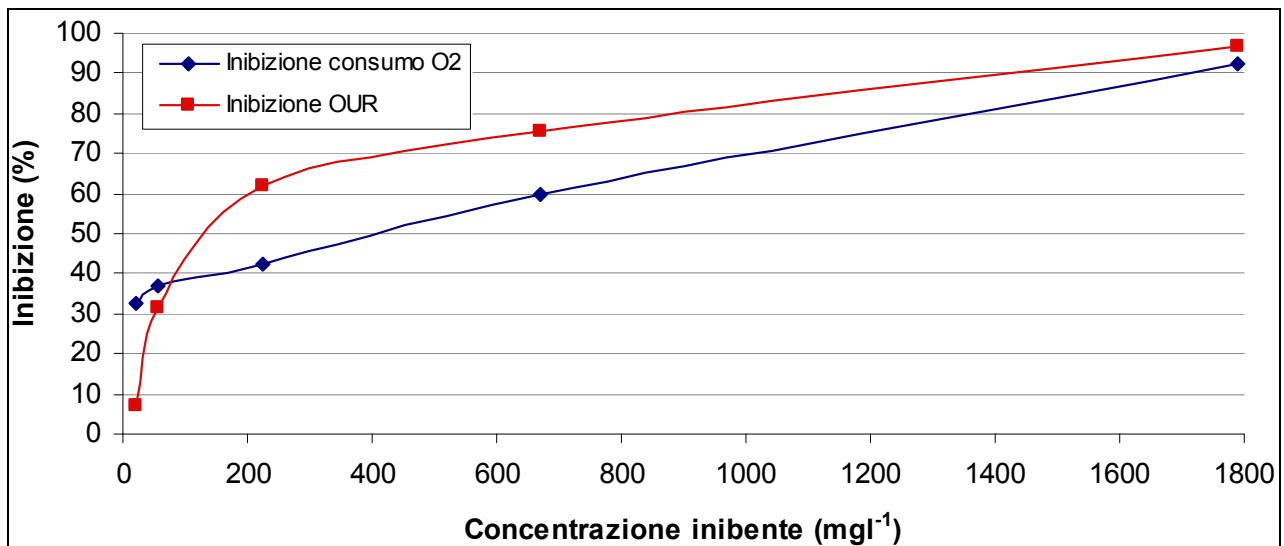


Figura 22. Inibizione media sul consumo totale d'ossigeno e sulla massima velocità di respirazione esogena per fango MBR

I risultati ottenuti sono affini a quelli descritti nel paragrafo precedente, con la differenza che non si osserva il miglioramento del processo biologico in corrispondenza di bassi valori della concentrazione di nichel e che l'inibizione completa si verifica per suoi più elevati valori, prossimi a 1000 mg l⁻¹.

L'inibizione sul consumo totale d'ossigeno è stata elevata sin dalla prima somministrazione, con valori di circa il 30 %, incrementandosi linearmente all'aumentare dell'inibente. Può già dirsi, quindi, che il nichel è un inibente mediamente tossico per il fango MBR.

Il valore dell' EC_{50} relativo al consumo totale di ossigeno è risultato pari a 560 mg l⁻¹, non paragonabile con quello di fanghi CAS riportati in letteratura (Ubay Cokgor et al., 2007; Yetis et al., 1989) in seguito all'impossibilità di risalire, per quest'ultimi, ai valori di $EC_{50,specifico}$; tuttavia, come già per il cromo, si evince che anche per il nichel il fango MBR è da ritenere più resistente all'inibizione, probabilmente per i medesimi motivi già in precedenza espressi. Comunque, il valore di EC_{50} del nichel è superiore al doppio di quello del cromo, manifestando, quindi, un minore effetto inibitorio.

Con il nichel è stato condotto anche un diverso test d'inibizione, caratterizzato da una concentrazione di substrato superiore a quella utilizzata nelle prove condotte per stimare il coefficiente di crescita cellulare dei microrganismi eterotrofi e quindi con un rapporto F/M più alto e pari a circa 6. In particolar modo, le prove sono state condotte nelle condizioni adottate per quelle eseguite per la determinazione della massima velocità di crescita batterica, con l'unica differenza che in corrispondenza della seconda somministrazione è stato iniettato anche l'i-esimo dosaggio della sostanza inibente, come illustrato al paragrafo 6.2.4.4. Tutti i risultati, riferiti alla temperatura di 20 °C, sono riportati nella Tabella A.XXVIII in Allegato, mentre nella Tabella XVII è indicata

l'inibizione media sulla massima velocità di respirazione esogena per prove a concentrazione di substrato elevate.

Tabella XVII. Inibizione media sulla massima velocità di respirazione esogena per prove a concentrazione di substrato elevate

Inibente mg l^{-1}	Inibizione OUR %
22	31.46
56	47.23
224	66.27
669	83.11
1786	97.89

Dall'esame dei dati, riportati anche nella Figura 23, ove sono rappresentate le tre curve d'inibizione ottenute con nichel, si constata che all'aumentare della concentrazione del substrato aumenta il grado d'inibizione. Tale andamento è probabilmente dovuto al fatto che tale circostanza favorisce l'introduzione, insieme al substrato, del nichel all'interno del microrganismo, rallentando l'azione microbica.

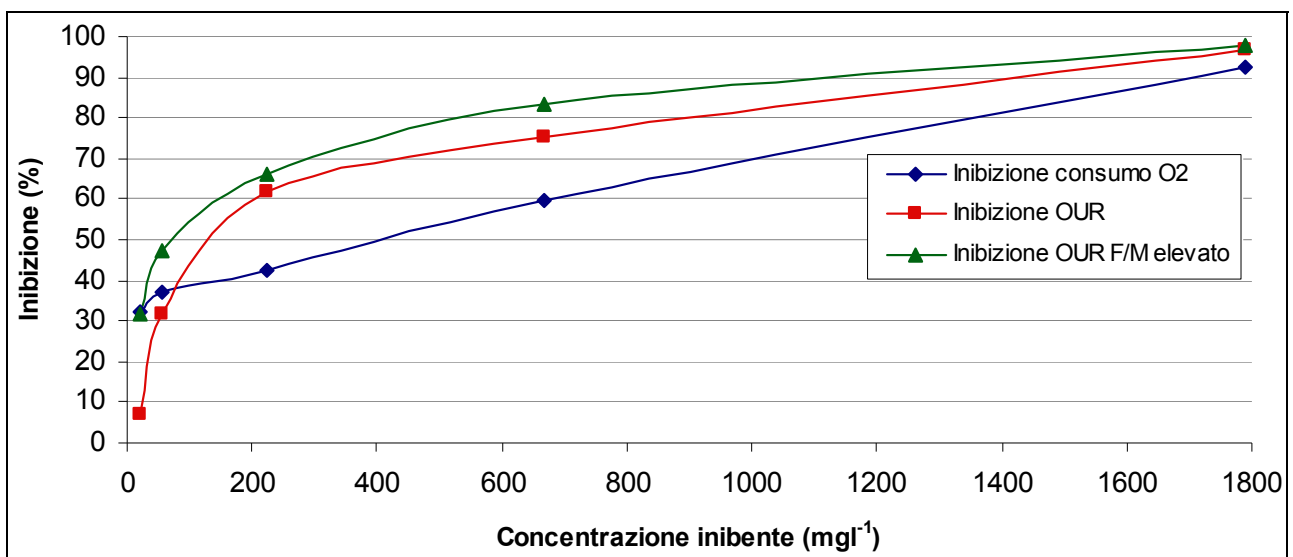


Figura 23. Inibizione media per fango MBR, sul consumo totale d'ossigeno, sulla massima velocità di respirazione esogena e sulla massima respirazione esogena da prova con F/M elevato

7.2.4.3. Prelievi

L'obiettivo è stato quello di misurare sia la concentrazione di SMP, nel solo caso di fango proveniente da impianti MBR, che la concentrazione in soluzione dei due metalli pesanti testati durante i test respirometrici d'inibizione. Lo scopo della prima misura è stato quello di chiarire gli aspetti poco noti della variazione di concentrazione di SMP in presenza di inibenti. La seconda, invece, è stata finalizzata alla quantificazione dell'entità dei fenomeni di adsorbimento dell'inibente sul tessuto cellulare dei microrganismi.

Le volumetrie ed i tempi adottati per i prelievi eseguiti durante lo svolgimento dei test respirometrici sono riportati nelle Tabelle XVIII e XIX; come già indicato al paragrafo 6.2.4.5, è opportuno sottolineare che solo dove le volumetrie prelevate sono state di 20 ml è stata effettuata anche la misura della concentrazione in soluzione dei due metalli pesanti.

Tabella XVIII. Prelievi effettuati durante le prove respirometriche

Prova	Prelievo	Quantità prelevata (ml)	Tempo
Y_H	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Prima della III somministrazione
	4	10	Dopo 1 ora dalla III somministrazione
	5	10	Dopo 19 ore dalla III somministrazione
Inibizione	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Prima della III somministrazione
	4	20	Dopo 1 ora dalla III somministrazione
	5	20	Dopo 19 ore dalla III somministrazione

È opportuno evidenziare che per le prove condotte su fango CAS sono stati eseguiti solo i prelievi quarto e quinto e solo durante i test d'inibizione, poiché le misure di SMP sono d'interesse solo per fango MBR.

Per alcune delle prove condotte con il respirometro BIORESP, ed in particolar modo per quelle con rapporto F/M uguale a circa 6, le volumetrie ed i tempi di campionamento sono riportati nella Tabella XIX.

Tabella XIX. Prelievi effettuati durante le prove respirometriche con il BIORESP

Prova	Prelievo	Quantità prelevata [ml]	Tempo
$\mu_{H,max}$	1	10	Prima della II somministrazione
	2	10	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	10	Dopo 4 ore dalla II somministrazione
	4	10	Dopo 19 ore dalla II somministrazione
Inibizione	1	10	Prima della II somministrazione
	2	20	Dopo 1 ora dalla II somministrazione
	3	20	Dopo 4 ore dalla II somministrazione
	4	20	Dopo 19 ore dalla II somministrazione

Metalli Pesanti

Relativamente ai prelievi eseguiti sui fanghi MBR e CAS, nel caso delle prove con cromo a 10, 50 e 200 mg l⁻¹, le analisi hanno fornito valori nulli di cromo residuo in soluzione sia al quarto che al quinto prelievo; quindi, già dopo un'ora dalla somministrazione del metallo pesante, esso era del tutto adsorbito ai microrganismi.

Nella Tabella XX, invece, sono riportati i valori misurati per la prova a 500 mg l⁻¹ per fanghi MBR e CAS. A tal riguardo, è opportuno ricordare che il Test 1 era finalizzato alla determinazione

di $OUR_{test,i}$ e $\Delta O_{2test,i}$, mentre il Test 2 era relativo alla stima di $OUR_{chimico,i}$ e di $\Delta O_{2chimico,i}$, come riportato al paragrafo 6.2.4.4.

Tabella XX. Concentrazioni di cromo residuo misurato sui campioni prelevati durante lo svolgimento delle prove a 500 $mg l^{-1}$ di cromo per fango MBR e CAS

Test	Prova	Prelievo	Cromo residuo per fango MBR ($mg l^{-1}$)	Cromo residuo per fango CAS ($mg l^{-1}$)
1	1	4	161.8	148.3
		5	0.189	0.107
	2	4	188.16	156.5
		5	0.248	0.496
2	1	4	89.73	114.98
		5	0.087	0.12
	2	4	102.17	95.95
		5	0.089	0.09

Dalla Tabella XX si nota, prima di tutto, che è risultata presente una concentrazione di cromo residuo maggiore nel caso delle prove di Test 1, piuttosto che in quelle 2, sia a 1 ora che a 19 ore. La spiegazione di tale andamento potrebbe risiedere nel fatto che quando il microrganismo associa al contatto con l'inibente la degradazione di un substrato organico, da un lato riesce a ridurre il quantitativo di cromo che si adsorbe sulla sua superficie ma, dall'altro, contemporaneamente ne assorbe di più attraverso il substrato stesso. Tale fenomeno non si verifica in assenza di substrato degradabile, allorquando il processo di adsorbimento del cromo non trova ostacoli e procede, pertanto, in maniera più spedita. In tal caso, però, non essendoci substrato organico che attraversa la membrana cellulare, il cromo non riesce ad attraversarla, per cui l'inibizione che si ha potrebbe essere dovuta solo alla riduzione della capacità osmotica della membrana cellulare stessa.

Dalla Tabella XX, si evince anche che il quantitativo di cromo adsorbito dopo un'ora dall'immissione è superiore ai 300 $mg l^{-1}$, con punte di 400 $mg l^{-1}$ nel caso di Test 2. Tale dato testimonia quanto sia elevato il quantitativo di inibente che si può adsorbire in un'ora e spiega perché con concentrazioni di cromo inferiori a 500 $mg l^{-1}$ la concentrazione residua fosse pari a zero già dopo un'ora. Oltre certe concentrazioni poi, il quantitativo di inibente che si adsorbe, ovviamente, diminuisce, dal momento che si riducono i siti all'uopo disponibili.

Per quanto riguarda il nichel, contrariamente a quanto visto per il cromo, tutte le analisi condotte sui campioni prelevati hanno fornito concentrazioni residue in soluzione sia al quarto che al quinto prelievo.

Nella Tabella XXI, quindi, sono riportati i valori misurati per le prove su fango MBR a concentrazioni di 22, 56, 224, 669 e 1786 $mg l^{-1}$.

Tabella XXI. Concentrazioni di nichel residuo misurato sui campioni prelevati durante lo svolgimento delle prove per fango MBR

Prova	Prelievo	Nichel residuo (immessi 22mg ^l)	Nichel residuo (immessi 56mg ^l)	Nichel residuo (immessi 224mg ^l)	Nichel residuo (immessi 669mg ^l)	Nichel residuo (immessi 1786mg ^l)
1	4	12	28.4	120	638	1711
	5	10	25.3	116	619	1462
2	4	14.1	26.5	118	645	1721
	5	10.2	24.5	116	638	1489

Dall'analisi dei valori in essa contenuti, risulta che il quantitativo di nichel adsorbito sulla superficie dei microrganismi non cambia significativamente durante la prova ed è circa uguale alla metà di quello immesso. Invece, per le prove a concentrazioni di nichel pari a 669 mg^l e 1786 mg^l il quantitativo di metallo adsorbito dopo 4 ore è risultato irrisorio (circa il 5 % di quello immesso), per poi incrementare fino alla fine della prova. Dai risultati, quindi, è evidente che il nichel tende molto meno del cromo ad adsorbire ai microrganismi ed è per questo, probabilmente, che il suo effetto inibitorio sul fango MBR è minore rispetto a quello del cromo, come evidenziato precedentemente.

Nella Tabella XXII, invece, sono riportate le concentrazioni di nichel residuo nelle prove eseguite con un rapporto F/M di circa 6, dalle quali si evince che non ci sono significative differenze rispetto ai valori citati nella Tabella XXI. Generalmente, però, il quantitativo di nichel adsorbito è minore in corrispondenza dei più bassi valori della concentrazione, mentre è risultata sostanzialmente stabile durante lo svolgimento delle prove condotte con più elevati tenori del metallo.

Tabella XXII. Concentrazioni di nichel residuo misurato sui campioni prelevati durante lo svolgimento delle prove su fango MBR con rapporto F/M elevato

Prova	Prelievo	Nichel residuo (immessi 22mg ^l)	Nichel residuo (immessi 56mg ^l)	Nichel residuo (immessi 224mg ^l)	Nichel residuo (immessi 669mg ^l)	Nichel residuo (immessi 1786mg ^l)
1	2	14.7	31.1	163	595	1743
	3	15	30.3	167	601	1426
	4		29.2	201	637	1390
2	2	15.1	29.6	186	654	1398
	3	15.9	28.6	191	662	1361
	4		29.5	230	647	1330

SMP

Le misure degli SMP sono state fatte, come già detto, solo per i fanghi MBR a membrane piane e tubolari, con l'obiettivo di monitorare l'andamento di carboidrati e proteine a seguito delle somministrazioni dei diversi substrati testati, e di comprendere, quindi, se e come l'attività biologica della biomassa ne venisse alterata.

Le misure del contenuto di carboidrati e proteine nei campioni prelevati durante l'esecuzione delle prove respirometriche, con e senza l'aggiunta di cromo, per il fango dell'impianto MBR a membrane piane sono riportate nelle Tabelle A.XXIX e A.XXX in Allegato, mentre la Tabella XXIII contiene i valori delle concentrazioni medie dei carboidrati e delle proteine misurate durante le prove per la stima di Y_H sullo stesso fango.

Tabella XXIII. Concentrazioni in mg l^{-1} medie dei carboidrati e delle proteine misurate durante le prove per la stima di Y_H su fango MBR a membrane piane

Prelievo	Carboidrati	Proteine
1	2.962	75.630
2	2.870	75.413
3	3.607	75.739
4	2.487	65.522
5	2.408	65.196

In assenza del metallo pesante, e quindi in presenza solo di substrato carbonioso degradabile, si nota, dalla Tabella XXIII, che i valori di carboidrati e proteine al primo prelievo sono diversi da quelli rilevati nel reattore aerobico. Tale esito è probabilmente dovuto a due fattori: il primo, è che il fango è stato tenuto in aerazione per almeno 12 ore prima dell'inizio delle prove respirometriche, al fine di raggiungere la condizione endogena; il secondo, invece, è che 24 ore prima del prelievo 1 è sempre stata fatta, ad eccezione delle prove di $\mu_{H,\max}$, una somministrazione di substrato organico, come descritto al paragrafo 6.2.4.1. In particolar modo, le proteine hanno incrementato circa 8 volte la loro concentrazione, mentre i carboidrati si sono ridotti di circa il 33 %. Dall'esame della Tabella XXIII si rivela anche che l'immissione del substrato fa variare poco la concentrazione degli SMP, che si sono mantenuti sostanzialmente invariati fino al termine della prova, con soli piccoli e locali cambiamenti in corrispondenza delle iniezioni di substrato.

Nelle Tabelle XXIV e XXV sono sintetizzate, rispettivamente, le concentrazioni medie dei carboidrati e delle proteine misurate durante le prove di inibizione da cromo su fango MBR a membrane piane. Invece, i valori mediati tra Test 1 e Test 2 sono riportati nelle Figure 24 e 25, dove sono indicati anche gli andamenti delle concentrazioni di carboidrati e proteine rispetto al tempo; nelle stesse Figure è rappresentato anche la curva relativa alle medie dei valori misurati durante la stima di Y_H (la curva 0 mg/l).

Dall'analisi complessiva delle Tabelle XXIV e XXV e delle Figure 24 e 25, si evince che, almeno fino a concentrazioni di 200 mg l^{-1} , i valori dei carboidrati e delle proteine non sono significativamente alterati dall'introduzione di cromo, avvenuta, come detto, subito dopo il terzo prelievo, e quindi con la terza somministrazione, che coincide con la quarta ora dei grafici. Le variazioni presenti sono locali e sono avvenute in corrispondenza delle somministrazioni ed

indipendentemente al tipo: solo substrato organico (per determinare i valori di $OUR_{controllo}$ e $\Delta O_{2controllo}$); organico più cromo (per determinare i valori di $OUR_{test,i}$ e $\Delta O_{2test,i}$); solo cromo (per determinare i valori di $OUR_{chimico,i}$ e $\Delta O_{2chimico,i}$). Inoltre, le locali alterazioni non sono tra loro paragonabili, né in termini percentuali né nel trend; l'unica osservazione che può essere fatta è che i carboidrati sono risultati quelli maggiormente variabili durante la prova, a seguito delle somministrazioni. Come nel caso precedente, sono invece confrontabili, tra le varie prove, le concentrazioni degli SMP al primo prelievo e le variazioni che si possono riscontrare sono legate esclusivamente alla durata dell'aerazione a cui è stato sottoposto il fango prima dell'inizio delle prove. Infine, sia per i carboidrati che per le proteine i valori al termine di ciascuna prova sono risultati non significativamente differenti da quelli del primo prelievo.

Tabella XXIV. Concentrazioni in $mg l^{-1}$ medie dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da cromo su fango MBR a membrane piane

Test	Prelievo	Carboidrati prova a 10 $mg l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 50 $mg l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 200 $mg l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 500 $mg l^{-1}$ di cromo
1	1	2.448	1.644	1.638	0.373
	2	3.324	0.841	1.980	1.177
	3	3.996	1.269	1.980	1.262
	4	2.856	0.999	1.447	6.552
	5	3.798	0.570	1.954	0.788
2	1	2.250	1.499	0.972	0.682
	2	4.069	1.354	1.012	1.117
	3	3.252	1.684	1.796	0.432
	4	1.684	1.328	0.992	7.501
	5	2.580	2.771	1.987	1.763

Tabella XXV. Concentrazioni in $mg l^{-1}$ medie delle proteine misurate durante le prove di inibizione da cromo su fango MBR a membrane piane

Test	Prelievo	Proteine prova a 10 $mg l^{-1}$ di cromo	Proteine prova a 50 $mg l^{-1}$ di cromo	Proteine prova a 200 $mg l^{-1}$ di cromo	Proteine prova a 500 $mg l^{-1}$ di cromo
1	1	64.870	84.815	35.576	58.076
	2	67.641	77.315	37.533	64.163
	3	61.935	64.870	36.228	61.337
	4	67.043	66.228	37.533	74.054
	5	63.402	64.978	30.848	72.804
2	1	59.707	63.674	62.152	56.228
	2	69.380	68.620	65.630	56.391
	3	62.478	63.728	63.076	58.457
	4	74.326	70.141	60.304	91.500
	5	59.054	59.815	56.772	61.391

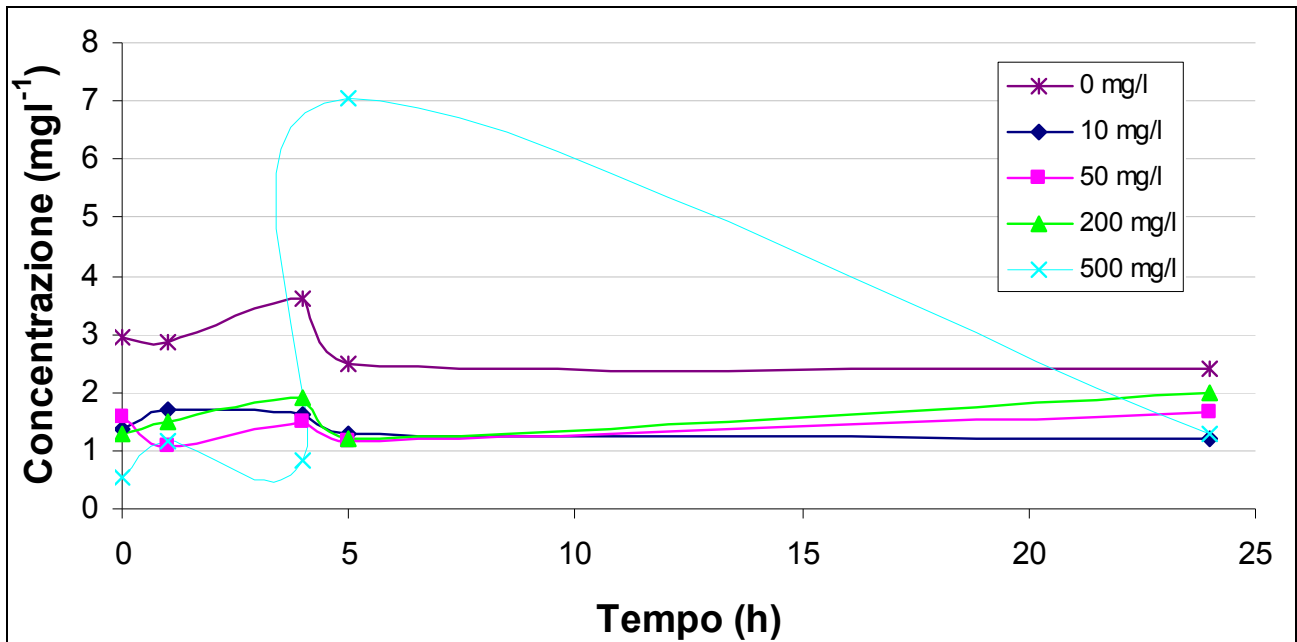


Figura 24. . Concentrazioni in mg^l⁻¹ dei carboidrati mediate tra Test 1 e Test 2

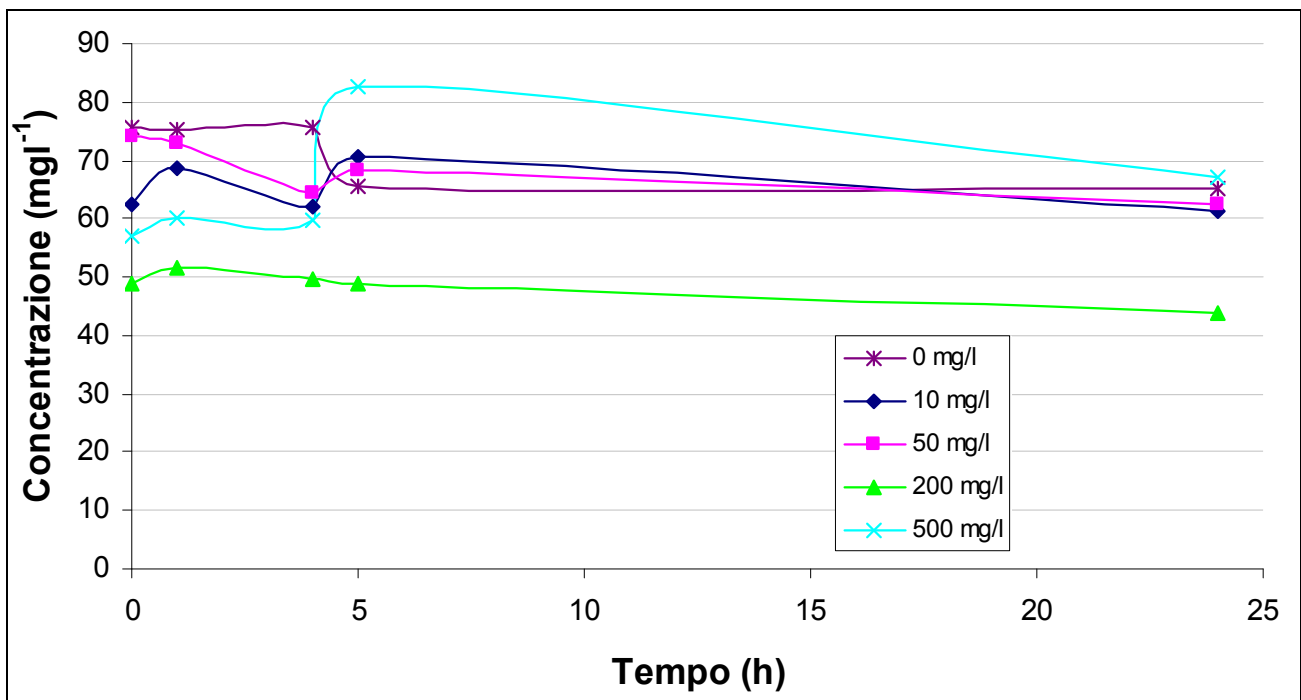


Figura 25. Concentrazioni in mg^l⁻¹ delle proteine mediate tra Test 1 e Test 2

Nelle prove condotte a 500 mg^l⁻¹, diversamente da tutte le altre, sia per i carboidrati che per le proteine le concentrazioni al quarto prelievo, cioè dopo 1 ora dalla somministrazione del cromo, hanno presentato un picco, che si è annullato, però, in prossimità della fine della prova, cioè dopo 19 ore dalla somministrazione dell'inibente, allorché le concentrazioni sono sostanzialmente tornate ai valori iniziali. In particolare, le alterazioni più consistenti dell'attività batterica si sono manifestate con i carboidrati, e principalmente per il Test 2 (cioè, per la determinazione dei valori di OUR e di ΔO₂ controllo e chimico). La spiegazione di tale andamento dipende, probabilmente, dal

fatto che ad alte concentrazioni, l'inibizione, dell'ordine del 95 %, è talmente elevato da dar luogo alla lisi cellulare di una parte dei batteri e, quindi, al rilascio degli SMP.

In sintesi, può ritenersi, dunque, che non ci siano variazioni significative della produzione di SMP, se non nel caso di elevatissime concentrazioni di cromo. Comunque, non è verosimile che in un impianto di trattamento biologico delle acque si raggiungano concentrazioni così elevate di inibente, poiché esse inducono, come verificato al paragrafo 7.2.4.1, un'inibizione sull'attività biologica di circa il 95 %.

Inoltre, va evidenziato che, in generale, la presenza di questo metallo induce nei microrganismi una maggiore produzione di carboidrati più che di proteine; quindi, ancora una volta, conferma come i carboidrati siano quelli che maggiormente variano a seguito dell'attività biologica dei batteri, per cui, come detto nei paragrafi precedenti, è su di essi che bisogna focalizzare l'attenzione, soprattutto in relazione alle problematiche connesse con lo sporcamento delle membrane.

Nel caso delle prove respirometriche condotte su fango MBR a membrane tubolari esterne, le misure dei carboidrati e delle proteine relative ai campioni prelevati, con e senza l'aggiunta di nichel sono riportate nelle Tabelle da A.XXXI ad A.XXXIV in Allegato, mentre nella Tabella XXVI sono indicate le loro concentrazioni medie riferite alle prove condotte per la stima di Y_H e $\mu_{H,max}$.

Tabella XXVI. Concentrazioni in $mg\ l^{-1}$ medie dei carboidrati e delle proteine misurate durante le prove per la stima di Y_H e $\mu_{H,max}$ su fango MBR a membrane tubolari esterne

Prova	Y_H		$\mu_{H,max}$	
	Carboidrati	Proteine	Carboidrati	Proteine
1	14.154	40.855	6.748	10.761
2	14.404	42.914	7.310	48.42
3	16.456	50.689	7.894	48.588
4	13.498	38.585	8.383	49.513
5	15.654	40.308		

I commenti a tali risultati non differiscono da quelli già fatti per il fango MBR a membrane piane, relativamente alle prove condotte in assenza di inibente. Quindi, rispetto ai valori rilevati nel reattore aerobico, le proteine hanno incrementato, ma solo di circa 3 volte, la loro concentrazione, mentre i carboidrati si sono ridotti in misura superiore e cioè di circa il 60 %. Va invece evidenziato il valore iniziale delle proteine per le prove relative alla stima di $\mu_{H,max}$. Infatti, il valore è basso in confronto alle prove di Y_H , ma simile a quello del reattore aerobico; ciò probabilmente è dovuto alla circostanza che per la stima di $\mu_{H,max}$ è differente la preparazione del fango, in quanto c'è stato solo aerazione per 12 ore, senza alcuna somministrazione di substrato organico. Al secondo prelievo, però, la concentrazione è risalita ai valori già citati, a causa dell'immissione del substrato

organico per la stima di $\mu_{H,max}$. Lo stesso comportamento, invece, non è stato riscontrato per i carboidrati.

Per le prove di Y_H , invece, come per il caso del fango MBR a membrane piane, l'immissione di substrato, ha fatto variare poco la concentrazione degli SMP, che sostanzialmente si sono mantenuti invariati fino alla conclusione della prova, con solo piccoli e locali cambiamenti in corrispondenza della iniezione.

Nelle Tabelle XXVII e XXVIII sono riportate le concentrazioni medie, rispettivamente dei carboidrati e delle proteine, misurate durante le prove di inibizione da nichel su fango MBR a membrane tubolari esterne. Invece nelle Figure 26 e 27, oltre ad essere riportati, in formato grafico, i dati di tali Tabelle è anche rappresentata la curva relativa alle medie dei valori misurati durante la stima di Y_H (la curva 0 mg/l).

Come per il caso del cromo, anche per il nichel i valori della concentrazione di carboidrati è mutata in maniera poco significativa per effetto dell'introduzione di cromo; generalmente, i valori sono diminuiti per poi tornare, a fine prova, sui livelli iniziali. Per le proteine, il comportamento è più complesso, risultando coincidente a quello osservato per il cromo fino a concentrazioni di 55 mg/l di nichel. In presenza di più elevati valori di nichel, invece, è stata osservata una rilevante variazione delle proteine, incrementatasi costantemente all'aumentare della concentrazione di nichel, che ha raggiunto, come detto, il valore di 1786 mg/l; inoltre, per gli ultimi tre valori di nichel testati, le concentrazioni di proteine a fine prova sono risultate significativamente diverse da quelle iniziali. Infine, si evidenzia che per valori di nichel immessi pari a 22 mg/l e 1786 mg/l, la concentrazione iniziale di proteine è stata paragonabile a quella delle prove per la stima Y_H (curva 0 mg/l), mentre per le altre è stata circa 4 volte più grande; ciò, come ricordato in precedenza, può essere legato alla durata dell'aerazione a cui è stato sottoposto il fango precedentemente all'inizio delle prove.

Tabella XXVII. Concentrazioni in mg/l medie dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da nichel su fango MBR a membrane tubolari esterne

Prelievo	Carboidrati prova a 22 mg l ⁻¹ di nichel	Carboidrati prova a 55 mg l ⁻¹ di nichel	Carboidrati prova a 224 mg l ⁻¹ di nichel	Carboidrati prova a 669 mg l ⁻¹ di nichel	Carboidrati prova a 1786mg l ⁻¹ di nichel
1	15.211	19.420	19.362	19.767	19.263
2	15.743	24.775	18.566	18.145	15.983
3	15.923	19.180	20.694	18.956	16.331
4	15.971	19.977	18.710	17.352	14.265
5	17.220	19.810	19.347	17.076	16.800

Tabella XXVIII. Concentrazioni in mg l^{-1} medie delle proteine misurate durante le prove di inibizione da nichel su fango MBR a membrane tubolati esterne

Prelievo	Proteine prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	22.798	204.816	203.456	205.737	32.711
2	21.263	205.211	202.140	202.754	33.149
3	22.053	206.044	202.272	202.404	28.193
4	23.588	212.009	255.298	178.934	234.596
5	25.605	213.939	253.895	177.803	231.789

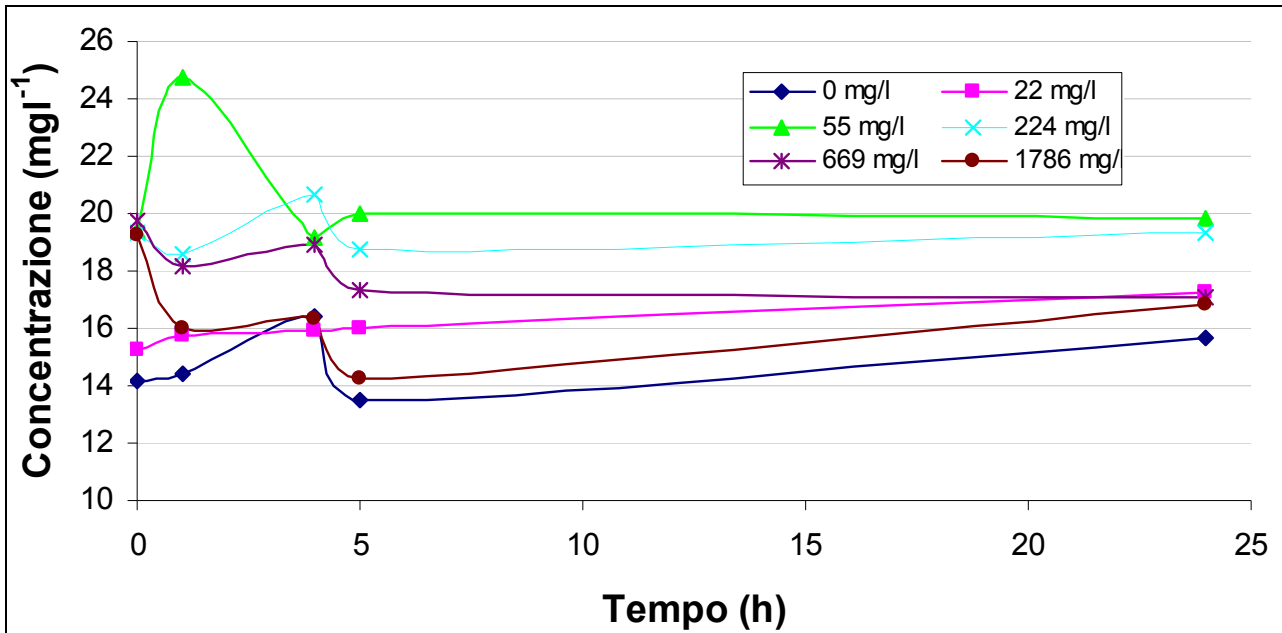


Figura 26. Concentrazioni in mg l^{-1} medie dei carboidrati misurati durante le prove per stimare Y_H e l'inibizione

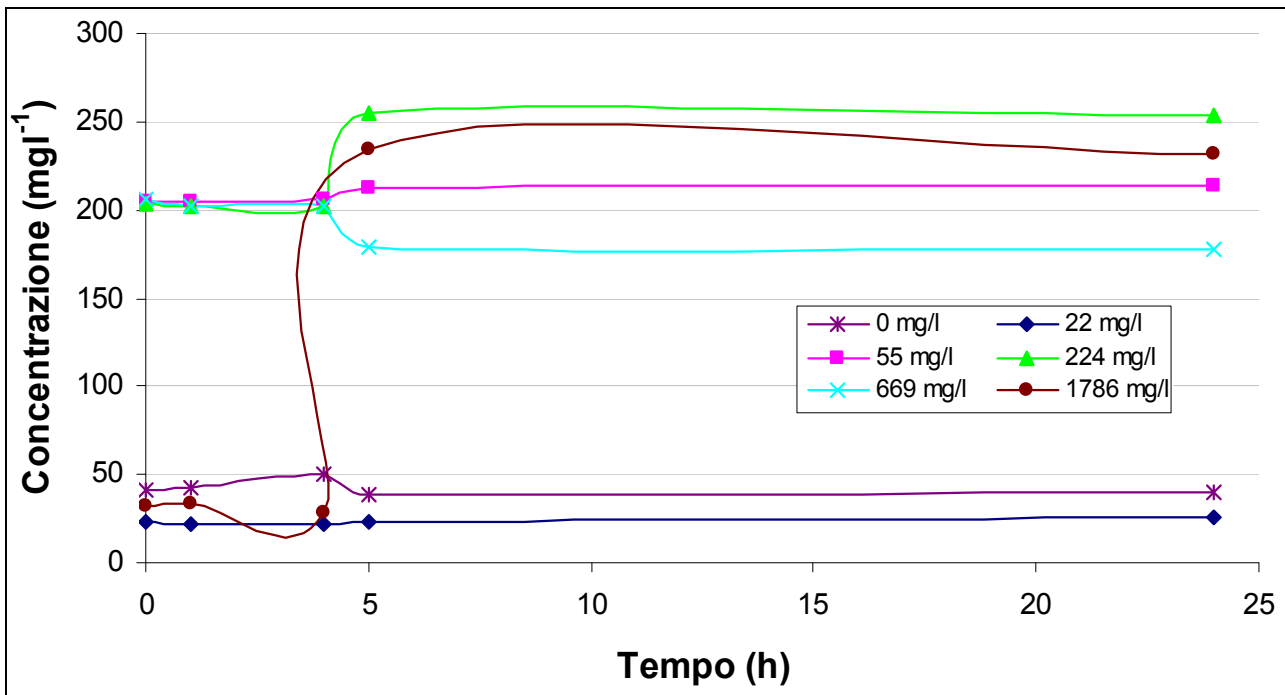


Figura 27. Concentrazioni in mg l^{-1} medie delle proteine misurate durante le prove per stimare Y_H e l'inibizione

In sintesi, può dirsi, con riferimento al caso del nichel e a differenza di quanto osservato per il cromo, che ciò che varia significativamente negli SMP sono le concentrazioni di proteine e non quelle dei carboidrati; inoltre, tale circostanza si verifica a partire da concentrazioni di nichel di 224 mg l^{-1} , alla quale corrisponde una inibizione media del 40 % circa sul consumo totale d'ossigeno. Quindi, considerando che le proteine, rispetto ai carboidrati, sono meno attive nei processi di sporcamento delle membrane e che difficilmente si potrà trattare biologicamente un refluo contenente concentrazioni così elevate di nichel, non dovrebbero determinarsi problemi aggiuntivi di fouling nel caso di trattamento a fanghi attivi di refluo industriale contenente nichel a basse concentrazioni (inferiori a 22 mg l^{-1}).

Infine, i valori delle misure di carboidrati e proteine effettuate durante le prove d'inibizione da nichel con un rapporto F/M pari a circa 6 sono riportate, rispettivamente, nelle Tabelle XXIX e XXX e nelle Figure 28 e 29.

In particolare, quelle relative ai carboidrati (Tabella XXIX e Figura 28), sono in linea con quanto già illustrato precedentemente per le altre prove e quindi non ci si sofferma ulteriormente. Invece, meritano un commento i valori riscontrati per le proteine, riportati in Tabella XXX e Figura 29; infatti, nonostante essi diano luogo ad andamenti simili a quelli riportati in Figura 27, dimostrano inequivocabilmente che a seguito dell'immissione di nichel si è avuto un incremento immediato della concentrazione delle proteine, rimasto stabile fino al termine delle prove (si ricorda a riguardo che l'immissione di nichel è avvenuta subito dopo il primo prelievo). La spiegazione all'incremento così repentino delle proteine è dovuta, probabilmente, all'effetto combinato delle elevate concentrazioni di substrato di nichel sull'attività batterica dei microrganismi. Infatti, si ricorda quanto detto a commento della Tabella XVII, e cioè che all'aumentare della concentrazione del substrato aumenta il grado d'inibizione, in quanto, probabilmente, l'inibente riesce ad entrare insieme al substrato all'interno del microrganismo e quindi a produrre maggiori danni all'attività biologica.

Tabella XXIX. Concentrazioni in mg l^{-1} medie dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da nichel a concentrazione di substrato elevate

<i>Prelievo</i>	<i>Carboidrati prova a 22 mg l^{-1} di nichel</i>	<i>Carboidrati prova a 55 mg l^{-1} di nichel</i>	<i>Carboidrati prova a 224 mg l^{-1} di nichel</i>	<i>Carboidrati prova a 669 mg l^{-1} di Nichel</i>	<i>Carboidrati prova a 1786 mg l^{-1} di nichel</i>
1	10.012	11.502	10.000	7.224	8.703
2	10.156	10.649	10.697	6.504	6.264
3	9.868	9.784	9.435	5.471	6.024
4	10.066	11.021	14.097	7.525	6.348

Tabella XXX. Concentrazioni in mg l^{-1} medie delle proteine misurate durante le prove di inibizione da nichel a concentrazione di substrato elevate

Prelievo	Proteine prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	6.222	177.184	177.272	8.996	10.551
2	22.096	215.079	261.175	172.404	236.482
3	24.904	214.947	261.263	182.930	235.298
4	29.442	216.395	255.956	178.851	241.789

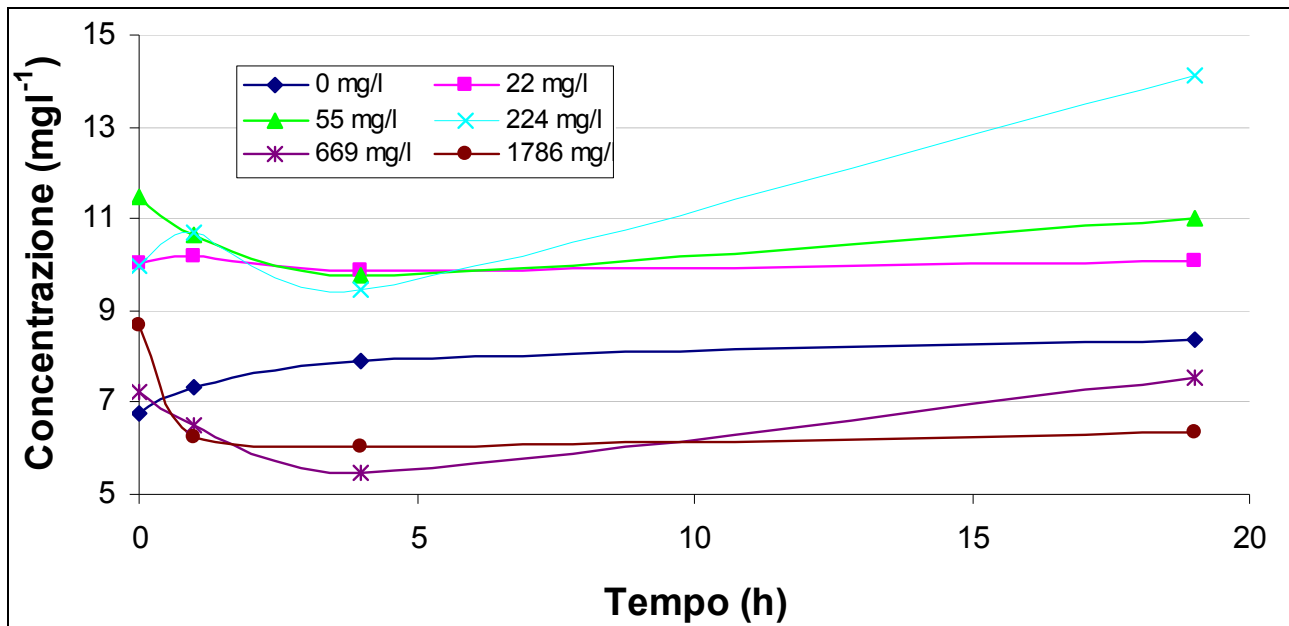


Figura 28. Concentrazioni in mg l^{-1} medie dei carboidrati misurati durante le prove per stimare $\mu_{H,\max}$ e l'inibizione a concentrazione di substrato elevate

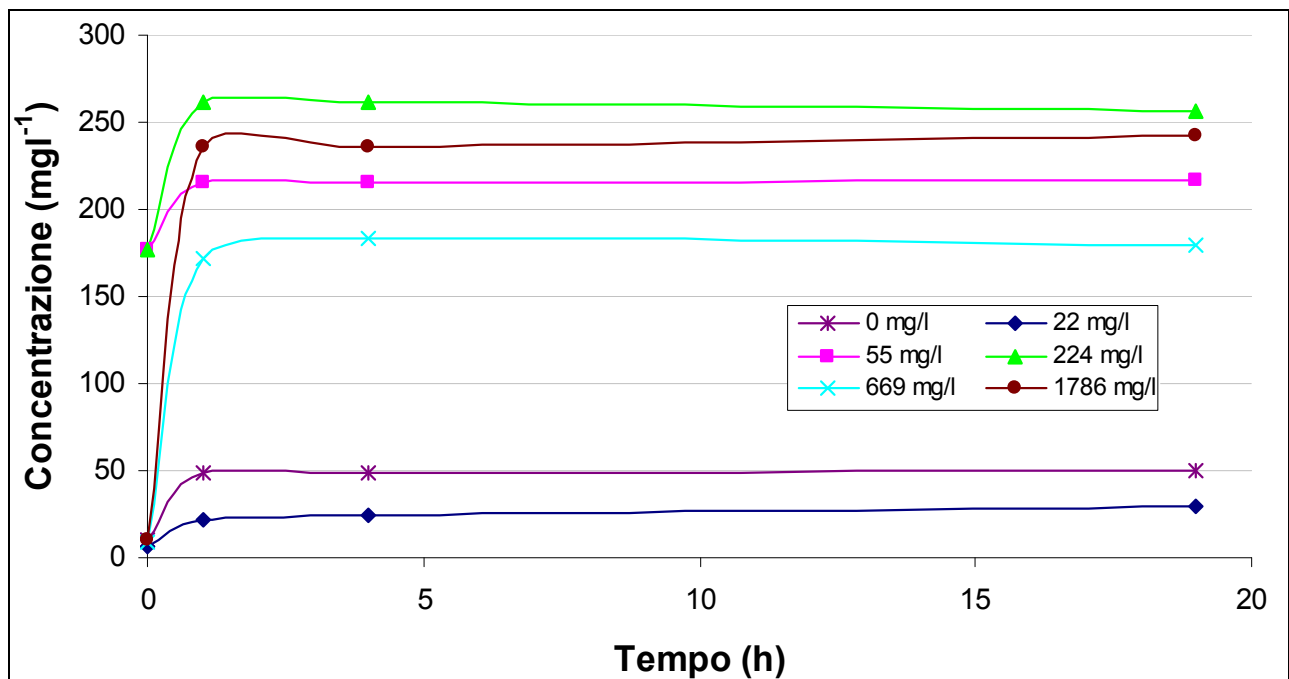


Figura 29. Concentrazioni in mg l^{-1} medie delle proteine misurate durante le prove per stimare $\mu_{H,\max}$ e l'inibizione a concentrazione di substrato elevate

7.3. MODELLAZIONE

Per verificare l'attendibilità del modello innovativo proposto al paragrafo 3.2.4, ne è stata effettuata la calibrazione utilizzando i valori medi delle misure eseguite giornalmente, nell'arco di tre mesi, sulla corrente idrica dell'impianto pilota in dotazione al gruppo di ricerca del LISeA. In particolar modo, sono stati considerati i parametri misurati durante il secondo periodo, dal 04/03 al 19/05, che come detto al paragrafo 7.1.1, è stato caratterizzato da condizioni di stabilità ed è temporalmente collocato immediatamente prima dell'iniezione del cromo. Alcuni dei valori medi che hanno caratterizzato l'impianto nel secondo periodo sono riportati in Tabella XXXI.

Il coefficiente di conversione della biomassa in COD è stato assunto pari a $1.42 \text{ mg}_{\text{COD}}\text{mg}_{\text{SSV}}^{-1}$, mentre quelli per i carboidrati e le proteine sono stati posti pari, rispettivamente, a $1.5 \text{ g}_{\text{COD}}\text{g}_{\text{Carboidrati}}^{-1}$ e $1.07 \text{ g}_{\text{COD}}\text{g}_{\text{Proteine}}^{-1}$.

Le differenze tra il COD e gli SMP riportati in Tabella XXXI e quelli nell'effluente, riportati al paragrafo 7.1.1, sono dovuti alla presenza della membrana, che grazie alla sua capacità filtrante, effettua un'azione depurativa di natura fisica, trattenendo le sostanze con dimensione inferiore a $0.45 \mu\text{m}$, che viene computato come materiale solubile ai sensi della classificazione adottata dagli ASM, ma che invece è trattenuto dalla membrana (senza portare in conto che la porosità delle membrane può essere ridotta a causa della presenza dello strato poroso di sporcamento). Quindi, è evidente che parte degli SMP (circa il 35 %, dal momento che nell'effluente la concentrazione di SMP è pari a $10.54 \text{ mg}_{\text{COD}}\text{l}^{-3}$) si accumulano nel reattore, partecipando alla formazione del fouling, come è stato già verificato al paragrafo 7.1.1. Solo per il substrato azotato non c'è differenza, poiché, lo si considera tutto completamente solubile e si ipotizza che la membrana non sia selettiva su alcuno dei relativi composti.

Nel modello proposto la funzione selettiva della membrana è stata schematizzata attraverso la matrice F di filtrazione, illustrata al paragrafo 6.3 e riportata di seguito:

$$F = \begin{pmatrix} f_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & f_{s_i} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & f_s \end{pmatrix}$$

nella quale:

f_s è il coefficiente di permeabilità per le sostanze solubili, ipotizzato uguale a 1;

f_{s_i} è il coefficiente di permeabilità per la sostanza solubile inerte, posto uguale a 0.87, come evidenziato dalla sperimentazione;

f_x è il coefficiente di permeabilità per la sostanza sospesa, posto uguale a 0;

f_m è il coefficiente di permeabilità per gli SMP, posto uguale a 0.65, come evidenziato dalla sperimentazione e prossimo al valore di letteratura pari a 0.7 (Lu et al., 2001).

Tabella XXXI. Medie dei parametri monitorati nel secondo periodo nel reattore di nitrificazione

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ	Componente modello
SMP	16.46	gCODm ⁻³	SSMP
COD solubile	113	gCODm ⁻³	S _s +SSMP+S _I
N-NO ₃	24.23	gN-NO ₃ m ⁻³	S _{NO}
N-NH ₄	0.62	gN-NH ₄ m ⁻³	S _{NH}
SSV	10550.6	gCODm ⁻³	XTOT

I valori utilizzati come influente all'impianto sono quelli riportati al paragrafo 6.1.5, apportandovi alcuni frazionamenti (Tabella XXXII), in funzione delle caratteristiche assegnate al modello proposto.

Tabella XXXII. Caratteristiche dell'influente

PARAMETRO	VALORE	UNITÀ	Componente modello
COD organico sospeso	241.36	gCODm ⁻³	X _S
COD organico disciolto	100.57	gCODm ⁻³	S _S
COD inerte sospeso	10	gCODm ⁻³	X _I
COD inerte disciolto	4	gCODm ⁻³	S _I
COD solubile	164.38	gCODm ⁻³	S _S +S _{SMP} +S _I
N-NO ₃ (azoto nitroso)	8.23	gN-NO ₃ m ⁻³	S _{NO}
N-NH ₄ (azoto ammoniacale)	57.12	gN-NH ₄ m ⁻³	S _{NH}
SMP	63.81	gCODm ⁻³	S _{SMP}

Per i valori del COD inerte sospeso e disciolto è stato fatto riferimento alle indicazioni bibliografiche (Insel et al., 2006; Jiang, 2007), relative a sperimentazioni condotte con il medesimo influente sintetico adottato nel caso in esame. Nello specifico, si è supposto che il valore di S_I, sia dato dal quantitativo di sostanze umiche presenti nell'acqua di rete.

La calibrazione è stata fatta per iterazioni successive, partendo dai processi di ossidazione della sostanza organica, per poi passare a quelli di nitrificazione e denitrificazione, trasferendo i parametri calibrati da un'iterazione all'altra. Quali valori del coefficiente di crescita cellulare, della velocità di decadimento cellulare e della massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi sono stati utilizzati quelli stimati con le prove respirometriche previa conversione della

velocità di decadimento cellulare al valore utilizzabile nell'approccio "morte-rigenerazione" come illustrato al paragrafo 2.1.

Durante le simulazioni, poiché veniva sovrastimata la rimozione del COD solubile all'interno del reattore aerobico, si è deciso di intervenire in due modi: aumentando la frazione inerte della biomassa che produce sostanza solubile (f_B) da 0.005 a 0.13; riducendo la frazione inerte della biomassa che produce sostanza sospesa (f_P) da 0.08 a 0.01. Questo perché la riduzione del COD dal reattore all'effluente è stata di circa il 13 %, mentre il BOD nell'effluente è risultato, invece, mediamente di circa 12 mg l^{-1} ; ciò ha implicato la prevalenza del contenuto di sostanza solubile inerte (S_I) rispetto a quello organico, per cui è stato possibile attribuire il 13 % di differenza tra reattore aerobico e effluente, in termini di COD, alla sostanza sospesa inerte (X_I) trattenuta dalla membrana.

Inoltre, è stato verificato che il contenuto di sostanza organica nell'effluente era, per circa l'85 %, costituita da SMP, essendo la loro concentrazione media pari a $10.54 \text{ mg COD l}^{-3}$ come precedentemente ricordato.

Probabilmente, la sostanza solubile inerte è prevalentemente costituita da sostanze umiche, poiché il loro MW ricade nell'intervallo 100 – 1000 Da (Croue et al., 2000), per cui possono facilmente passare attraverso le membrane di micro e ultra-filtrazione, come quelle piane dell'impianto del LISeA. Non essendo ben nota la relazione tra sostanze umiche e SRT, non può ritenersi che all'aumentare dell'SRT si abbia un loro incremento (Al-Halbouni et al., 2008; Jiang, 2007); se così non fosse, quindi, l'elevato valore di sostanze solubili inerti sarebbe da imputare ad altre sostanze di non facile determinazione o all'ipotesi che ne entrino in quantità superiori rispetto a quelle fissate nell'influenza.

I valori dei coefficiente di formazione di UAP ad opera della biomassa eterotrofa ($\gamma_{UAP,H}$) e di quella autotrofa ($\gamma_{UAP,A}$) sono stati cambiati, fissandoli pari, rispettivamente, a 0.8 e a 1.25, in modo da regolare la produzione degli SMP all'interno del reattore aerobico. Ciò era atteso soprattutto per $\gamma_{UAP,H}$, poiché da analisi di sensitività condotte sul modello, nonché da quanto riportato in letteratura (Lu et al., 2001), è un parametro molto sensibile. Per limitarne il consumo degli SMP, sono stati aumentati i valori delle costanti di semisaturazione sia del substrato solubile biodegradabile (K_S) che dell'ossigeno disciolto relativo alla biomassa eterotrofa ($K_{O,H}$). Probabilmente ciò si sarebbe potuto evitare se non si fosse deciso di lasciare la velocità di crescita della biomassa eterotrofa (μ_H) invariata e pari al valore stimato attraverso le prove respirometriche; sarebbe stato più opportuno, quindi, diminuire μ_H anche in considerazione del fatto che, come detto al paragrafo 7.2.3, il valore assegnatogli è sovrastimato. In ogni caso, un valore di $K_{O,H}$ più alto di quelli usuali per fanghi MBR è plausibile, in considerazione della maggiore difficoltà di ossigenazioni dei microrganismi ad

elevate concentrazioni, sebbene non appropriato in relazione alla piccola dimensione dei fiocchi dei fanghi MBR, di cui si parlerà nel successivo paragrafo 7.5. Infine, è opportuno evidenziare che cambiando questi due parametri non è stata alterata in maniera significativa la rimozione della frazione Ss.

Il contenuto di azoto nel substrato da origine microbica ($i_{N,SMP}$) è stato diminuito, invece, per impedire un accumulo di azoto ammoniacale nel reattore e quindi una sottostima della capacità nitrificante della biomassa.

Infine, è opportuno sottolineare che non è stato modificato alcuno dei valori dei parametri relativi al processo di denitrificazione

Tutti i valori dei coefficienti stechiometrici e delle costanti cinetiche calibrati, nonché assunti direttamente dalle indicazioni di bibliografia, sono riportati nella Tabella XXXIII, mentre nella Tabella XXXIV i risultati del modello sono confrontati con quelli sperimentali, misurati sull'impianto pilota. Dall'esame di quest'ultima Tabella si evince, in particolare, che il modello è ben calibrato ed in grado di predire con ottima approssimazione sia la qualità dell'effluente, sia, soprattutto, gli SMP, come detto causa, non di rado, del fouling. Passo successivo alla calibrazione del modello, dovrà essere sicuramente la sua validazione, ma anche, e soprattutto, l'accoppiamento con un modello di filtrazione. Questo dovrà tener conto dello sporcamento progressivo della membrana e quindi delle variazioni del TMP nel tempo, così da poter capire come le variazioni delle condizioni al contorno, influenzando l'attività biologica, possano condizionare il fenomeno del fouling.

Tabella XXXIII. Parametri del modello con relativi valori calibrati e presenti in letteratura

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI	SIMBOLO	VALORE calibrato	VALORE suggerito
<i>frazione inerte della biomassa che produce sostanza solubile</i>	f_B	0.12	0.005
<i>frazione inerte della biomassa che produce sostanza sospesa</i>	f_P	0.01	0.08
<i>Coefficiente di rendimento per la biomassa eterotrofa in fase aerobica</i>	$Y_{H,O}$	0.527	0.67
<i>Coefficiente di rendimento per la biomassa eterotrofa in fase anossica</i>	$Y_{H,NO}$	0.52	0.58
<i>Coefficiente di rendimento per la biomassa autotrofa</i>	Y_A	0.26	0.24
<i>Coefficiente di rendimento dello stoccaggio aerobico</i>	Y_{STO}	0.95	0.91
<i>Coefficiente di rendimento dello stoccaggio anossico</i>	$Y_{STO,NO}$	0.85	0.85
<i>Coefficiente di formazione di UAP ad opera della biomassa eterotrofa</i>	$\gamma_{UAP,H}$	0.8	0.38
<i>Coefficiente di formazione di UAP ad opera della biomassa autotrofa</i>	$\gamma_{UAP,A}$	1.25	1.56
<i>Contenuto di azoto nel substrato solubile</i>	$i_{N,SS}$	0.03	0.03
<i>Contenuto di azoto nel substrato da origine microbica</i>	$i_{N,SMP}$	0.017	0.06
<i>Contenuto di azoto nella biomassa</i>	$i_{N,BM}$	0.0875	0.0875
COSTANTI CINETICHE			
<i>Fattore di correzione relativo ai processi ad opera della biomassa eterotrofa</i>	η_{NOX}	0.9	0.9
<i>Velocità di stoccaggio</i>	k_{STO}	4.2	5
<i>Velocità di idrolisi</i>	k_h	3	3
<i>Costante di semisaturazione per il processo di idrolisi</i>	K_X	0.9	1
<i>Fattore di correzione relativo al processo anossico di idrolisi</i>	η_h	0.4	0.4

Costante di semisaturazione per la sostanza stoccata	K_{STO}	1	1
Costante di semisaturazione per l'ossigeno disciolto relativo alla biomassa eterotrofa	$K_{O,H}$	0.4	0.2
Costante di semisaturazione per l'ossigeno disciolto relativo alla biomassa autotrofa	$K_{O,A}$	0.5	0.5
Costante di semisaturazione per i nitrati	K_{NOX}	0.6	0.5
Velocità di crescita della biomassa eterotrofa	μ_H	5.91	6
Velocità di crescita della biomassa autotrofa	μ_A	0.6	0.8
Costante di semisaturazione per il substrato solubile biodegradabile	K_S	52	20
Costante di semisaturazione per i prodotti microbici	K_{SMP}	38	30
Costante di semisaturazione per l' NH_4	K_{NH}	0.95	1
Tasso di decadimento della biomassa eterotrofa con formazione di sostanze sospese	b_H	0.15	0.22
Tasso di decadimento della biomassa eterotrofa con formazione di sostanze solubili	$b_{BAP,H}$	0.28	0.4
Tasso di decadimento della biomassa autotrofa con formazione di sostanze sospese	b_A	0.05	0.05
Tasso di decadimento della biomassa autotrofa con formazione di sostanze solubili	$b_{BAP,A}$	0.1	0.1
Perdita di X_{STO} per decadimento della biomassa	b_{STO}	0.13	0.2

Tabella XXXIV. Confronto tra i risultati del modello e quelli sperimentali

PARAMETRO	VALORE media	VALORE modello	UNITÀ	Componente modello
SMP	16.46	16.55	gCODm-3	SSMP
COD solubile	113	118.98	gCODm-3	$S_S + SSMP + SI$
N-NO3	24.23	24.20	gN-NO3m-3	SNO
N-NH4	0.62	0.64	gN-NH4m-3	SNH
SSV	10550.6	10007	gCODm-3	XTOT

Infine, va detto che nell'utilizzo di modelli come quello proposto è necessario fare riferimento a valori delle concentrazioni nei reattori e non nell'effluente, come invece, erroneamente viene fatto, a maggior ragione se si usano membrane di ultra filtrazione, per le quali l'azione filtrante è relevantissima. Quanto detto è confermato anche dai valori del COD solubile riportati nella Tabella A.1 in Allegato, relativi alla campagna d'analisi per la validazione del modello ASM2d sull'impianto pilota in dotazione al gruppo BIOMATH, dai quali si rileva che a fronte di valori medi del COD solubile nell'impianto pari a 110 gm^{-3} , si osservano concentrazioni nell'effluente finale di circa 15 gm^{-3} .

È evidente quindi che all'interno dei reattori si accumula del COD solubile, sebbene i dati rilevati non sono sufficienti a definire di che tipo di sostanze si tratti: probabilmente, esse appartengono alle frazioni S_{SMP} o S_I , con dimensioni variabili in funzione della porosità della membrana; inoltre, essendo refrattarie all'attività biologica, esse potrebbero col tempo accumularsi e determinare problemi all'attività della biomassa, nonché favorire fenomeni di fouling. Sarebbe quindi consigliabile non utilizzare filtri di porosità $0.45 \mu\text{m}$ per classificare il COD sospeso da quello solubile, come è normalmente suggerito dai modelli ASM, ma utilizzare la porosità dell'impianto su cui si sta calibrando il modello.

7.4. DISIDRATABILITÀ

La valutazione delle caratteristiche di disidratabilità di un fango è utile al fine della individuazione della più appropriata tecnologia di trattamento, soprattutto in relazione alla impossibilità di prevedere a priori le performance di un sistema di disidratazione, per effetto della sensibile variabilità della composizione del fango.

Quanto appena detto è a maggior ragione valido per i fanghi prodotti in impianti MBR, per i quali, come più volte spiegato, non sono disponibili dati sperimentali affidabili. Nel corso del lavoro condotto durante il Dottorato, sono state eseguite numerose prove sperimentali, finalizzate alla determinazione della resistenza specifica alla filtrazione (SRF) e del tempo di filtrazione (TTF), conformemente alle metodiche IRSA-CNR (1984). In particolare per le prove è stato utilizzato sia il fango prodotto dall'impianto pilota MBR in dotazione al LISeA che quello prelevato dall'impianto di depurazione Area Nolana nel seguito denominato fango CAS.

Le prove sono state condotte su: fango MBR in condizioni tal quali; fango CAS in condizioni tal quali, al fine di eseguire un confronto tra i due fanghi; fango MBR diluito alle concentrazioni del fango CAS; fango MBR ispessito per 24 ore, allo scopo di valutare l'influenza dei SST sulla disidratabilità; fango MBR condizionato con diversi reagenti ed a diverse concentrazioni. Le stesse prove e con le medesime finalità sono state condotte, inoltre, sul fango MBR contenente cromo.

Quale reagente è stato utilizzato cloruro ferrico e/o polielettrolita. In particolare, un primo set è stato eseguito con solo cloruro ferrico, aggiunto fino ad ottenere concentrazioni del 5%, 15% e 30% in peso rispetto al valore dei SST, nonché per il fango contenente cromo, anche del 3% e del 7% .

Un secondo set di prove è stato condotto con solo polielettrolita con concentrazioni di 0.2%, 0.5% e 1% in peso rispetto al valore dei SST, individuate sulla base delle indicazioni fornite dal gestore dell'impianto di depurazione Area Nolana, nel quale si adatta una concentrazione media di polielettrolita pari allo 0.6%.

Le prove condotte utilizzando entrambi i reagenti sono state svolte combinando le concentrazioni precedentemente riportate.

Come detto, per tutte le prove eseguite sono stati determinati l'SRF e il TTF, al fine di stimarne la diminuzione percentuale e poter, così, effettuare un confronto efficace.

Complessivamente, sono state eseguite circa 450 determinazioni (ciascuna della durata di circa un'ora), in quanto ogni prova è stata ripetuta almeno 10 volte, allo scopo di verificarne l'attendibilità. Per l'MBR le prove sono state condotte durante le fasi di stabilità dell'impianto, vale a dire durante il periodo 2) nel caso di assenza di cromo e durante il periodo 4) relativamente al

fango con cromo. Tutti i dati sperimentali sono riassunti nelle Tabelle da A.XXXV a A.XXXXIII in Allegato.

Le caratteristiche del fango prodotto dall'impianto MBR sono riportate, attraverso valori medi, nella Tabella XXXV, dalla quale si evince, come già detto al paragrafo 7.1.1, che la concentrazione dei SST nei due periodi di prova è stata differente, per effetto della formazione di precipitati insolubili, accumulatisi all'interno del reattore, favorita dalla presenza della membrana e dall'elevata età del fango (55.5 d). La concentrazione dei SSV, invece, non è variata, a conferma del fatto che non vi è stata inibizione da parte del cromo.

Tabella XXXV. Caratterizzazione del fango nei periodi di campionamento per i test di disidratabilità

Periodo	SST		SSV		SSV/SST	
	Kgm ⁻³	Dev. St	Kgm ⁻³	Dev. St	%	Dev. St
2) dal 04/03 al 19/05	9.82	1.19	7.43	1.06	75.92	7.24
4) dal 21/06 al 20/09	11.77	1.69	7.73	1.32	63.74	14.13

Quanto appena detto consente di escludere che le differenze nei valori di SRF e TTF vadano attribuite all'effetto negativo del tenore di volatili sulla disidratabilità, che è ampiamente dimostrato in letteratura (Al-Halbouni et al., 2008; Neyens et al., 2004; Yin et al., 2004). Infatti, tali autori ritengono che quanto maggiore è il contenuto di sostanza organica, tanto più è bassa la densità delle particelle di fango e tanto superiore è la quantità di acqua legata attraverso forze capillari e di adsorbimento, peggiorando, quindi, la disidratabilità del fango.

I dati sperimentali rilevati per i fanghi tal quali CAS, MBR nonché per il fango MBR con cromo sono riportati nelle Tabelle XXXVI e XXXVII.

Tabella XXXVI. Caratterizzazione del fango utilizzato per eseguire i test di disidratabilità

Fango tal quale	SST		SSV		SSV/SST	
	Kgm ⁻³	Dev. St	Kgm ⁻³	Dev. St	%	Dev. St
CAS	5.02		3.50		69.70	
MBR	9.74	0.73	7.26	0.59	74.59	3.80
MBR con cromo	11.97	1.75	7.69	1.09	64.35	1.80

Tabella XXXVII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango tal quale

Fango tal quale	SRF		Variazione SRF	T _{f, 50%}		Variazione T _{f, 50%}
	mKg ⁻¹	Dev. St	%	s	Dev. St	%
CAS	4.24E+12	1.01E+12		76	13	
MBR	5.67E+11	2.42E+11	-87	22	4.3	-71
MBR con cromo	2,58E+11	1.45E+10	-94	17	3.3	-78

Dall'esame della Tabella XXXVI si evince che i valori di SST e SSV per i fanghi MBR ed MBR con cromo sono ovviamente confrontabili con quelli di Tabella XXXV mentre per il fango CAS sono stati misurati valori tipici di impianti a fanghi attivi convenzionale.

Dalla Tabella XXXVII è evidente, invece, che il fango MBR in condizioni tal quali presenta un valore di SRF accettabile per la diretta applicazione della filtrazione meccanica, mentre per quello CAS, avendo riscontrato un SRF dell'ordine di 10^{12} mkg⁻¹, è opportuno, per ottenere una disidratazione efficace, provvedere ad un pretrattamento. Il fango MBR contenente cromo, risulta il più facilmente disidratabile, essendo caratterizzato da un valore dell'SRF del 94% e del 55% rispetto a quelli CAS e dell'MBR privo del metallo pesante.

I valori del TTF, come d'altra parte era logico attendersi, forniscono indicazioni concordanti con quelli dell'SRF, mostrando, ancora una volta, come per i fanghi MBR sia possibile separare più facilmente l'acqua dalla frazione secca.

I risultati ottenuti sono dovuti, probabilmente, a due motivi. Il primo, è costituito dal differente SRT che presentano i due fanghi, con quello MBR superiore a 25 giorni, e quindi, contrariamente a quello CAS, sostanzialmente stabile; il secondo, è da attribuire alle loro differenze microbiologiche e strutturali già evidenziate nel paragrafo 7.1.1 con riferimento alle prove respirometriche e come rilevato anche dalle analisi microbiologiche descritte nel paragrafo 7.5. In definitiva, anche per effetti di una struttura più piccola e compatta dei fiocchi, i quantitativi di acqua libera e non legata, nonché intrappolata dai microrganismi, del fango MBR è risultata superiore a quella dei fanghi CAS con conseguente maggiore disidratabilità.

Nelle Tabelle XXXVIII e XXXIX sono riportati, rispettivamente per il fango MBR ed MBR con cromo i valori medi rilevati nel corso dei test di disidratabilità condotti su fango a seguito di operazioni di diluizione oppure ispessimento, nonché le variazioni percentuali dell'SRF e del TTF rispetto al fango MBR ed MBR contenente cromo tal quali.

Tabella XXXVIII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR ispessito e diluito

SST	SSV	SSV/SST		SRF		Variazione SRF	T _{f, 50%}		Variazione T _{f, 50%}
				Kgm ⁻³	Kgm ⁻³	%	s	Dev. St	%
9.74	7.26	74.59	Fango MBR tal quale	5.67E+11	2.42E+11		22	4.3	
15.35	12.14	79.09	ispessito	4.45E+11	8.26E+10	-21	28	3.1	27
5.03	3.89	77.34	diluito	8.72E+11	1.74E+11	54	15	2.8	-32

Tabella XXXIX. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR contenente cromo, ispessito e diluito

SST	SSV	SSV/SST		SRF		Variazione SRF	T _{f, 50%}		Variazione T _{f, 50%}
				Kgm ⁻³	Kgm ⁻³	%	s	Dev. St	%
11.97	7.69	64.35	Fango MBR con cromo tal quale	2.58E+11	1.45E+10		17	3.3	
20.97	13.51	64.43	ispessito	2.38E+11	3.33E+10	-8	25	3.6	47
5.20	3.37	64.81	diluito	5.17E+11	5.41E+10	100	11	2.8	-35

Dall'analisi delle Tabelle si desume, in primo luogo, che l'ispessimento è più efficace nel caso del fango MBR contenente cromo, per il quale è stato registrato un incremento di SST di circa il 75% rispetto al fango tal quale, a fronte dell'aumento del 58% nel caso di assenza del metallo pesante. L'ispessimento del fango comporta, come era attendibile, un maggior rendimento della disidratabilità del fango, con un decremento dell'SRF del 21% e dell'8%, rispettivamente per fango MBR e quello contenente cromo. La diluizione produce, al contrario, effetti dannosi, con peggioramenti marcati dell'SRF in entrambi i casi. Risultati esattamente invertiti sono stato ottenuti per il TTF, che è aumentato nel caso di ispessimento e diminuito, invece, a seguito della diluizione.

La maggiore efficacia della fase d'ispessimento nel caso di fango MBR contenente cromo è da attribuire, probabilmente, alla presenza dello stesso metallo pesante, che, appesantendo il fango, lo ha reso più facilmente ispessibile, sebbene, come si vedrà più avanti, in essa sia stata riscontrata la presenza di un elevato numero di microrganismi filamentosi, che notoriamente producono problemi di sedimentabilità del fango.

I differenti valori di disidratabilità rilevati a seguito di operazioni di ispessimento e diluizione sono da collegarsi, invece, ai mutati tenori di SST, il cui incremento rende il fango più disidratabile, ma in tempi più lunghi. Tale risultato va probabilmente attribuito a naturali fenomeni di flocculazione, simili a quelli che si possono avere con l'aggiunta di un polielettrolita, che si instaurano tra i fiocchi di microrganismi producendo variazioni ai quantitativi di acqua libera e legata e soprattutto a quella interstiziale e superficiale. Un decremento dei SST non è efficace ai fini della disidratabilità per motivi legati ad un eccesso di acqua non legata, che seppure rende il processo più veloce, ne limita la resa.

Nelle Tabelle XD e XDI sono riportati i valori medi rilevati nel corso dei test di disidratabilità condotti, rispettivamente, su fango MBR ed MBR contenente cromo condizionati con il polielettrolita, il cloruro ferrico e loro combinazioni, nonché le variazioni percentuali dell'SRF e del TTF rispetto al fango MBR ed MBR contenente cromo tal quali.

Tabella XD. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR condizionato

	Polielettrolita	FeCl ₃	SRF		Variazione SRF	T _{f, 50%}		Variazione T _{f, 50%}	
	%SST	%SST	mKg ⁻¹	Dev. St	%	s	Dev. St	%	
Fango MBR tal quale			5.67E+11	2.42E+11		22	4.3		
condizionato	0.2		2.37E+11	3.50E+10	-58	8	0.7	-64	
	0.5		7.37E+11	1.39E+11	30	47	1.64	114	
	1		8.20E+11	3.66E+11	45	83	2.9	277	
		5	2.62E+11	6.09E+10	-54	8	1.8	-64	
		15	2.68E+11	2.67E+10	-53	9	2.2	-59	
		30	2.37E+11	2.06E+10	-58	11	2.2	-50	
		0.2	5	7.82E+12	1.79E+12	1279	954	72.7	4236
		0.2	15	7.12E+11	1.17E+11	26	38	7.6	73

	0.2	30	8.45E+11	3.41E+11	49	47	14.3	114
	0.5	5	1.24E+12	3.81E+11	118	214	56.7	873
	0.5	15	6.78E+11	6.84E+10	20	145	12.4	559
	0.5	30	5.26E+11	1.47E+11	-7	105	30.0	377
	1	5	3.28E+12	1.08E+12	478	221	10.6	905
	1	15	1.42E+12	7.64E+11	150	159	14.5	623
	1	30	1.03E+12	6.12E+11	82	169	30.6	668

Tabella XDI. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR, contenente cromo, condizionato

Fango MBR con cromo	Polielettrolita	FeCl ₃	SRF		Variazione SRF	T _{f, 50%}		Variazione T _{f, 50%}
	%SST	%SST	mKg ⁻¹	Dev. St	%	s	Dev. St	%
tal quale			2,58E+11	1,45E+10		17	3,3	
condizionato	0.2		1.42E+11	1.92E+10	-45	7	1	-59
	0.5		1.54E+11	3.55E+10	-40	9	2.6	-47
	1		2.16E+11	6.39	-16	23	7.5	35
		5	1.44E+11	2.06E+10	-44	14	2.6	-18
		15	2.01E+11	2.97E+10	-22	16	2.2	-6
		30	3.00E+11	2.74E+10	16	17	3.6	0
	0.2	5	5.41E+11	1.57314E+12	110	42	22	147
	0.2	15	3.99E+11	8.58583E+10	55	55	12	224
	0.2	30	4.51E+11	1.44407E+11	75	52	13	206
	0.5	5	1.26E+12	6.62666E+11	388	112	30	559
	0.5	15	1.09E+12	1.69259E+11	325	92	8.7	441
	0.5	30	7.90E+11	2.90104E+11	207	97	16	471
	1	5	3.16E+12	8.92466E+11	1126	294	64.5	1629
	1	15	2.49E+12	9.35374E+11	866	196	33.5	1053
	1	30	3.74E+12	1.29127E+12	1350	290	48.7	1606
		3	2.30E+11	6.79E+10	-11	17	2.1	0
		7	3.77E+11	8.76E+10	46	28	3.6	65
	0.2	3	3.12E+12	4.8E+11	1111	184	28.2	982
	0.5	3	3.15E+12	1.04E+12	1123	238	63.1	1300
	1	3	3.35E+12	1.484E+12	1199	251	65.9	1376
0.2	7	2.61E+12	6.19456E+11	912	160	29.8	841	
0.5	7	4.49E+12	1.05448E+12	1643	213	18.2	1153	
1	7	6.19E+12	4.82691E+11	2301	317	15.1	1765	

Analizzando la Tabella XD, si evince che la maggior parte delle prove condotte con combinazioni di reagenti non hanno favorito la disidratabilità del fango MBR, ad eccezione di quella caratterizzata da concentrazioni di polielettrolita pari allo 0.2 % dei SST e del 5 % dei SST di cloruro ferrico, in corrispondenza della quale sono stati osservati decrementi dell'SRF pari, rispettivamente, al 58% e al 54 %. L'incremento della concentrazione di polielettrolita ha determinato un peggioramento della disidratabilità, che non è stata rilevata, invece, incrementando il cloruro ferrico fino a valori del 30 % dei SST; infatti, il decremento dell'SRF è sempre stato di circa il 55 % per le tre concentrazioni testate.

Inoltre, con l'aggiunta del solo polielettrolita, grazie al suo potere flocculante, è stata osservata la formazione di fiocchi ben evidenti e dotati di una notevole velocità di sedimentazione, mentre con cloruro ferrico si sono formati fiocchi assimilabili a teste di spillo.

La causa delle pessime caratteristiche di filtrabilità rilevate all'aumentare della concentrazione del polielettrolita è stata attribuita alla presenza in soluzione di un eccesso di condizionante inutilizzato che, aumentando la viscosità del filtrato, ne ha peggiorata la disidratabilità. In tale situazione si rende necessario prolungare la fase di miscelazione lenta del condizionamento per un tempo superiore a dieci minuti, in modo da provocare il rilascio in soluzione dei colloidi adesi alle particelle solide, e consentire all'eccesso di polielettrolita presente in soluzione di reagire, dando origine ad aggregati caratterizzati da una maggiore resistenza meccanica.

Come detto, l'utilizzo combinato di due reagenti non ha dato buoni risultati. Solo la combinazione 0.5 % e 30 % dei SST, rispettivamente, di polielettrolita e cloruro ferrico, ha portato ad un leggero e quindi non significativo decremento dell'SRF. In tutti i casi, comunque, a parità di concentrazione di polielettrolita, si è assistito, aumentando la concentrazione del cloruro ferrico, ad un riduzione dell'entità dell'incremento dell'SRF, anche se con andamento lineare (Figura 30). Dalle Figure 30 e 31 si rileva che i risultati peggiori si sono avuti con concentrazioni di 0.2 % e 5 % dei SST, rispettivamente, di polielettrolita e cloruro ferrico, essendo stati comunque altrettanto negativi gli esiti delle prove caratterizzate da una concentrazione di polielettrolita dell'1 % dei SST e di cloruro ferrico del 5 % dei SST.

Durante le prove di laboratorio è stato anche osservato che il condizionamento con polielettrolita porta alla formazione di fiocchi con una marcata tendenza ad aderire alle pareti dei contenitori, contrariamente a quanto riscontrato con il cloruro ferrico. Ne consegue che nelle applicazioni reali l'uso del cloruro ferrico assicura una maggiore facilità dell'operazione di distacco del pannello dalle tele al termine del ciclo di pressatura.

La scarsa efficacia del condizionamento dei fanghi con due diversi reattivi può essere, probabilmente, attribuita alle interazioni tra i colloidi e gli elettroliti in soluzione. Per dosi basse, il polimero organico non rende disponibili un numero sufficiente di siti attivi per la catturare, per neutralizzazione, adsorbimento o inglobamento, di tutte le particelle in soluzione. La presenza del cloruro ferrico in elevata concentrazione può essere, quindi, d'ausilio nell'operare la completa destabilizzazione della sospensione colloidale e dar luogo alla formazione di fiocchi. Viceversa, per dosi di polielettrolita più elevate, il cloruro ferrico, determinando la riduzione delle cariche superficiali delle particelle colloidali, limita il numero di colloidi caricati negativamente con i quali i numerosi siti attivi del polielettrolita possano dar luogo a fenomeni di bridging interparticellare. In tale situazione, le lunghe catene polimeriche possono rimanere in soluzione, incrementandone la

viscosità, oppure, dopo essersi legate a qualche colloide presente, chiudere su se stesse i rami con siti attivi non neutralizzati, dando luogo a fiocchi che inglobano molta acqua al loro interno. Entrambe queste eventualità concorrono a peggiorare la disidratabilità del fango.

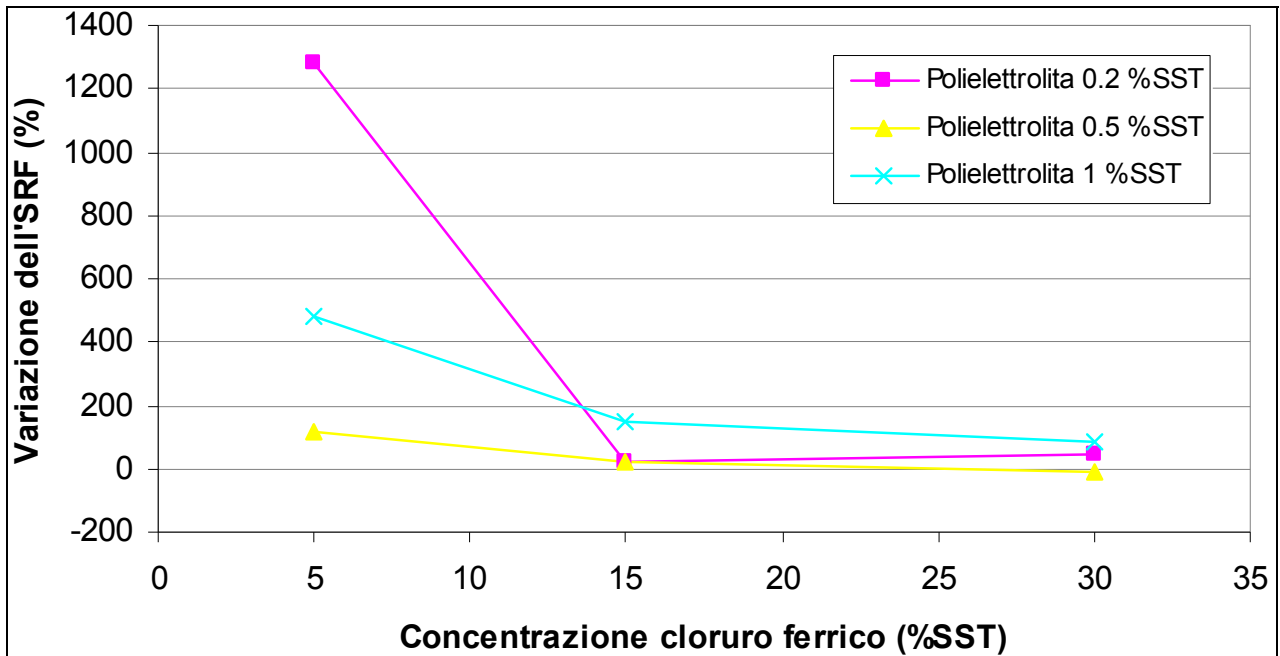


Figura 30. Variazione dell'SRF del fango MBR a seguito del condizionamento: influenza del cloruro ferrico

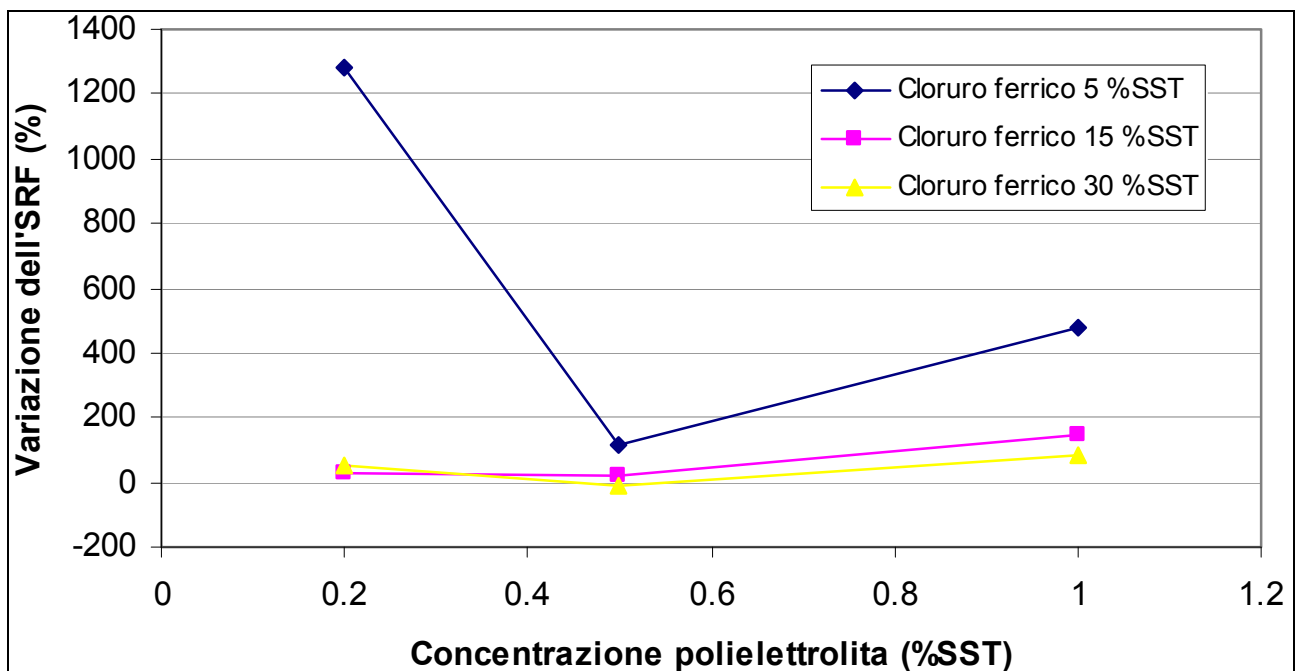


Figura 31. Variazione dell'SRF del fango MBR a seguito del condizionamento: influenza del polielettrolita

Nel caso di condizionamento di fango MBR contenente cromo, i cui risultati sono riportati nella Tabella XDI, si possono ripetere le medesime osservazioni e commenti fatti in assenza del metallo pesante. Infatti, anche in questo caso la maggior parte delle combinazioni di condizionanti utilizzate non hanno favorito la disidratabilità del fango, ad eccezione di alcune prove eseguite con solo

polielettrolita oppure con solo cloruro ferrico. È opportuno, tuttavia, evidenziare che all'aumentare della concentrazione di polielettrolita, è diminuita la riduzione percentuale dell'SRF, passata dal 45 % al 16 % in corrispondenza, rispettivamente, di concentrazioni di polielettrolita pari a 0.2 % dei SST e 1 % dei SST. Il comportamento del cloruro ferrico, invece, è stato altalenante: con il 3 % dei SST si è avuta una riduzione dell'SRF dell'11 %; con il 5 % dei SST, la riduzione dell'SRF è stata del 44 %; con il 7 % dei SST si è avuto un incremento dell'SRF del 46 %; con il 15 % dei SST la riduzione dell'SRF è stata del 22 %; infine, con il 30 % dei SST si è avuto un incremento dell'SRF del 16 %.

Tale variabilità è stata dovuta alla capacità destabilizzate della sospensione da parte del cloruro ferrico, che se da un lato a favorito le forze attrattive rispetto a quelle repulsive, promuovendo, quindi, l'aggregazione tra le particelle, dall'altro ha potuto causare l'inversione del segno della carica superficiale dei colloidi, generando, di conseguenza, una sospensione nuovamente stabile. Alla luce di tali interpretazioni, può dirsi che nell'intervallo 3 – 5 % dei SST il cloruro ferrico ha destabilizzato sempre più efficacemente la sospensione; con il 7 % dei SST si è avuta l'inversione del segno delle cariche e quindi una sospensione nuovamente stabile; incrementando ancora di più la concentrazione del cloruro ferrico, si è avuta nuovamente la destabilizzazione.

Per concludere il commento dei risultati relativi al caso in esame, va messo in evidenza che il differente comportamento del fango contenete cromo da quello privo del metallo pesante, è stato anche influenzato dalle diverse caratteristiche strutturali dei due fanghi (discusse più diffusamente nel paragrafo 7.5), nonché dai loro diversi valori di SST e dalla presenza di composti del cromo insolubili, che hanno potuto causare una più cospicua presenza di solidi colloidali e/o una maggior frazione di acqua legata (Vesilind, 1994) e quindi una diversa risposta dei condizionanti.

Nella Figura 32 è riportata la variazione percentuale dell'SRF in funzione della concentrazione di cloruro ferrico, per diversi tenori di polielettrolita. Dalla sua osservazione, si rileva la generalizzata tendenza alla riduzione dell'incremento dell'SRF, ad eccezione delle combinazioni con cloruro ferrico pari al 7 % dei SST, dovuta agli stessi motivi illustrati precedentemente.

Inoltre, le Figure 32 e 33 mostrano che le peggiori combinazioni sono tutte quelle con concentrazione di polielettrolita dell'1 % dei SST (come per il caso di fango MBR senza cromo) e di cloruro ferrico al 7 % dei SST.

Da un'analisi complessiva dei risultati si evince, in primo luogo, che il fango MBR non ha bisogno di essere condizionato, in quanto la sua stabilità e la struttura piccola e compatta dei fiocchi danno luogo a valori dell'SRF accettabili per la diretta applicazione della filtrazione meccanica. Inoltre, il fango MBR tal quale contenente cromo è, in assoluto, il più facilmente disidratabile tra

quelli testati, probabilmente a causa delle sue precipue caratteristiche meglio chiarite nel paragrafo 7.5.

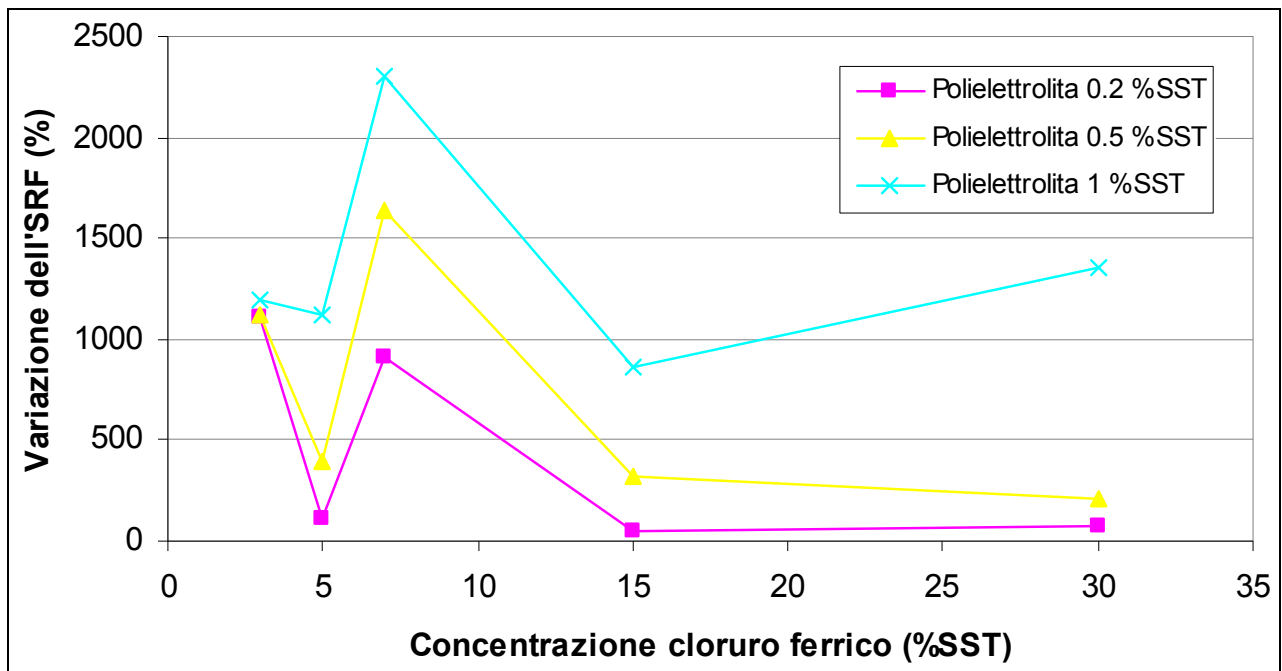


Figura 32. Variazione dell'SRF del fango MBR contenete cromo a seguito del condizionamento: influenza del cloruro ferrico

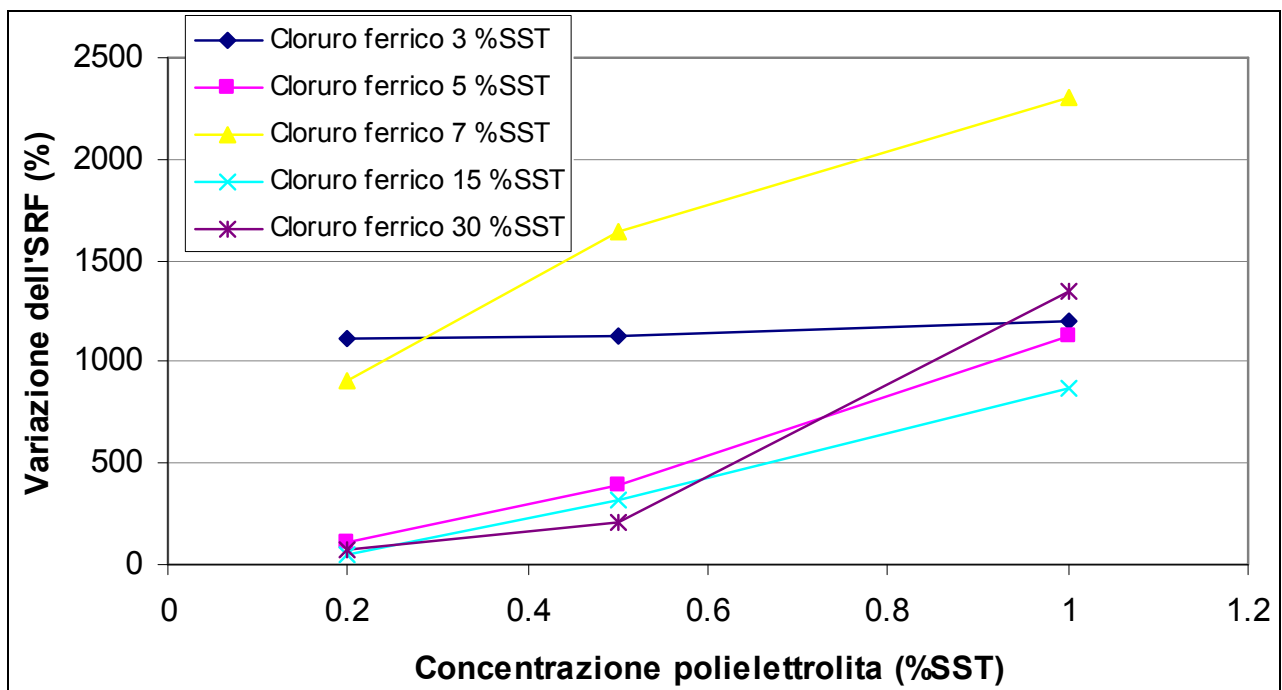


Figura 33. Variazione dell'SRF del fango MBR contenete cromo a seguito del condizionamento: influenza del polielettrolita

La disidratabilità dei fanghi MBR, con o senza cromo, non può essere migliorata operandone il condizionamento con una combinazione di cloruro ferrico e polielettrolita. È vantaggioso, invece, utilizzare o il cloruro ferrico in concentrazione pari al 5 % dei SST o il polielettrolita allo 0.2 % dei

SST, con una preferenza per quest'ultima condizione, che evita l'incremento di peso determinato dal ricorso al cloruro ferrico, con i conseguenti aggravii sul costo di smaltimento.

7.5. CARATTERIZZAZIONE MICROBIOLOGICA

Le analisi condotte per caratterizzare microbiologicamente il fango hanno avuto lo scopo di rendere più chiari gli aspetti già messi in evidenza fin qui sulle diversità tra fanghi MBR e CAS.

A tale scopo, con l'ausilio del personale e delle attrezzature del Laboratorio dell'impianto di depurazione Area Nolana, si è provveduto all'individuazione delle specie componenti la microfauna del fango prelevato dall'impianto pilota MBR a membrane piane sommerse in dotazione al LISeA, e alla stima tra i rapporti di abbondanza tra specie e gruppi.

Le indagini sono state condotte su fango MBR sia in condizioni tal quali che contenente cromo, ripetendo due volte ogni prova, allo scopo di verificarne l'attendibilità. Il fango analizzato è stato prelevato dall'impianto nel corso dei periodi di stabilità (periodi 2 e 4).

Le prime due analisi, eseguite su fango non contenente cromo il 06/04/2008 e il 05/05/2008, hanno evidenziato l'assenza di filamentosi nel fango con una prevalenza di fiocchi più piccoli e compatti di quelli tipicamente presenti in un fango CAS e comunque ricchi di sostanza organica globulare, come è possibile vedere in Figura 34.

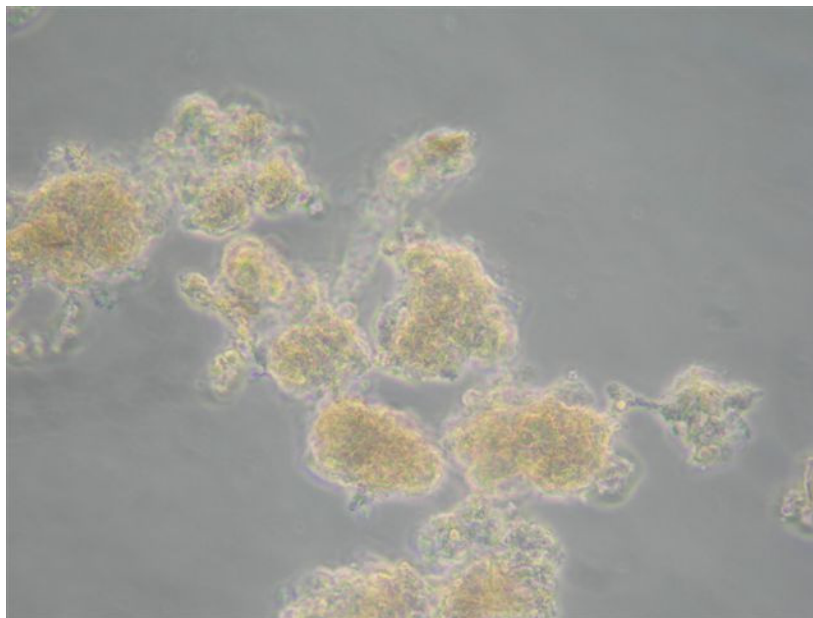


Figura 34. Fiocchi del fango MBR in assenza di cromo

Per quanto concerne il riconoscimento e la conta della diversa microfauna, ed in particolare l'osservazione ed il riconoscimento dei vari Protozoi e Metazoi, nel fango del 06/04/2008, è stata evidenziata la presenza dei seguenti microrganismi: Vorticella convallaria (nel numero di 66);

Ameba tecata (26); Vorticella microstoma (2); Rotifero (6); Ameba nuda (2); Opercularia (2); Epistylis (2); Ciliato mobile (8).

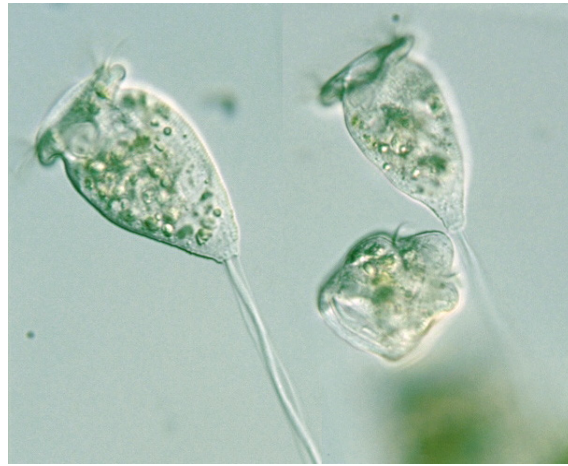


Figura 35. *Vorticella convallaria*

La *Vorticella convallaria* (Figura 35, scaricata da un sito specializzato, insieme ad alcune di quelle seguenti, allo scopo di offrirne una rappresentazione più chiara) è un protozoo ciliato batteriofago sessile, lungo tra i 40 - 120 μm , con un peduncolo lungo 200 - 500 μm . Il corpo è a forma di coppa, con diametro massimo della cellula in corrispondenza del peristoma. Il citoplasma è lievemente giallo, ed il macronucleo è nastriforme, a forma di C. I vacuoli alimentari sparsi nel citostoma hanno il contorno leggermente ovale. Come in tutti i Peritrichi, la ciliatura è limitata alla sola zona dorsale.

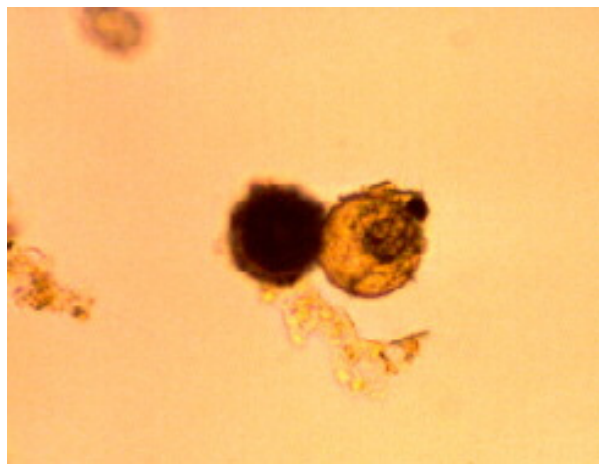


Figura 36. *Ameba tecata*

L'*Ameba tecata* (Figura 36) è un protozoo sarcodine privo di membrana cellulare, che si muove per mezzo di pseudopodi e possiede una teca di materiale organico o di particelle inorganiche saldate intorno al corpo, in cui i pseudopodi fuoriescono da speciali aperture.



Figura 37. *Vorticella microstoma*

La *Vorticella microstoma* (Figura 37) è un protozoo ciliato batteriofago sessile, lungo tra i 35 - 80 μm , con un peduncolo lungo sino a 400 μm . Il peristoma è nettamente ristretto (12-25 μm), per cui è al disotto di esso che la cellula presenta il diametro maggiore. La superficie del corpo è, come per la maggior parte dei peritrichi, leggermente striata; il macronucleo è a forma di C, disposto longitudinalmente. Frequente nei fanghi attivi, soprattutto nelle fasi di avviamento o ri-avviamento dell'impianto, la vorticella *microstoma* è sostituita, poi, da altre specie (prevalentemente *V. convallaria*), che diventano quelle dominanti durante la fase stabile. La sua prevalente presenza si verifica, anche, in occasione di scarsi rendimenti depurativi dovuti quasi sempre a carenza di ossigenazione o ad immissione di sostanze tossiche.



Figura 38. *Rotifero*

Il Rotifero (Figura 38) è un metazoo dalla forma semplice, ma variabile da specie a specie; negli impianti di depurazione sono più frequenti quelli appartenenti al genere *Rotaria*. Questi sono allungati ed estendibili come un telescopio, di lunghezza media tra i 200 - 500 μm , dotati apicalmente di un apparato rotatorio con cui filtrano l'acqua circostante. Possiedono un apparato masticatore che macina continuamente e si riproducono prevalentemente per partenogenesi.

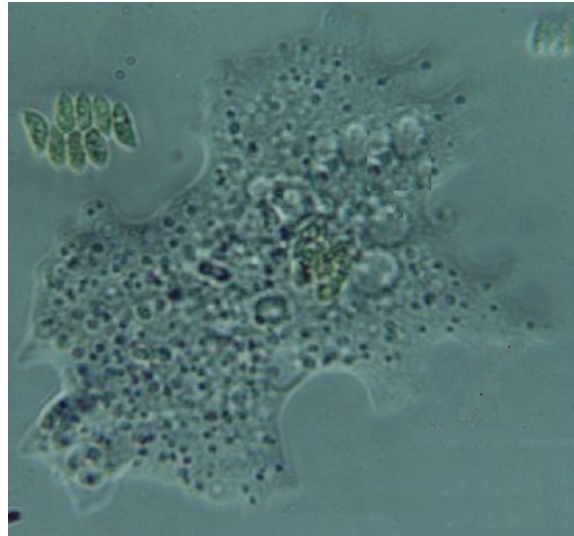


Figura 39. *Amoeba nuda*

L'*Amoeba nuda* (Figura 39) è un protozoo sarcodine privo di membrana cellulare che si muove per mezzo di pseudopodi.

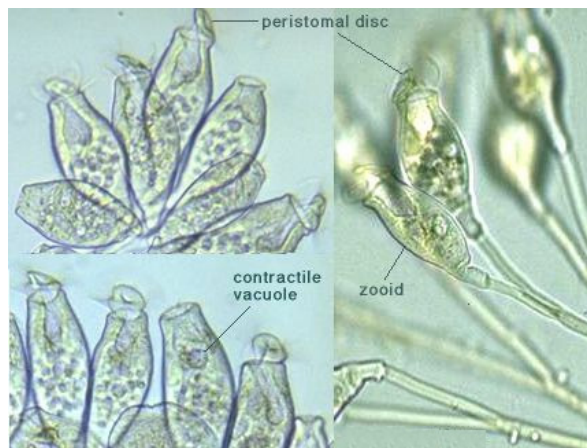


Figura 40. *Opercularia*

L'*Opercularia* (Figura 40) è un protozoo ciliato batteriofago sessile coloniale, dal peduncolo non contrattile e quindi privo di mionema. La ciliatura orale si estende intorno ad una struttura che fuoriesce dal peristoma (operculo), all'apice anteriore del corpo. Intorno al peristoma non si osserva il rigonfiamento tipico degli altri peritrichi. Le colonie non sono mai formate da numerosi individui, solitamente non più di 4 - 8. L'*Opercularia* mostra una stretta associazione con le variabili concernenti la qualità del fango e le analisi statistiche confermano che questi ciliati sono validi indicatori biologici, in quanto il loro numero aumenta quando il fango è in cattive condizioni; infatti, fa parte del gruppo negativo della microfauna. L'*opercularia*, inoltre, è in grado di sopravvivere meglio di altri protozoi in ambienti stressati ed in impianti che ricevono liquame di origine industriale contenente sostanze tossiche.



Figura 41. *Epistylis*

L'*Epistylis* (Figura 41) è un protozoo ciliato batteriofago sessile coloniale, con peduncolo rigido, che si differenzia dall'*Opercularia* per il rigonfiamento intorno al peristoma e per l'opercolo non sporgente. I peduncoli sono generalmente larghi; alcune specie si presentano con delle striature longitudinali e delle segmentazioni nei peduncoli. Le dimensioni variano da specie a specie; tuttavia, le dimensioni sono spesso rilevanti (100 - 300 μm). Le colonie possono raggiungere dimensioni molto estese e possono essere formate anche da centinaia di individui.

Il Ciliato mobile è un protozoo ciliato batteriofago mobile, il cui numero diminuisce all'aumentare del fattore di carico, tanto che oltre i $0.6 \text{ Kg}_{\text{BOD}}(\text{Kg}_{\text{MLSSd}})^{-1}$ molte specie di questo gruppo scompaiono; in ogni caso, fa parte del gruppo positivo della microfauna.

L'analisi microscopica del fango del 05/05/2008 ha avuto esito simile a quello appena citato per il fango del 06/04/2008; l'unica differenza sostanziale ha riguardato il numero delle vorticelle microstome, la cui presenza aumenta a discapito di quella della vorticella convallaria, generalmente, quando si verificano fenomeni di carenza d'ossigeno all'interno della vasca di aerazione. Tale episodio, confermato anche dai valori dei nitriti e nitrati che in quel periodo, come visto al paragrafo 6.1.1, erano aumentati, ha permesso di intervenire prontamente sull'aeratore dell'impianto, liberandolo dalle occlusioni che si erano formate.

Nelle altre due analisi, eseguite il 16/07/2008 ed il 12/09/2008, in seguito all'introduzione nell'impianto di solfato di cromo, è stato osservato (in particolare il 16/07/2008) un notevole incremento di microrganismi filamentosi. Il fango, inoltre, non presentava cellule libere ed i fiocchi avevano perso le loro caratteristiche originarie, con la presenza di molti frustuli senza colonie, come si rileva dall'esame della Figura 42.

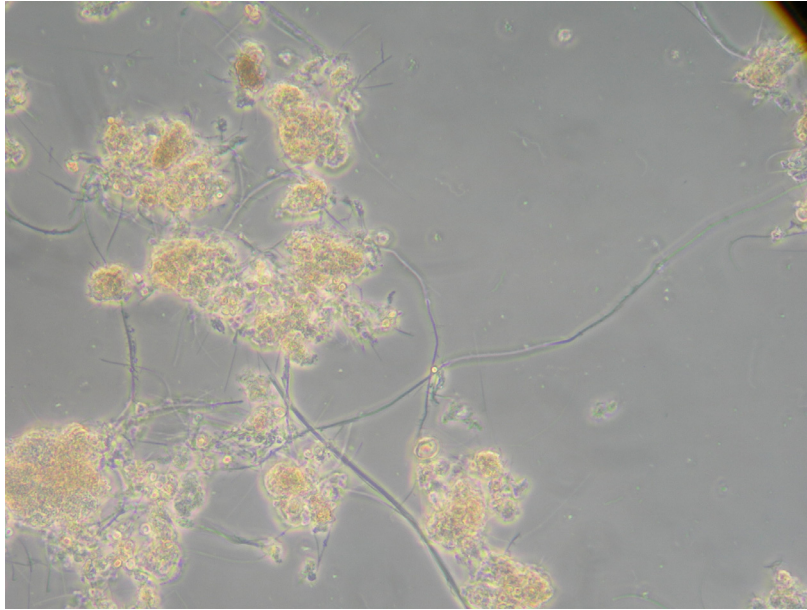


Figura 42. Fiocchi del fango MBR in presenza di cromo

Gli organismi filamentosi riconosciuti sono i seguenti: Tipo 0041; Tipo 0675; *Haliscomenobacter hydrossi*.

Il Tipo 0041 è costituito da un filamento diritto o lievemente curvo, di grandi dimensioni (lunghezza 100-500 μm e diametro 1.2 - 1.6 μm), costituito da cellule di forma tendenzialmente quadrata (1.2 – 1.6 x 1.5 – 2.0 μm) contenute all'interno di una guaina. I setti sono facilmente visibili. Nei liquami di tipo domestico si sviluppa ricoperto da una abbondante crescita sessile, mentre nei liquami industriali la sua crescita è talmente rapida da non consentire la colonizzazione della guaina da parte di organismi sessili. Le condizioni che favoriscono la crescita di questo microorganismo sono la lunga età del fango, un basso carico del fango e/o la carenza di nutrienti (soprattutto azoto e fosforo).

Il Tipo 0675 è una specie simile al Tipo 0041 ma di dimensioni più ridotte (diametro 0.7 – 1.0 μm , lunghezza 30 - 150 μm). Le cellule sono di forma quadrata (0.7 – 1.0 x 0.7 – 1.0 μm) con setti ben visibili. La guaina è generalmente coperta da una fitta crescita batterica sessile. È una specie indicatrice di una lunga età del fango e di carenza di nutrienti.

Il *Haliscomenobacter hydrossi* è un filamento di piccole dimensioni (diametro 0.5 μm , lunghezza 20 - 100 μm), diritto o piegato, che si estende dalla superficie del fiocco o si trova libero nella miscela areata. È presente la guaina, che risulta evidente solo quando appaiono spazi vuoti lungo il tracoma; può essere osservata anche una crescita batterica sessile. Le cellule non sono osservabili ed è stato segnalato in impianti con insufficiente ossigenazione, con carenza di nutrienti o con elevata concentrazione di substrati velocemente biodegradabili.

Per quanto concerne il riconoscimento e la conta della microfauna presente nel campione prelevato il 16/07/2008, si sottolinea l'individuazione di metazoi che nelle analisi precedenti erano totalmente assenti o poco presenti; in generale, è stata constatata la presenza dei seguenti microrganismi: Cyclidium (nel numero di 2); Peramena (2); Epistylis (9); Vorticella microstoma (2); Ciliato mobile (2).

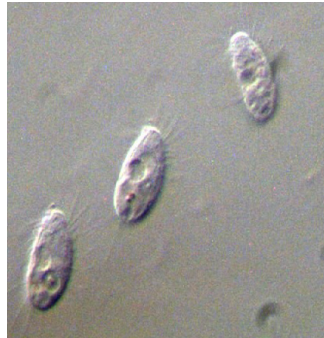


Figura 43. Cyclidium

Il Cyclidium (Figura 43) è un protozoo ciliato batteriofago natante, tra i più piccoli del gruppo (15-30 μm), ovoidale con estremità leggermente tronche; il polo anteriore è libero da ciglia, mentre quello inferiore dotato di un lungo cilium caudale. La membrana ondulante è molto evidente ed è lunga circa la metà del corpo. Un macronucleo sferico è situato nella metà anteriore; ed è dotato di un vacuolo contrattile terminale. Si muove con rapidi scatti intervallati da periodi in cui rimane completamente fermo con le ciglia stese.

La Peramena è un protozoo flagellato incolore, dal flagello anteriore rigido. Le sue dimensioni medie oscillano da 30 a 70 μm . Striscia con il flagello rigidamente tenuto in avanti. È un organismo eterotrofo e pratica la fagotrofia. Può ingerire prede relativamente di grandi dimensioni.

Infine, nel campione prelevato il 12/09/2008 è stata rilevata la presenza nel fango di una microfauna così composta: Acineta (nel numero di 2); Nematode (1); Larva di insetto (1); Vorticella octava (2); Vorticella microstoma (1); Peramena (1); Rotifero (37); Vorticella convallaria (44); Ciliato mobile (1).



Figura 44. Acineta

L'Acineta (Figura 44) è un protozoo ciliato carnivoro sottore, che presenta cellula adulta di forma da conica a cilindrica, racchiusa dentro una lorica che è sostenuta da un peduncolo rigido. I tentacoli sono normalmente disposti in due gruppi. Presenta un nucleo tondeggiante, situato centralmente, e un vacuolo contrattile terminale. Come tutti i sottori, all'apice dei tentacoli si trovano delle ventose che hanno lo scopo di fissare le prede che inavvertitamente urtano il tentacolo e di estrarre il citoplasma di cui si nutrono. Hanno dimensioni molto variabili da specie a specie (30 - 300 μm). Infrequente nei fanghi attivi.

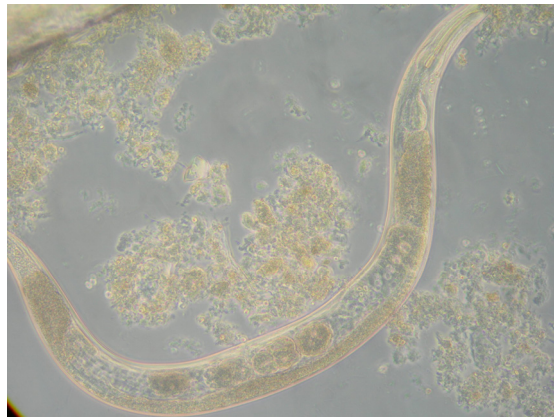


Figura 45. *Nematode*

Il Nematode (Figura 45) è un metazoo dalla forma semplice, vermiforme, lungo da 300 a 1000 μm , si muovono con un caratteristico andamento a frusta. I sessi sono generalmente separati. I nuovi individui si sviluppano da uova deposte.

La Larva di insetto è un metazoo dalla forma complessa, che generalmente entra passivamente nell'impianto, attraverso il liquame, senza avere reali possibilità di riprodursi prima di uscire attraverso l'effluente finale.

La Vorticella octava è un protozoo ciliato batteriofago sessile, molto simile alla vorticella microstoma; ne differisce, tuttavia, per le dimensioni più ridotte (lunghezza 20 - 50 μm , peduncolo 50 - 300 μm) e per la striatura del corpo, che è leggermente più marcata. Inoltre, il macronucleo è disposto trasversalmente intorno al citofarige. La sua presenza abbondante è associata ad una buona ossigenazione.

Tutte le specie individuate durante le indagini al microscopio nonché le loro quantità, anche relative, sono riportate in Tabella XDII, per ciascun campione. Da una prima analisi, si evince che la prima e la terza prova presentano una densità della microfauna superiore a 10^6 microrganismi per litro, che denota un fango in buone condizioni e generalmente efficiente. Per la seconda prova, invece, la densità è risultata inferiore, poiché tale periodo era dominato, come illustrato

precedentemente, da microrganismi filamentosi sviluppatasi in notevole quantità, probabilmente a causa della presenza del cromo che ha destabilizzato il fango.

Tabella XDII. Microfauna dei campioni analizzati

DATA	06/04/2008		16/072008		12/09/2008	
	NUMERO in 25 µm	%	NUMERO in 25 µm	%	NUMERO in 25 µm	%
PROTOZOI CILIATI BATTERIOFAGI SESSILI	72	63	11	65	47	52
<i>Vorticella convallaria</i>	66	57			44	49
<i>Vorticella microstoma</i>	2	2	2	12	1	1
<i>Vorticella octava</i>					2	2
<i>Opercularia</i>	2	2				
<i>Epistylis</i>	2	2	9	53		
PROTOZOI CILIATI BATTERIOFAGI MOBILI	8	7	2	12	1	1
PROTOZOI CILIATI BATTERIOFAGI NATANTI			2	12		
<i>Cyclidium</i>			2	12		
PROTOZOI CILIATI CARNIVORI					2	2
<i>Acineta</i>					2	2
PROTOZOI SARCODINI	28	25				
<i>Ameba tecata</i>	26	23				
<i>Ameba nuda</i>	2	2				
PROTOZOI FLAGELLATI			2	12	1	1
<i>Paramena</i>			2	12	1	1
METAZOI	6	5			39	43
<i>Rotifero</i>	6	5			37	41
<i>Nematode</i>					1	1
<i>Larva di insetto</i>					1	1
TOTALE	114		17		90	

Analizzando, poi, i gruppi dominanti, si osserva che, nella prima prova sono presenti principalmente vorticelle convallarie e amebe tecate, in linea con l'alta età del fango e il basso carico dell'impianto. Inoltre questi microrganismi, fanno parte dei gruppi positivi dei fanghi, denotando ulteriormente la buona efficienza. Spicca, però, la differenza tra i protozoi ciliati batteriofagi mobili e quelli sessili; infatti, questi due gruppi, normalmente, codominano la microfauna dei fanghi attivi, poiché differente è la nicchia ecologica da loro occupata che, quindi, ne previene una loro competizione. Generalmente, in impianti CAS, una migliore qualità dell'effluente finale è ottenuta in occasione di valori del rapporto ciliati mobili/sessili superiore a 0.5 (Bedogni et al., 1991), che non si verifica nel caso in esame. La letteratura (Drakides, 1978; Madoni et al., 1981) individua le cause di un valore inferiore a 0.5, sempre per impianti CAS, nel rapido aumento del carico del fango dovuto a perdite o ad estrazioni di fango e nel carico organico immesso in modo molto discontinuo. Non essendosi verificata per l'impianto in questione nessuna delle due condizioni transitorie sopra indicate, si desume che il differente valore è da imputare ad una differente costituzione intrinseca del fango MBR. Infatti, avendo constatato, come precedentemente illustrato, che i fiocchi erano generalmente più piccoli di quelli di un fango CAS e

considerando che i protozoi ciliati batteriofagi mobili abitano il fiocco di fango sulla cui superficie si spostano o strisciano, è plausibile che vi sia stata una minore possibilità di sviluppo per i mobili.

Un'analisi dei gruppi dominanti della seconda prova non è efficace, perché in questo caso sono stati prevalenti, come detto, i microrganismi filamentosi, come precedentemente illustrato. Questo esito è stato dovuto, ovviamente, alla presenza del cromo, che ha cambiato i rapporti tra le specie di microrganismi presenti nel fango, senza comunque peggiorarne il rendimento depurativo, come già evidenziato al paragrafo 6.1.1. I microrganismi che sembrano abbiano risentito di più della presenza del cromo sono le amebe, risultate assenti anche nella terza prova. Inoltre, c'è da tenere presente che la ben nota scarsa sedimentabilità e la produzione di schiume di un fango contenente elevate concentrazioni di microrganismi filamentosi, avrebbe creato notevoli problemi gestionali ad un impianto CAS, cosa che ovviamente non si è verificata nell'impianto pilota MBR.

Analizzando quest'ultima, si nota che, nonostante l'efficienza del fango, il numero di protozoi ciliati batteriofagi mobili è drasticamente diminuito. Tale risultato è, verosimilmente, da imputare alla minore resistenza di tale gruppo all'inibitore cromo, ma anche all'azione di ostacolo che la struttura del fiocco ha svolto nei confronti dello sviluppo dei protozoi ciliati batteriofagi mobili. Infatti, si ricorda che il fango non presentava cellule libere ed i fiocchi avevano perso le loro caratteristiche originarie, evidenziando la presenza di molti frustuli senza colonie. Infine, spiccano due elementi: la presenza dell'acineta e l'elevatissimo numero di metazoi. Infatti, l'acineta è un microrganismo infrequente nei sistemi a fanghi attivi CAS, il cui sviluppo è invece favorito nelle condizioni che si riscontrano negli MBR ed in presenza di cromo. L'elevatissimo numero di metazoi, che si ricorda si sviluppano particolarmente in condizioni di impianti con elevata età del fango, è inatteso, in considerazione del fatto che nella seconda prova erano completamente assenti. È evidente, quindi, che, rispetto ad altre specie, hanno bisogno di più tempo per adattarsi all'inibente cromo, ma che una volta ambientatisi tendono a svilupparsi e a prendere il sopravvento sugli altri gruppi. Questo, probabilmente è dovuto alla natura stessa dei metazoi, che sono costituiti da più cellule e quindi nel complesso da più lisosomi (organuli cellulari di dimensione da 0.2 a 2 μm delimitati da una membrana) rispetto agli altri organismi. I lisosomi sono deputati alla degradazione enzimatica di componenti cellulari e sono responsabili della degradazione di macromolecole e particelle assorbite dalla cellula mediante endocitosi o fagocitosi. Essi, sono, soprattutto, in grado di accumulare e compartimentalizzare al loro interno una grande varietà di composti tossici, svolgendo un ruolo fondamentale nella detossificazione della cellula.

In conclusione, quindi, è stata evidenziata la differenza strutturale tra fanghi CAS, MBR ed MBR contenente cromo, che può aiutare a trovare una serie di risposte legate, ad esempio, alla

differente disidratabilità, resistenza all'inibizione o caratterizzazione cinetica che hanno questi fanghi, evidenziata nei paragrafi precedenti.

CONCLUSIONI

La ricerca condotta nell'ambito del Dottorato ha riguardato i sistemi biologici MBR, che, sebbene trovino applicazione sempre più diffusa, presentano ancora una serie di incertezze e di lacune.

Molte delle attività eseguite sono state a carattere sperimentale, avvalendosi degli impianti pilota in dotazione al Laboratorio del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Geotecnica ed Ambientale dell'Università degli Studi di Napoli *Federico II* ed al Laboratorio del Gruppo di Ricerca BIOMATH dell'Università di Ghent (Belgio). Le prove ivi condotte hanno consentito di rilevare che i fanghi prodotti da impianti MBR, rispetto a quelli di impianti convenzionali a fanghi attivi, offrono più elevati rendimenti depurativi, specie se l'influente è caratterizzato dalla presenza di composti tossici, quali il cromo ed il nichel. Tale risultato consente, in prospettiva, di ipotizzare l'ampliamento del campo di applicazione dei processi biologici anche al caso di reflui industriali contenenti tenori non irrilevanti di composti inibenti.

Attraverso l'analisi microbiologica del fango, è stato dimostrato che la suddetta caratteristica è soprattutto dovuta alle proprietà strutturali dei fiocchi che si formano in impianti MBR, costituiti da specie microbiche che vengono a selezionarsi in base alle effettive capacità di adattamento alle condizioni operative che si instaurano nel reattore, senza risentire degli effetti indotti dalle proprietà di sedimentabilità.

La stessa struttura dei fiocchi condiziona fortemente anche le caratteristiche di disidratabilità del fango degli MBR, risultate, ancora una volta, di gran lunga migliori di quelle dei fanghi derivanti da sistemi convenzionali a fanghi attivi, al punto che per essi sarebbe ipotizzabile la rinuncia alla fase di condizionamento che usualmente precede quella di disidratazione, con evidenti semplificazioni della configurazione della linea fanghi ed economia nell'esercizio dell'impianto.

Nel corso del lavoro di tesi è stata mostrata, inoltre, l'importanza della disponibilità di un appropriato sistema di controllo del funzionamento di un impianto MBR, di grande ausilio soprattutto per contenere i consumi energetici associati all'aerazione dei reattori biologici ed alla filtrazione attraverso le membrane, fattori indubbiamente in grado di condizionare fortemente la diffusione degli MBR.

A servizio di tali sistemi di controllo, ma anche quali strumenti essenziali per il dimensionamento ed la verifica degli impianti, risulta indispensabile la disponibilità di appropriati

modelli matematici di simulazione del processo, che non possono essere dedotti da quelli utilizzati per gli impianti convenzionali, in virtù delle precipue caratteristiche che presentano gli MBR. È stato a partire da tali considerazioni, che è stato deciso di cimentarsi, nel corso del lavoro, anche nella messa a punto di un modello matematico specifico per gli impianti MBR, il cui elemento distintivo è sicuramente costituito dalla capacità di portare in conto i fenomeni dello stoccaggio e, soprattutto, della produzione degli SMP, che, come è noto, svolgono un ruolo importante nello sporcamento delle membrane. Tale modello è stato calibrato con i dati sperimentali rilevati sugli impianti pilota di cui si è detto in precedenza, avvalendosi, altresì, delle costanti cinetiche e stechiometriche ricavate a seguito della conduzione delle prove respirometriche.

È evidente che ulteriori attività sperimentali dovranno essere condotte sugli impianti dotati di sistemi MBR per addivenire a livelli di conoscenza dei fenomeni che ad essi presiedono comparabile con quello di impianti a fanghi attivi convenzionali. Tra gli aspetti che dovranno ancora essere approfonditi rientrano, certamente: la messa a punto di più efficienti sistemi di rifornimento dell'ossigeno; l'introduzione di più efficaci sistemi di lavaggio; il contenimento delle cause di sporcamento delle membrane; una appropriata modellazione, in accoppiamento ai processi biologici, del processo di filtrazione su membrana, che porti in conto anche la progressiva evoluzione del fouling, con le conseguenti ripercussioni sulla variazione temporale del TMP.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W., Hollender J. (2007). Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena. *Water Research*
- Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W., Hollender J. (2008). Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena. *Water Research* 42(6-7), 1475-1488.
- Al-Malack M. H. (2006). Determination of biokinetic coefficients of an immersed membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 271(1-2), 47-58.
- Andreottola G., Foldari P., Ferrai M., Ziglio G. (2002). *Respirometria applicata alla depurazione delle acque: principi e metodi*. Collana scientifico-divulgativa Monographia, n. 3. Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università degli Studi di Trento, Trento, IT.
- APHA (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition. American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Aya H. (1994). Modular membranes for self-contained reuse systems. *Water Quality International* 4, 21-22.
- Bedogni G., Falanelli A., Pedrazzi R. (1991). Evaluation of the abundance ratio between crawling and attached ciliates in the management of an activated sludge sewage-treatment plant. In: *Biological Approach to Sewage Treatment Process: Current Status and Perspectives* (Madoni P., Ed.), 229-233., Centro Bazzucchi, Perugia, IT.
- Benedetti L., De Baets B., Nopens I., Vanrolleghem P.A. (2008). Uncertainty analysis of control strategies and plant design scenarios with the Benchmark Simulation Model no. 2. In: *Proceedings of SIDISA 08, 24-27 June 2008, Florence, IT*.
- Boeije G., Corstanje R., Rottiers A., Schowanek D. (1999). Adaptation of the CAS test system and synthetic sewage for biological nutrient removal - Part I: Development of a new synthetic sewage. *Chemosphere* 38(4), 699-709.
- Brindle K., Stephenson T. (1996). The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters. *Biotechnology and Bioengineering* 49(6), 601-610.
- Chaignon V., Lartiges B.S., El Samrani A., Mustin C. (2002). Evolution of size distribution and transfer of mineral particles between flocs in activated sludges: an insight into floc exchange dynamics. *Water Research* 36, 676-684.

- Cicek N. (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering* 45, 6.37-6.49.
- Çiçek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J. (1999). Characterization and Comparison of a Membrane Bioreactor and a Conventional Activated-Sludge System in the Treatment of Wastewater Containing High-Molecular-Weight Compounds. *Water Environment Research* 71(1), 64-70.
- Comas J., Rodriguez-Roda I., Poch M., Gernaey K.V., Rosen C., Jeppsson U. (2006). Extension of the IWA/COST simulation benchmark to include expert reasoning for system performance evaluation. *Water Science and Technology* 53(4-5), 331-339.
- Cornel P., Krause S. (2006). Membrane bioreactors in industrial wastewater treatment - European experiences, examples and trends. *Water Science and Technology* 53(3), 37-44.
- Côté P., Masini M., Mourato D. (2004). Comparison of membrane options for water reuse and reclamation. *Desalination* 167, 1-11.
- Croue J. P., Korshin G.V., Benjamin M.M., AWWA Research Foundation (2000). Characterization of natural organic matter in drinking water. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, USA.
- Curds C. R. (1966). An ecological study of the ciliated protozoa in activated sludge. *Oikos* 15, 282-289.
- Curds C. R. (1971). A computer simulation study of predator-prey relationship in a single-stage continuous-culture system. *Water Research* 5, 793-812.
- Curds C. R., Cockburn A. (1970). Protozoa in biological sewage-treatment processes. I. A survey of the protozoan fauna of British percolating filters and activated sludge plants. *Water Research* 4, 225-236.
- Curds C. R., Cockburn A., Vandyke J.M. (1968). An experimental study of the role of the ciliated protozoa in the activated sludge process. *Water Pollution Control* 67, 312-329.
- d'Antonio L., Benedetti L., Maere T., Nopens I. (2008). Model-based multicriteria optimisation of the biological performance of a side-stream MBR: effluent quality and robustness check. *Atti del SIDISA.08, International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering*, 24-27 giugno, Firenze, IT.
- Deneux-Mustin S., Lartiges B.S., Villemin G., Thomas F., Yvon J., Bersillon J.L., Snidaro D. (2001). Ferric chloride and lime conditioning of activated sludges: an electron microscopic study on resin-embedded samples. *Water Research* 35(12), 3018-3024.

- Dentel S. K., Abu-Orf M.M., Groskowitz N.J. (1993). Guidance manual for polymer selection in wastewater treatment plants. Publ. D0013, Water Env't. Research Foundation, Alexandria, USA.
- Dold P. L., Ekama G.A., Marais G. (1980). A general model for the activated sludge process. *Progress in Water Technology* 12, 47-77.
- Drakides C. (1978). L'observation microscopique des boues activées appliquée à la surveillance des installations d'épuration: Technique d'étude et interpretation. *T.S.M.-L'Eau* 73, 85-98.
- Drews A., Mante J., Iversen V., Vocks M., Lesjean B., Kraume M. (2007). Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs. *Water Research* 41(17), 3850-3858.
- Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F. (1956). Colormetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry* 28(3), 350-356.
- EEA (2001). European environment agency Indicator: Generation and treatment of sewage sludge. European Environment Agency, Copenhagen, DK.
- EEA (2005). The European environment — State and outlook 2005. European Environment Agency, Copenhagen, DK.
- Esposito G., Fabbicino M., Pirozzi F. (2003). Four substrates design model for single sludge predenitrification system. *Journal of Environmental Engineering* 129(5), 394-401.
- Frølund B., Griebe T., Nielsen P.H. (1995). Enzymatic-Activity in the Activated-Sludge Floc Matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43(4), 755-761.
- Frølund B., Palmgren R., Keiding K., Nielsen P.H. (1996). Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research* 30(8), 1749-1758.
- Gernaey A. K., Petersen B., Ottoy J.P., Vanrolleghem P.A. (2001). Activated sludge monitoring with combined respirometric–titrimetric measurements. *Water Research* 35(5), 1280-1294.
- Ghyoot W. R., Verstraete W.H. (2000). Reduced sludge production in a two-stage membrane-assisted bioreactor. *Water Research* 34(1), 205-215.
- Gikas P., Romanos P. (2006). Effects of tri-valent (Cr(III)) and hexa-valent (Cr(VI)) chromium on the growth of activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 133(1-3), 212-127.
- Henze M., Grady C.P.L.Jr., Gujer W., Marais G.V.R., Matsuo T. (1987). Activated Sludge Model No. 1. IWA Scientific and Technical Reports No. 1, London, UK.
- Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M.C.M. (2000). Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. Scientific and Technical Report No. 9. IWA Publishing, London, UK.
- Huang X., Gui P., Qian Y. (2001). Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor . *Process Biochemistry* 36(10), 1001-1006.

- Insel G., Sin G., Lee D.S., Nopens I., Vanrolleghem P.A. (2006). A calibration methodology and model-based systems analysis for SBRs removing nutrients under limited aeration conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81(4), 679-687.
- IRSA - CNR (1984). *Metodi analitici per i fanghi*. Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato Quaderni(64), Roma, IT.
- IRSA - CNR (1994). *Metodi analitici per le acque*. Istituto poligrafico e zecca dello stato, Roma, IT.
- Jenkins D. (1960). The use of manometric methods in the study of sewage and trade wastes. In: P.C.G. Issacs, Editor, *Waste Treatment*, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Jiang T. (2007). *Characterisation and modelling of soluble microbial products in membrane bioreactors*. PhD thesis, Ghent University, Ghent, BE.
- Judd S. (2006). *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment*. Elsevier, Boston, USA.
- Kappeler J., Gujer W. (1992). Estimation of kinetic parameters of heterotrophic biomass under aerobic conditions and characterization of wastewater for activated sludge modelling. *Water Science and Technology* 25(6), 125-139.
- Kong Z., Vanrolleghem P.A., Willems P., Verstraete W. (1996). Simultaneous determination of inhibition kinetics of carbon oxidation and nitrification with a respirometer. *Water Research* 30, 825-836.
- Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 284(1-2), 17-53.
- Leschber R., Spinosa L. (1998). Developments in sludge characterisation in Europe. *Water Science and Technology* 38(2), 1-7.
- Leudeking R., Piret E.L. (1959). A kinetic study of the lactic acid fermentation batch process at controlled pH. *Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering* 1, 393-412.
- Levine N. D., Corliss J.O., Cox F.E., Deroux G., Grain J., Honigberg B.M., Leedale G.F., Loeblich A.R.3., Lom J., Lynn D., Merinfeld E.G., Page F.C., Poljansky G., Sprague V., Vavra J., Wallace F.G. (1980). A newly revised classification of the protozoa. *Journal of protozoology* 27(1), 37-58.
- Liao B. Q., Allen D.G., Leppard G.G., Droppo I.G., Liss S.N. (2002). Interparticle interactions affecting the stability of sludge flocs. *Journal of Colloid and Interface Science* 249, 372-380.
- Liu R., Huang X., Xi J., Qian Y. (2005). Microbial behaviour in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Process Biochemistry* 40(10), 3165-3170.

- Lobos J., Wisniewski C., Heran M., Grasmick A. (2005). Effects of starvation conditions on biomass behaviour for minimization of sludge production in membrane bioreactors. *Water Science and Technology* 51(6-7), 35-44.
- Lowry O. H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry* 193, 265-275.
- Lu S. G., Imai T., Ukita M., Sekine M., Higuch T., Fukagawa M. (2001). A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. *Water Research* 35(8), 2038-2048.
- Madoni P. (1982). Growth and succession of ciliate populations during the establishment of a mature activated sludge. *Acta Hydrobiologica* 24, 223-232.
- Madoni P. (1994). La microfauna nell'analisi di qualità biologica dei fanghi attivi. Università degli Studi di Parma, AGAC, Reggio Emilia, IT.
- Madoni P. (2004). Applicazione dell'indice biotico delfango (S.B.I.) nel processo di depurazione a fanghi attivi. Università degli Studi di Parma -Dipartimento di Scienze Ambientali, Reggio Emilia, IT.
- Madoni P., Davoli D., Guglielmi L., Stefanini C. (1996). Guida all'analisi microscopica del fango attivo. Atlante fotografico. Università degli Studi de Parma, AGAC, Reggio Emilia, IT.
- Madoni P., Ghetti P.F. (1981). The structure of Ciliated Protozoa communities in biological sewagetreatment plants. *Hydrobiologia*(83), 207-215.
- Marinetti M. (2007). Condizionamento e disidratabilità dei fanghi. PhD thesis, Politecnico di Milano, IT.
- McCarty P. L. (1964). Anaerobic waste treatment fundamentals, part III: Toxic materials and their control. *Public Works* 95(11), 91-9.
- Metcalf & Eddy Inc. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, fourth edition. McGraw-Hill, New York, USA.
- Modoni P. (1986). Protozoa in waste treatment systems. In: *Perspectives in Microbial Ecology* (Megusar F. & Gantar M., Ed.), p. 86-90, Slovene Society of Microbiologists, Ljubljana, SL.
- Montgomery H. A. C. (1967). The determination of biochemical oxygen demand by respirometric methods. *Water Research* 1, 632-640.
- Nellenschulte T., Kayser R. (1997). Change of particle structure of sewage sludges during mechanical and biological processes with regard to the dewatering result. *Water Science and Technology* 36(4), 293-306.

- Neyens E., Baeyens J., Dewil R., De Heyder B. (2004). Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *Journal of Hazardous Materials* 106, 83-92.
- Nopens I., Sin G., Jiang T., d'Antonio L., Stama S., Zhao J., Vanrolleghem P.A. (2007). Model-based optimisation of the biological performance of a sidestream MBR. *Water Science and Technology* 56(6), 135-143.
- Orhon D., Artan N. (1994). *Modelling of activated sludge systems*. Technomic Press, Lancaster, PA.
- Plattes M., Fiorelli D., Gillé S., Girard C., Henry E., Minette F., O'Nagy O., Schosseler P.M. (2007). Modelling and dynamic simulation of a moving bed bioreactor using respirometry for the estimation of kinetic parameters. *Biochemical Engineering Journal* 33, 253-259.
- Raunkjaer K., Hvitvedjacobsen T., Nielsen P.H. (1994). Measurement of Pools of Protein, Carbohydrate and Lipid in Domestic Waste-Water. *Water Research* 28(2), 251-262.
- Ricci N. (1989). *Lezioni di Protozoologia*. Libreria Baroni, Pisa, IT.
- Saroj D. P., Guglielmi G., Chiarani D., Andreottola G. (2008). Modeling and simulation of membrane bioreactors by incorporating simultaneous storage and growth concept: an especial attention to fouling while modeling the biological process. *Desalination* 221, 475-482.
- Saveyn H., Meersseman S., Thas O., Van der Meer P. (2005). Influence of polyelectrolyte characteristics on pressure-driven activated sludge dewatering. *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering Aspects* 262, 40-51.
- Sin G., Villez K., Vanrolleghem P.A. (2006). Application of a model-based optimisation methodology for nutrient removing SBRs leads to falsification of the model. *Water Science and Technology* 53(4-5), 95-103.
- Sirini P. (2002). *Ingegneria Sanitaria Ambientale*. McGraw Hill, Milano, IT.
- Smith C. W., Di Gregorio D., Talcott R.M. (1969). The use of ultrafiltration membrane for activated sludge separation. In: *Proceedings of 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference*, 1300-1310., Purdue University, Indiana, USA.
- Smolders G. J. F., Klop J.M., Van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1995). A metabolic model of the biological phosphorus removal process; effect of the sludge retention time. *Biotechnology and Bioengineering* 48, 222-233.
- Spanjers H., Vanrolleghem P.A. (1995). Respirometry as a tool for rapid characterization of wastewater and activated sludge. *Water Science and Technology* 31(2), 105-114.

- Spanjers H., Vanrolleghem P.A., Olsson G., Dold P.L. (1998). *Respirometry in Control of the Activated Sludge Process: Principles*. IAWQ Scientific and Technical Report No. 7, London, UK.
- Spinosa L., Vesilind P.A. (2001). *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*. IWA Publishing, London, UK.
- Stephenson T., Judd S., Jefferson B., Brindle K. (2000). *Membrane bioreactors for wastewater treatment*. IWA Pub., London, UK.
- Ubay Cokgor E., Ozdemir S., Karahan O., Insel G., Orhon D. (2007). Critical appraisal of respirometric methods for metal inhibition on activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 139(2), 332-339.
- Vanrolleghem P. A., Gillot S. (2002). Robustness and economic measures as control benchmark performance criteria. *Water Science and Technology* 45(4-5), 117-126.
- Vanrolleghem P. A., Spanjers H., Petersen B., Ginestet P., Takacs I. (1999). Estimating (combinations of) activated sludge model No. 1 parameters and components by respirometry. *Water Science and Technology* 39(1), 195-214.
- Vaxelaire J., Cézac P. (2004). Moisture distribution in activated sludges: a review. *Water Research* 38, 2215-2230.
- Vesilind P. A. (1994). The role of water in sludge dewatering. *Water Environment Research* 66(1), 4-11.
- Vismara R. (1998). *Depurazione biologica*. Biblioteca Scientifica Hoepli, Milano, IT.
- Wagner J., Rosenwinkel K.H. (2000). Sludge production in membrane bioreactors under different conditions. *Water Science and Technology* 41(10/11), 251-258.
- Wintgens T., Rosen J., Melin T., Brepols C., Drensla K., Engelhardt N. (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 216, 55-65.
- Witzig R., Manz W., Rosenberger S., Krüger U., Kraume M., Szewzyk U. (2002). Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. *Water Research* 36(2), 394-402.
- Yamamoto K., Hiasa H., Talat M., Matsuo T. (1989). Direct solid liquid separations using hollow fiber membranes in activated sludge aeration tank. *Water Science and Technology* 21(4), 43-54.
- Yang W., Cicek N., Ilg J. (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of Membrane Science* 270, 201-211.

- Yetis U., GOKCAY C.F. (1989). Effect of nickel(II) on activated sludge. *Water Research* 23(8), 1003-1007.
- Yin X., Han P., Lu X., Wang Y. (2004). A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pre-treatment. *Ultrasonic Sonochemistry* 11, 337-348.

ALLEGATI

ALLEGATI AL CAPITOLO 3. Modellazione

Tabella A.I. Notazione matriciale del modello matematico ASMI

		Componenti												Cinetiche	
		S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	X_P	S_O	S_{NO}	S_{NH}	S_{ND}	X_{ND}		S_{ALK}
Processi	Crescita aerobica H		$-1/Y_H$			1			$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$		$-ixb$			$-\frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S+S_S} \frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} X_{B,H}$
	Crescita anossica H		$-1/Y_H$			1			$-\frac{1-Y_H}{2,86Y_H}$		$-ixb$			$-\frac{1-Y_H}{14 \cdot 2,86 \cdot Y_H} - \frac{i_{XB}}{14}$	$\hat{\mu}_H \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \cdot \eta_g \cdot X_{B,H}$
	Crescita aerobica A						1		$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$	$1/Y_A$	$-ixb-1/Y_A$			$-\frac{i_{XB}}{14} - \frac{1}{7 \cdot Y_A}$	$\hat{\mu}_A \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \frac{S_O}{K_{O,A}+S_O} X_{B,A}$
	Decadimento H				$1-fp$	-1		fp						$ixb-fp \cdot ixp$	$b_H X_{B,H}$
	Decadimento A				$1-fp$	-1		fp						$ixb-fp \cdot ixp$	$b_A X_{B,A}$
	Ammonificazione										1	-1		$1/14$	$k_a S_{ND} X_{B,H}$
	Idrolisi organico		1		-1										$k_h \frac{X_S / X_{B,H}}{K_X + X_S / X_{B,H}} \left[\frac{S_O}{K_{O,H} + S_O} + \right.$ $\left. + \eta_h \frac{K_{O,H}}{K_{O,H} + S_O} \frac{S_{NO}}{K_{NO} + S_{NO}} \right] X_{B,H}$
	Idrolisi azoto organico											1	-1		$\rho_7 \left(\frac{X_{ND}}{X_S} \right)$

Tabella A.II. Notazione matriciale del modello matematico ASM3

		Componenti												
		S_O	S_I	S_S	S_{NH}	S_N	S_{NO}	S_{ALK}	X_I	X_S	$X_{B,H}$	X_{STO}	$X_{B,A}$	X_{SS}
Processi	Idrolisi		f_{SI}	$1 - f_{SI}$	$i_{N,X_S} - f_{S_I} \cdot i_{N,S_I} - (1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}$			$\left(\frac{i_{N,X_S}}{14}\right) - \left(\frac{f_{S_I} \cdot i_{N,S_I}}{14}\right) - \left(\frac{(1 - f_{S_I}) \cdot i_{N,S_S}}{14}\right)$		-1				$-i_{N,X_S}$
	Accumulo aerobico S_S	$-(1 - Y_{STO,O})$		-1	i_{N,S_S}			$\left(\frac{i_{N,S_S}}{14}\right)$				$Y_{STO,O}$		$0,6 \cdot Y_{STO,O}$
	Accumulo anossico S_S			-1	i_{N,S_S}	$\left(\frac{1 - Y_{STO,NO}}{2,86}\right)$	$-\left(\frac{1 - Y_{STO,NO}}{2,86}\right)$	$\left(\frac{i_{N,S_S}}{14}\right) + \left(\frac{1 - Y_{STO,NO}}{14 \cdot 2,86}\right)$				$Y_{STO,NO}$		$0,6 \cdot Y_{STO,NO}$
	crescita aerobica X_H	$-\left(\frac{1 - Y_{H,O}}{Y_{H,O}}\right)$			$-i_{N,BM}$			$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right)$			1	$-\left(\frac{1}{Y_{H,O}}\right)$		$i_{SS,BM} - \frac{0,6}{Y_{STO,O}}$
	crescita anossica X_H				$-i_{N,BM}$	$\left(\frac{1 - Y_{H,NO}}{2,86 \cdot Y_{H,NO}}\right)$	$-\left(\frac{1 - Y_{H,NO}}{2,86 \cdot Y_{H,NO}}\right)$	$\left(\frac{1 - Y_{H,NO}}{14 \cdot 2,86 \cdot Y_{H,NO}}\right) - \left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right)$			1	$-\left(\frac{1}{Y_{H,NO}}\right)$		$i_{SS,BM} - \frac{0,6}{Y_{STO,NO}}$
	respirazione endogena aerobica X_H	$-(1 - f_I)$			$i_{N,BM} - f_I \cdot i_{N,X_I}$			$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right) - \left(\frac{f_I \cdot i_{N,X_I}}{14}\right)$	f_I		-1			$f_I \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
	respirazione endogena anossica X_H				$i_{N,BM} - f_I \cdot i_{N,X_I}$	$\left(\frac{1 - f_I}{2,86}\right)$	$-\left(\frac{1 - f_I}{2,86}\right)$	$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right) - \left(\frac{f_I \cdot i_{N,X_I}}{14}\right) + \left(\frac{1 - f_I}{14 \cdot 2,86}\right)$	f_I		-1			$f_I \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
	respirazione aerobica X_{STO}	-1										-1		$0,6$
	respirazione anossica X_{STO}					$\left(\frac{1}{2,86}\right)$	$-\left(\frac{1}{2,86}\right)$	$\left(\frac{1}{14 \cdot 2,86}\right)$				-1		$0,6$
	crescita aerobica X_A	$-\left(\frac{4,57 - Y_A}{Y_A}\right)$			$-\left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A}\right)$		$\left(\frac{1}{Y_A}\right)$	$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right) - \left(\frac{1}{7 \cdot Y_A}\right)$					1	$i_{SS,BM}$
	respirazione endogena aerobica X_A	$-(1 - f_I)$			$i_{N,BM} - f_I \cdot i_{N,X_I}$			$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right) - \left(\frac{f_I \cdot i_{N,X_I}}{14}\right)$	f_I				-1	$f_I \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$
	respirazione endogena anossica X_A				$i_{N,BM} - f_I \cdot i_{N,X_I}$	$\left(\frac{1 - f_I}{2,86}\right)$	$-\left(\frac{1 - f_I}{2,86}\right)$	$\left(\frac{i_{N,BM}}{14}\right) - \left(\frac{f_I \cdot i_{N,X_I}}{14}\right) + \left(\frac{1 - f_I}{14 \cdot 2,86}\right)$	f_I				-1	$f_I \cdot i_{SS,X_I} - i_{SS,BM}$

Tabella A.III. Notazione matriciale del modello matematico di Lu et al.

		Componenti											Cinetiche						
		S_I	S_S	X_I	X_S	$X_{B,H}$	$X_{B,A}$	S_{UAP}	S_{BAP}	S_O	S_{NO}	S_{NH}		S_{ND}	X_{ND}				
Processi	Crescita aerobica H		$-\frac{1}{Y_H}$			1		$\gamma_{UAP,H}$		$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$				i_{XB}			$\hat{\mu}_H \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} \cdot X_{B,H}$		
						1		$\gamma_{UAP,H}$	$-\frac{1}{Y_{SMP}}$	$-\frac{1-Y_{SMP}}{Y_{SMP}}$				i_{XB}			$\hat{\mu}_{SMP} \cdot \frac{S_{SMP}}{K_{SMP}+S_{SMP}} \cdot \frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} \cdot X_{B,H}$		
	Crescita anossica H		$-\frac{1}{Y_H}$			1		$\gamma_{UAP,H}$			$-\frac{1-Y_H}{2,86 \cdot Y_H}$			i_{XB}			$\hat{\mu}_H \cdot \frac{S_S}{K_S+S_S} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \cdot \eta_g \cdot X_{B,H}$		
						1		$\gamma_{UAP,H}$	$-\frac{1}{Y_{SMP}}$		$-\frac{1-Y_{SMP}}{2,86 \cdot Y_{SMP}}$			i_{XB}			$\hat{\mu}_{SMP} \cdot \frac{S_{SMP}}{K_{SMP}+S_{SMP}} \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \cdot \eta_g \cdot X_{B,H}$		
	Crescita aerobica A						1	$\gamma_{UAP,A}$		$-\frac{4,57-Y_A}{Y_A}$	$-\frac{1}{Y_A}$			$i_{XB} - \frac{1}{Y_A}$			$\hat{\mu}_A \cdot \frac{S_{NH}}{K_{NH}+S_{NH}} \cdot \frac{S_O}{K_{O,A}+S_O} \cdot X_{B,A}$		
	Decadimento H con formazione di particolato			f_P	$1-f_P$	-1												$i_{XB} - f_P \cdot i_{XP}$	$b_H \cdot X_{B,H}$
	Decadimento H con formazione di S_{BAP}	f_B				-1				$1-f_B$								$i_{XB} - f_B \cdot i_{XP}$	$b_{BAP,H} \cdot X_{B,H}$
	Decadimento A con formazione di particolato			f_P	$1-f_P$		-1											$i_{XB} - f_P \cdot i_{XP}$	$b_A \cdot X_{B,A}$
	Decadimento A con formazione di S_{BAP}	f_B					-1			$1-f_B$								$i_{XB} - f_B \cdot i_{XP}$	$b_{BAP,A} \cdot X_{B,A}$
	Ammonificazione													1		-1		$k_a \cdot S_{ND} \cdot X_{B,H}$	
Idrolisi organico		1		-1													$k_x \cdot \frac{X_S / X_{B,H}}{K_x + X_S / X_{B,H}} \cdot \left[\frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} + \eta_h \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \right] \cdot X_{B,H}$		
Idrolisi azoto organico													1		-1		$k_h \cdot \frac{X_S / X_{B,H}}{K_h + X_S / X_{B,H}} \cdot \left[\frac{S_O}{K_{O,H}+S_O} + \eta_h \cdot \frac{K_{O,H}}{K_{O,H}+S_O} \cdot \frac{S_{NO}}{K_{NO}+S_{NO}} \right] \cdot X_{B,H} \cdot \frac{X_{ND}}{X_S}$		

Tabella A.IV. Notazione matriciale del modello matematico proposto

		Componenti										Cinetiche		
		S_S	S_I	X_S	X_I	X_H	X_A	X_{STO}	S_{SMP}	S_{NO}	S_{NH}			
Processi	stoccaggio aerobico di S_S	-1						$Y_{STO,O}$				$i_{N,SS}$	$r_1 = k_{STO} * (S_S / (K_S + S_S)) * (S_O / (K_{O,H} + S_O)) * X_H$	
	stoccaggio anossico di S_S	-1						$Y_{STO:NO}$		$-(1 - Y_{STO:NOX}) / 2,86$		$i_{N,SS}$	$r_2 = h_{NOX} * k_{STO} * (S_S / (K_S + S_S)) * (S_{NO} / (K_{NO} + S_{NO})) * X_H$	
	stoccaggio aerobico di S_{SMP}							$Y_{STO,O}$	-1 (S_{BAP})			$i_{N,SMP}$	$r_3 = k_{STO} * (S_{SMP} / (K_{SMP} + S_{SMP})) * (S_O / (K_{O,H} + S_O)) * X_H$	
	stoccaggio anossico di S_{SMP}							$Y_{STO:NO}$	-1 (S_{BAP})	$-(1 - Y_{STO:NOX}) / 2,86$		$i_{N,SMP}$	$r_4 = h_{NOX} * k_{STO} * (S_{SMP} / (K_{SMP} + S_{SMP})) * (S_{NOX} / (K_{NOX} + S_{NOX})) * X_H$	
	crescita aerobica di X_H su X_{STO}					1		$-1/Y_{H,O}$	$\gamma_{UAP,H}$ (S_{UAP})			$-i_{N,BM}$	$r_5 = m_H * (S_O / (K_{O,H} + S_O)) * [(X_{STO}/X_H) / (K_{STO} + (X_{STO}/X_H))] * X_H$	
	crescita anossica di X_H su X_{STO} (denitrificazione)					1		$-1/Y_{H,NO}$	$\gamma_{UAP,H}$ (S_{UAP})	$-(1 - Y_{H,NO}) / 2,86 * Y_{H,NO}$		$-i_{N,BM}$	$r_6 = m_H * h_{NOX} * [(X_{STO}/X_H) / (K_{STO} + (X_{STO}/X_H))] * (S_{NOX} / (K_{NOX} + S_{NOX})) * X_H$	
	crescita aerobica microrganismi autotrofi						1		$\gamma_{UAP,A}$ (S_{UAP})	$1/Y_A$		$-(i_{N,BM} + 1/Y_A)$	$r_7 = m_A * (S_{NH} / (K_{NH} + S_{NH})) * (S_O / (K_{O,A} + S_O)) * X_A$	
	decadimento di mic. H con formazione di particolato			$1 - f_P$	f_P	-1							$i_{N,BM}$	$r_8 = b_H * X_H$
	decadimento di mic. H con formazione di BAP			f_B		-1			$1 - f_B$ (S_{BAP})				$i_{N,BM}$	$r_9 = b_{BAP,H} * X_H$
	decadimento di mic. A con formazione di particolato			$1 - f_P$	f_P		-1						$i_{N,BM}$	$r_{10} = b_A * X_A$
	decadimento di mic. A con formazione di BAP			f_B			-1		$1 - f_B$ (S_{BAP})				$i_{N,BM}$	$r_{11} = b_{BAP,A} * X_A$
	idrolisi in fase aerobica di sostanza organica particolata			-1					1 (S_{BAP})					$r_{12} = k_h * [(X_S/X_H) / (K_X + (X_S/X_H))] * (S_O / (K_{O,H} + S_O)) * X_H$
	idrolisi in fase anossica di sostanza organica particolata			-1					1 (S_{BAP})					$r_{13} = k_h * h_h * [(X_S/X_H) / (K_X + (X_S/X_H))] * (S_{NO} / (K_{NO} + S_{NO})) * X_H$
	decadimento di X_{sto}							-1						$r_{14} = b_{STO} * X_{STO}$

Equazioni di bilancio di massa per il reattore di denitrificazione

1.
$$V_D \cdot \frac{dS_S^D}{dt} = Q_0 S_s^0 + RQ_0 S_s^N - (1+R)Q_0 S_s^D - \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{S_S^D}{K_S + S_S^D} X_H^D V_D$$
2.
$$V_D \cdot \frac{dS_I^D}{dt} = Q_0 S_I^0 + RQ_0 S_I^N - (1+R)Q_0 S_I^D + f_B \cdot b_{BAP,H} \cdot X_H \cdot V_D + f_B \cdot b_{BAP,A} \cdot X_A \cdot V_D$$
3.
$$V_D \cdot \frac{dX_S^D}{dt} = Q_0 X_s^0 + RQ_0 X_s^N - (1+R)Q_0 X_s^D + (1-f_p) \cdot (b_H X_H^D + b_A X_A^D) \cdot V_D - k_h \frac{X_S^D / X_H^D}{K_X + X_S^D / X_H^D} \eta_h \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} X_H^D V_D$$
4.
$$V_D \cdot \frac{dX_I^D}{dt} = Q_0 X_I^0 + RQ_0 X_I^N - (1+R)Q_0 X_I^D + f_p \cdot b_H \cdot X_H \cdot V_D + f_p \cdot b_A \cdot X_A \cdot V_D$$
5.
$$V_D \cdot \frac{dX_H^D}{dt} = Q_0 X_H^0 + RQ_0 X_H^N - (1+R)Q_0 X_H^D + \mu_H \eta_{NO} \frac{K_{O,H}}{S_O^D + K_{O,H}} \frac{X_{STO}^D / X_H^D}{K + X_{STO}^D / X_H^D} X_H^D V_D - b_H X_H^D V_D - b_{BAP,H} X_H^D V_D$$
6.
$$V_D \cdot \frac{dX_A^D}{dt} = Q_0 X_A^0 + RQ_0 X_A^N - (1+R)Q_0 X_A^D - b_A X_A^D V_D - b_{BAP,A} X_A^D V_D$$
7.
$$V_D \cdot \frac{dX_{STO}^D}{dt} = Q_0 X_{STO}^0 + RQ_0 X_{STO}^N - (1+R)Q_0 X_{STO}^D + Y_{STO,NO} \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \left(\frac{S_S^D}{K_S + S_S^D} + \frac{S_{SMP}^D}{K_{SMP} + S_{SMP}^D} \right) X_H^D V_D +$$

$$- \frac{1}{Y_{H,NO}} \mu_H \eta_{NO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{X_{STO}^D / X_H^D}{K_{STO} + X_{STO}^D / X_H^D} X_H^D V_D - b_{STO} X_{STO}^D V_D$$
8.
$$V_D \cdot \frac{dS_{SMP}^D}{dt} = Q_0 S_{SMP}^0 + RQ_0 S_{SMP}^N - (1+R)Q_0 S_{SMP}^D - \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{S_{SMP}^D}{K_{SMP} + S_{SMP}^D} X_H^D V_D +$$

$$+ (1-f_B)(b_{BAP,H} X_H^D + b_{BAP,A} X_A^D) V_D + k_h \frac{X_S^D / X_H^D}{K_X + X_S^D / X_H^D} \eta_h \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} X_H^D V_D + \gamma_{UAP,H} \mu_H \eta_{NO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{X_{STO}^D / X_H^D}{K_{STO} + X_{STO}^D / X_H^D} X_H^D V_D$$

$$9. \quad V_D \cdot \frac{dS_{NO}^D}{dt} = Q_0 S_{NO}^0 + R Q_0 S_{NO}^N - (1+R) Q_0 S_{NO}^D - \frac{(1-Y_{STO,NO})}{2,86} \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \left(\frac{S_S^D}{K_S + S_S^D} + \frac{S_{SMP}^D}{K_{SMP} + S_{SMP}^D} \right) X_H^D V_D +$$

$$- \frac{(1-Y_{H,NO})}{2,86 \cdot Y_{H,NO}} \mu_H \eta_{NO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{X_{STO}^D / X_H^D}{K + X_{STO}^D / X_H^D} X_H^D V_D$$

$$10. \quad V_D \cdot \frac{dS_{NH}^D}{dt} = Q_0 S_{NH}^0 + R Q_0 S_{NH}^N - (1+R) Q_0 S_{NH}^D + i_{N,S_s} \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \left(\frac{S_S^D}{K_S + S_S^D} \right) V_D +$$

$$+ i_{N,SMP} \eta_{NO} k_{STO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \left(\frac{S_{SMP}^D}{K_{SMP} + S_{SMP}^D} \right) V_D + i_{N,BM} [(b_H + b_{BAP,H}) X_H + (b_A + b_{BAP,A}) X_A] V_D - i_{N,BM} \mu_H \eta_{NO} \frac{S_{NO}^D}{K_{NO} + S_{NO}^D} \frac{X_{STO}^D / X_H^D}{K_{STO} + X_{STO}^D / X_H^D} V_D$$

Equazioni di bilancio di massa per il reattore di nitrificazione combinata

$$1. \quad V_N \cdot \frac{dS_S^N}{dt} = (1+R) Q_0 S_s^D - R Q_0 S_s^N - Q_e S_s^e - Q_w S_s^N - k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_S^N}{K_S + S_S^N} X_H^N V_N$$

$$2. \quad V_N \cdot \frac{dS_I^N}{dt} = (1+R) Q_0 S_I^D - R Q_0 S_I^N - Q_e S_I^e - Q_w S_I^N + f_B \cdot b_{BAP,H} \cdot X_H \cdot V_D + f_B \cdot b_{BAP,A} \cdot X_A \cdot V_D$$

$$3. \quad V_N \cdot \frac{dX_S^N}{dt} = (1+R) Q_0 X_S^D - R Q_0 X_S^N - Q_e X_S^e - Q_w X_S^N + (1-f_p)(b_H X_H^N + b_A X_A^N) V_N - k_h \frac{X_S^N / X_H^N}{K_X + X_S^N / X_H^N} \frac{S_O^N}{K_{O,H} + S_O^N} X_H^N V_N$$

$$4. \quad V_N \cdot \frac{dX_I^N}{dt} = (1+R) Q_0 X_I^D - R Q_0 X_I^N - Q_e X_I^e - Q_w X_I^N + f_p (b_H X_H^N + b_A X_A^N) V_N$$

$$5. \quad V_N \cdot \frac{dX_H^N}{dt} = (1+R) Q_0 X_H^D - R Q_0 X_H^N - Q_e X_H^e - Q_w X_H^N + \mu_H \frac{S_O^N}{S_O^N + K_O} \frac{X_{STO}^N / X_H^N}{K_{STO} + X_{STO}^N / X_H^N} X_H^N V_N - b_H X_H^N V_N - b_{BAP,H} X_H^N V_N$$

$$6. \quad V_N \cdot \frac{dX_A^N}{dt} = (1+R) Q_0 X_A^D - R Q_0 X_A^N - Q_e X_A^e - Q_w X_A^N + \mu_A \frac{S_{NH}^N}{K_{NH} + S_{NH}^N} \frac{S_O^N}{K_A + S_O^N} X_A^N V_N + -b_A X_A^N V_N - b_{A,BAP} X_A^N V_N$$

$$\begin{aligned}
 7. \quad V_N \cdot \frac{dX_{STO}}{dt} &= (1+R)Q_0 X_{STO}^D - RQ_0 X_{STO}^N - Q_e X_{STO}^e - Q_w X_{STO}^N + Y_{STO,O} k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_S^N}{K_S + S_S^N} X_H^N V_N V_N + \\
 &+ Y_{STO,O} k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_{SMP}^N}{K_{SMP} + S_{SMP}^N} X_H^N V_N - \frac{1}{Y_{H,O}} \mu_H \frac{S_O^N}{S_O^N + K_O} \frac{X_{STO}^N / X_H^N}{K_{STO} + X_{STO}^N / X_H^N} X_H^N V_N - b_{sto} X_{STO}^N V_N \\
 8. \quad V_N \cdot \frac{dS_{SMP}}{dt} &= (1+R)Q_0 S_{SMP}^D - RQ_0 S_{SMP}^N - Q_e S_{SMP}^e - Q_w S_{SMP}^N - k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_{SMP}^N}{K_{SMP} + S_{SMP}^N} X_H^N V_N + \\
 &+ (1-f_B)(b_{BAP,H} X_H^N + b_{BAP,A} X_A^N) V_N + k_h \frac{X_S^N / X_H^N}{K_X + X_S^N / X_H^N} \frac{S_O^N}{K_{O,H} + S_O^N} X_H^N V_N + \\
 &+ \gamma_{UAP,H} \mu_H \frac{S_O^N}{S_O^N + K_O} \frac{X_{STO}^N / X_H^N}{K_{STO} + X_{STO}^N / X_H^N} X_H^N V_N + \gamma_{UAP,A} \mu_A \frac{S_{NH}^N}{K_{NH} + S_{NH}^N} \frac{S_O^N}{K_A + S_O^N} X_A^N V_N \\
 9. \quad V_N \cdot \frac{dS_{NO}}{dt} &= (1+R)Q_0 S_{NO}^D - RQ_0 S_{NO}^N - Q_e S_{NO}^e - Q_w S_{NO}^N + \frac{1}{Y_A} \mu_A \frac{S_{NH}^N}{K_{NH} + S_{NH}^N} \frac{S_O^N}{K_A + S_O^N} X_A^N V_N \\
 10. \quad V_N \cdot \frac{dS_{NH}}{dt} &= (1+R)Q_0 S_{NH}^D - RQ_0 S_{NH}^N - Q_e S_{NH}^e - Q_w S_{NH}^N + i_{N,S_s} k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_S^N}{K_S + S_S^N} X_H^N V_N + \\
 &+ i_{N,SMP} k_{STO} \frac{S_O^N}{K_O + S_O^N} \frac{S_{SMP}^N}{K_S + S_{SMP}^N} X_H^N V_N + i_{N,BM} [(b_H + b_{BAP,H}) X_H + (b_A + b_{BAP,A}) X_A] V_N + \\
 &- i_{N,BM} \mu_H \frac{S_O^N}{S_O^N + K_O} \frac{X_{STO}^N / X_H^N}{K_{STO} + X_{STO}^N / X_H^N} X_H^N V_N - \left(i_{N,BM} + \frac{1}{Y_A} \right) \mu_A \frac{S_{NH}^N}{K_{NH} + S_{NH}^N} \frac{S_O^N}{K_A + S_O^N} X_A^N V_N
 \end{aligned}$$

ALLEGATI AL CAPITOLO 6. Analisi ed interpretazione dei risultati

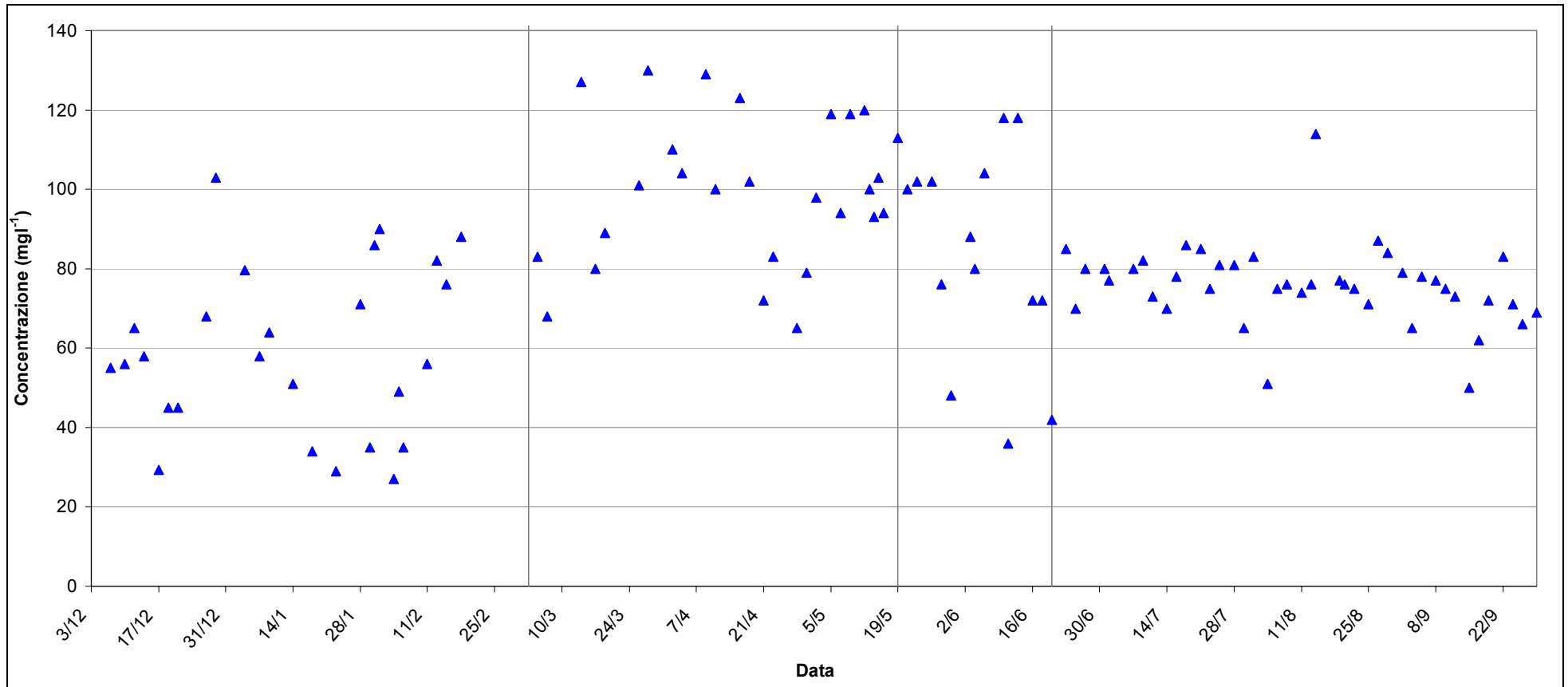


Figura A.1. Concentrazione del COD nell'effluente

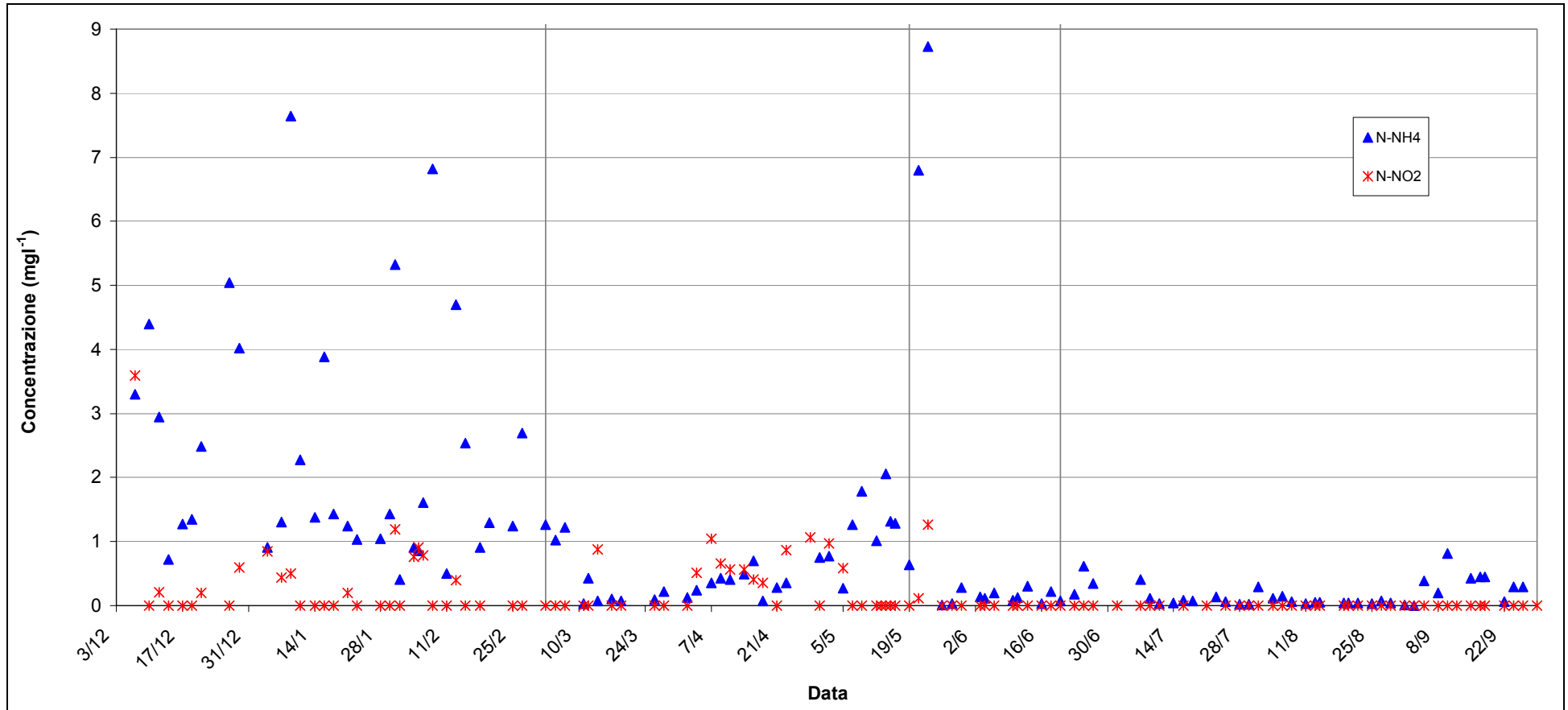


Figura A.2. Concentrazione dell'azoto ammoniacale e nitroso nell'effluente

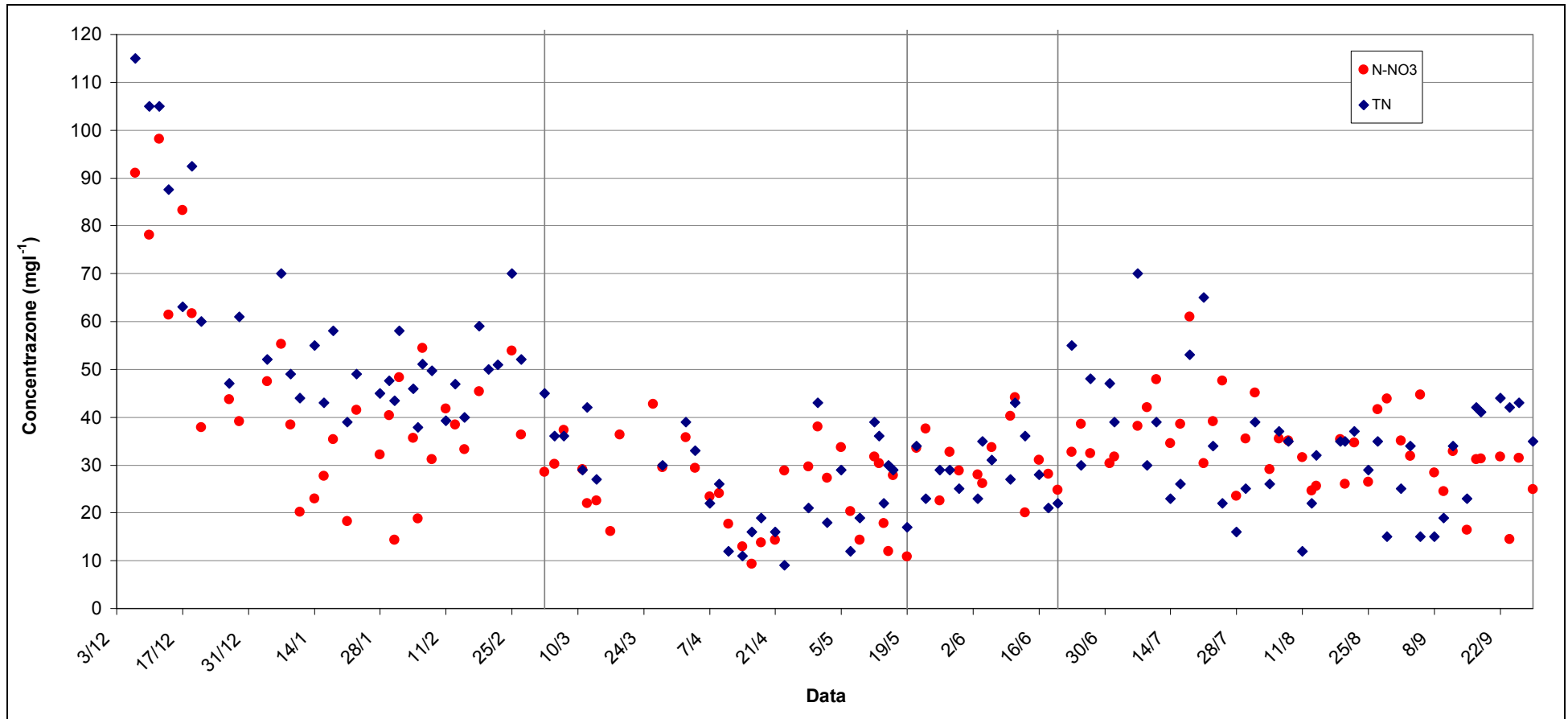


Figura A.3. Concentrazione dell'azoto nitroso e totale nell'effluente

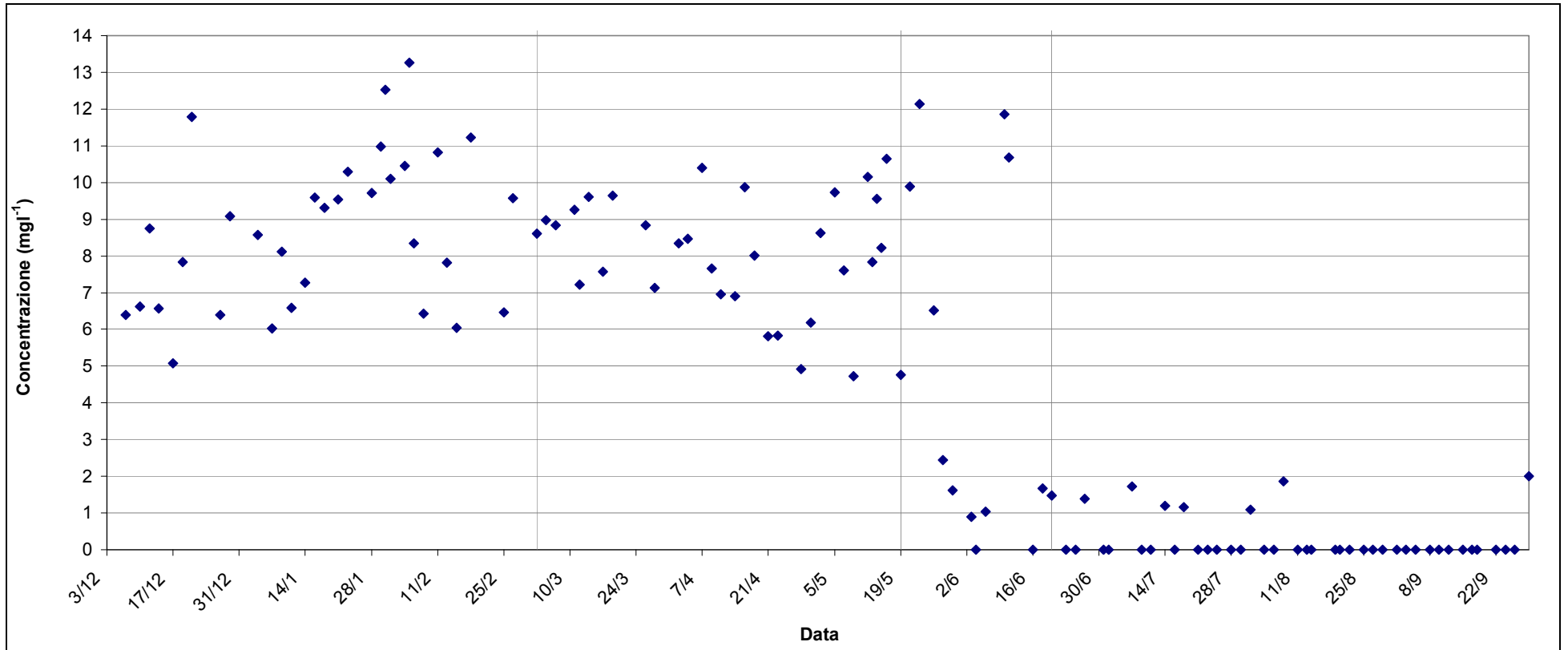


Figura A.4. Concentrazione degli ortofosfati come fosforo nell'effluente

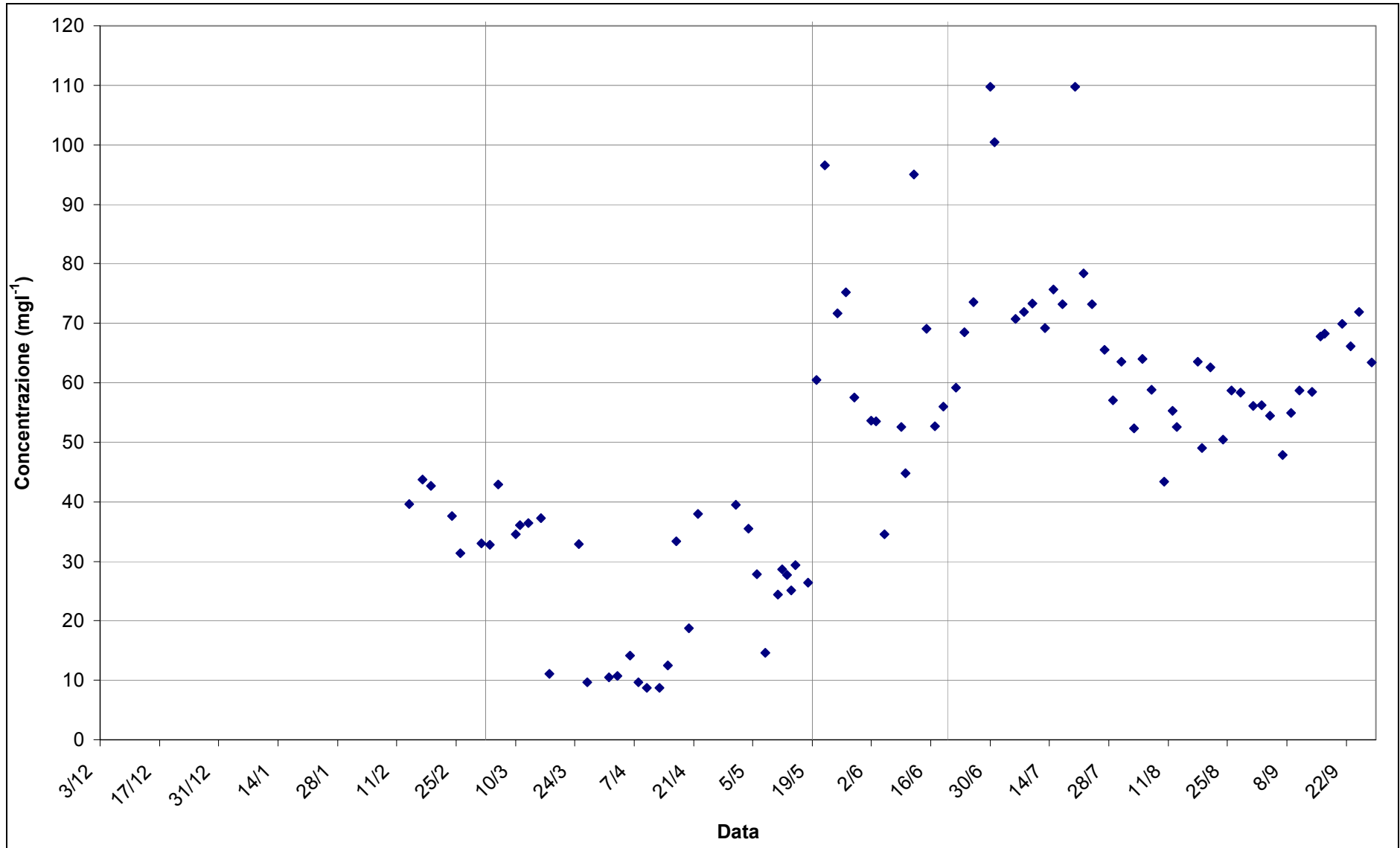


Figura A.5. Concentrazione dei solfati nell'effluente

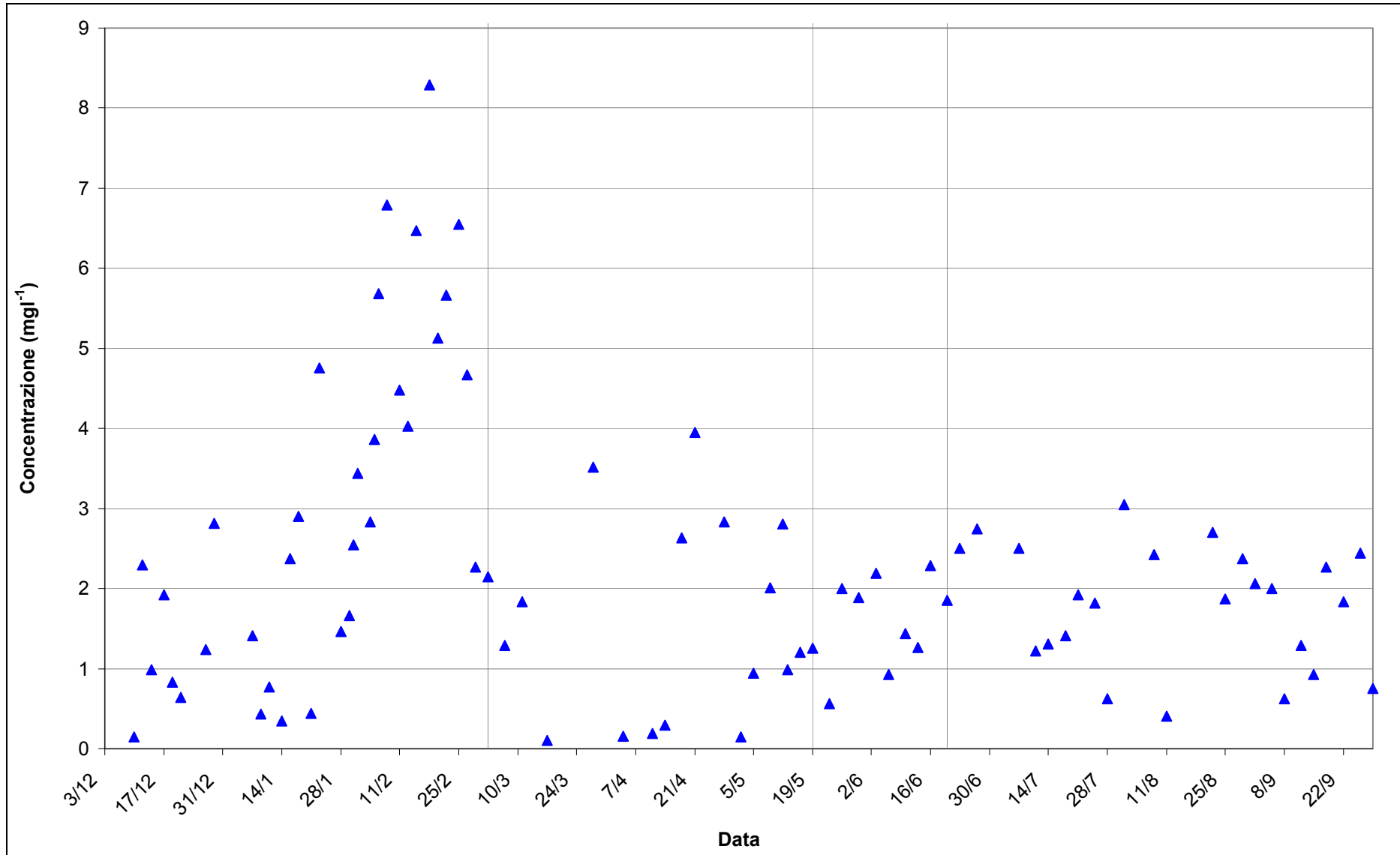


Figura A.6. Concentrazione dei carboidrati nell'effluente

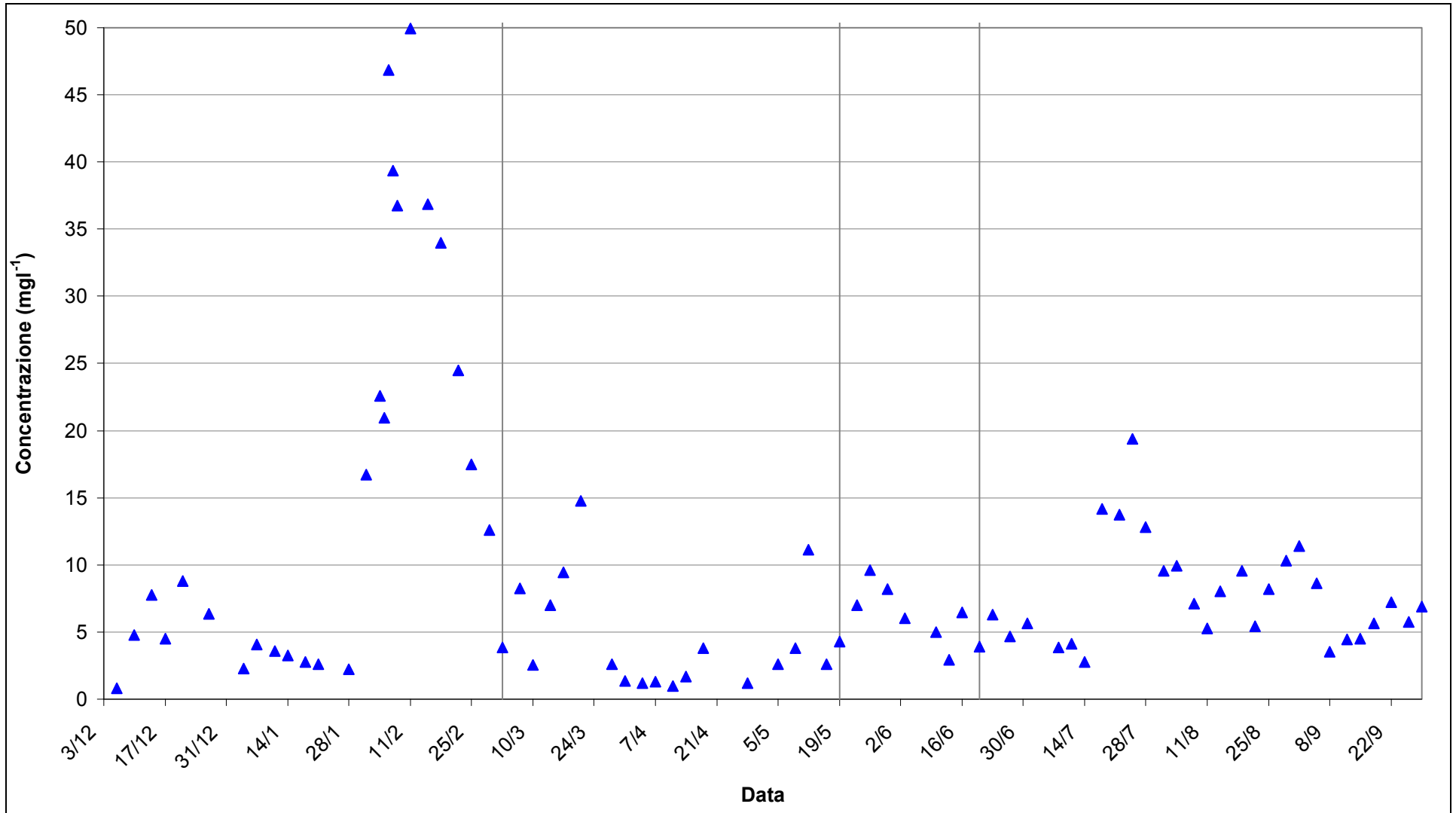


Figura A.7. Concentrazione dei carboidrati negli SMP

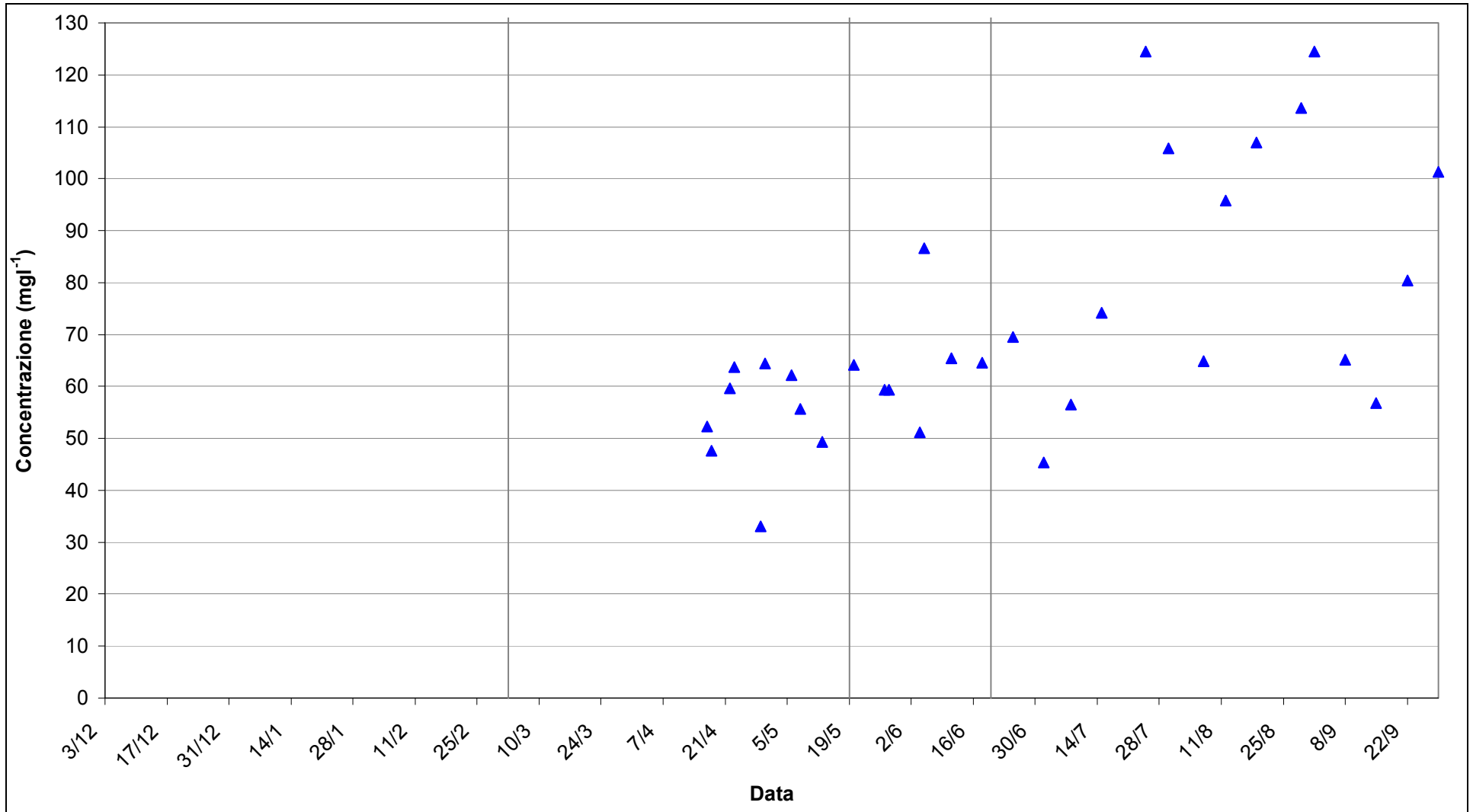


Figura A.8. Concentrazione dei carboidrati negli EPS

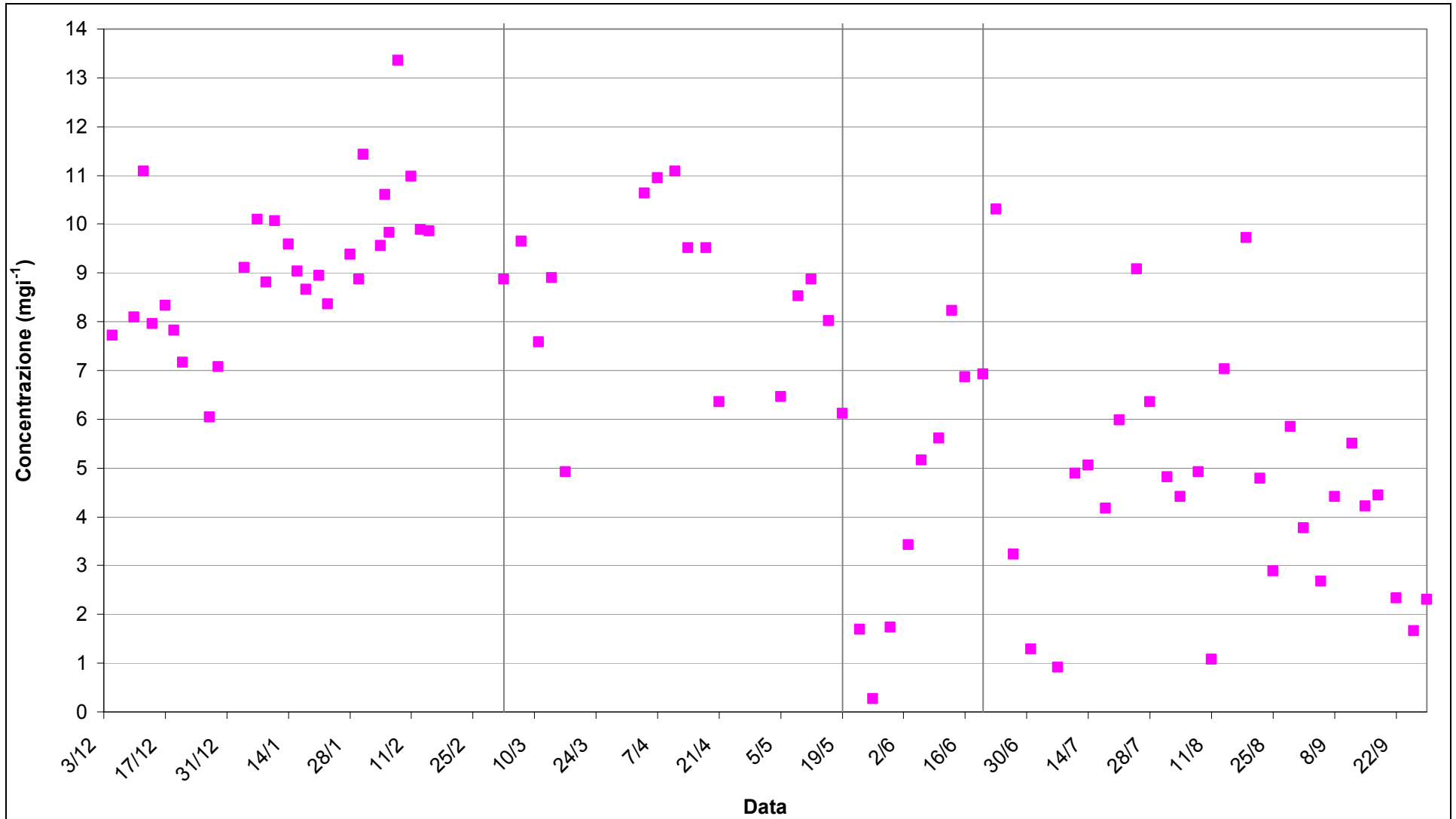


Figura A.9. Concentrazione delle proteine nell'effluente

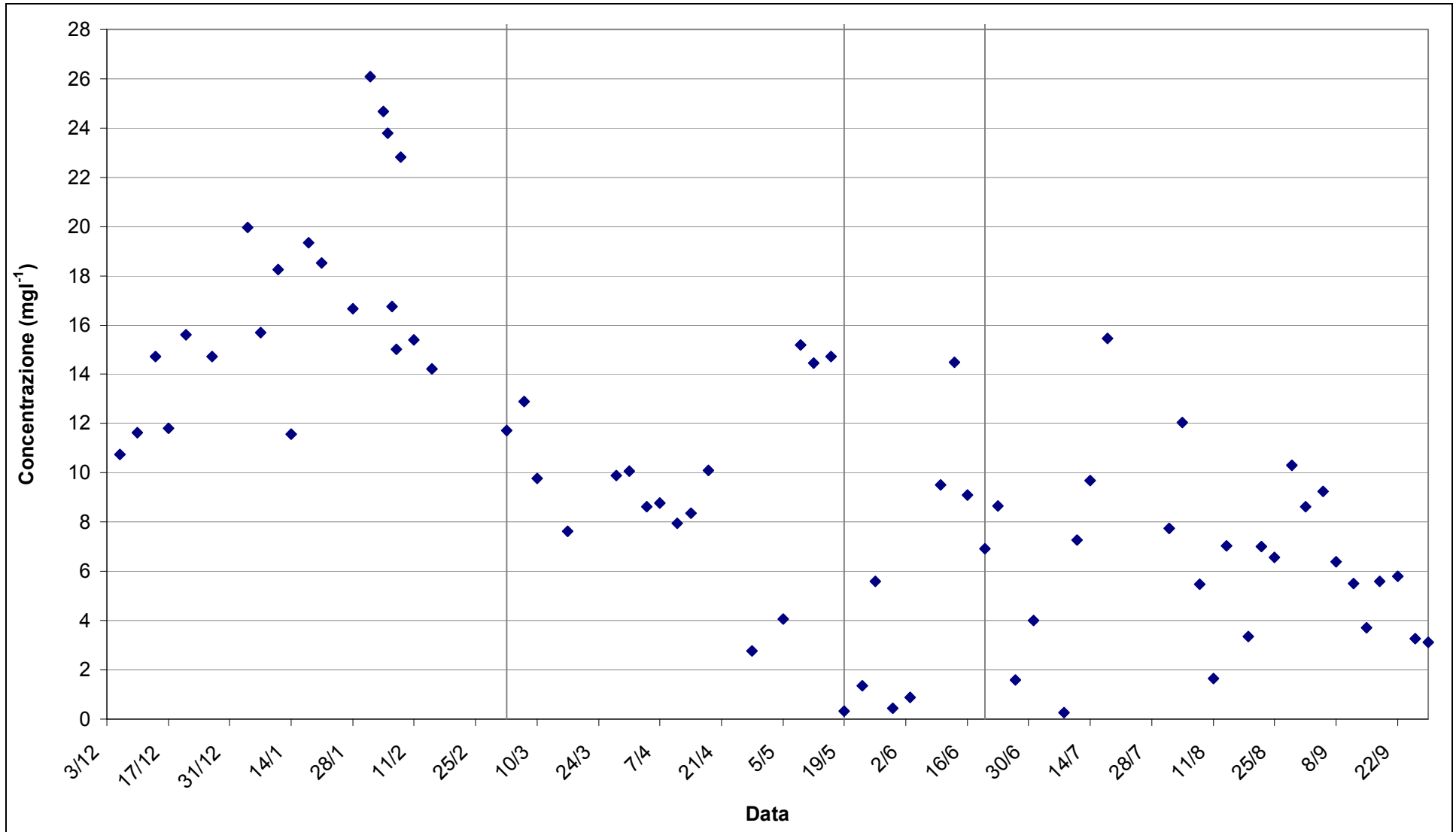


Figura A.10. Concentrazione delle proteine negli SMP

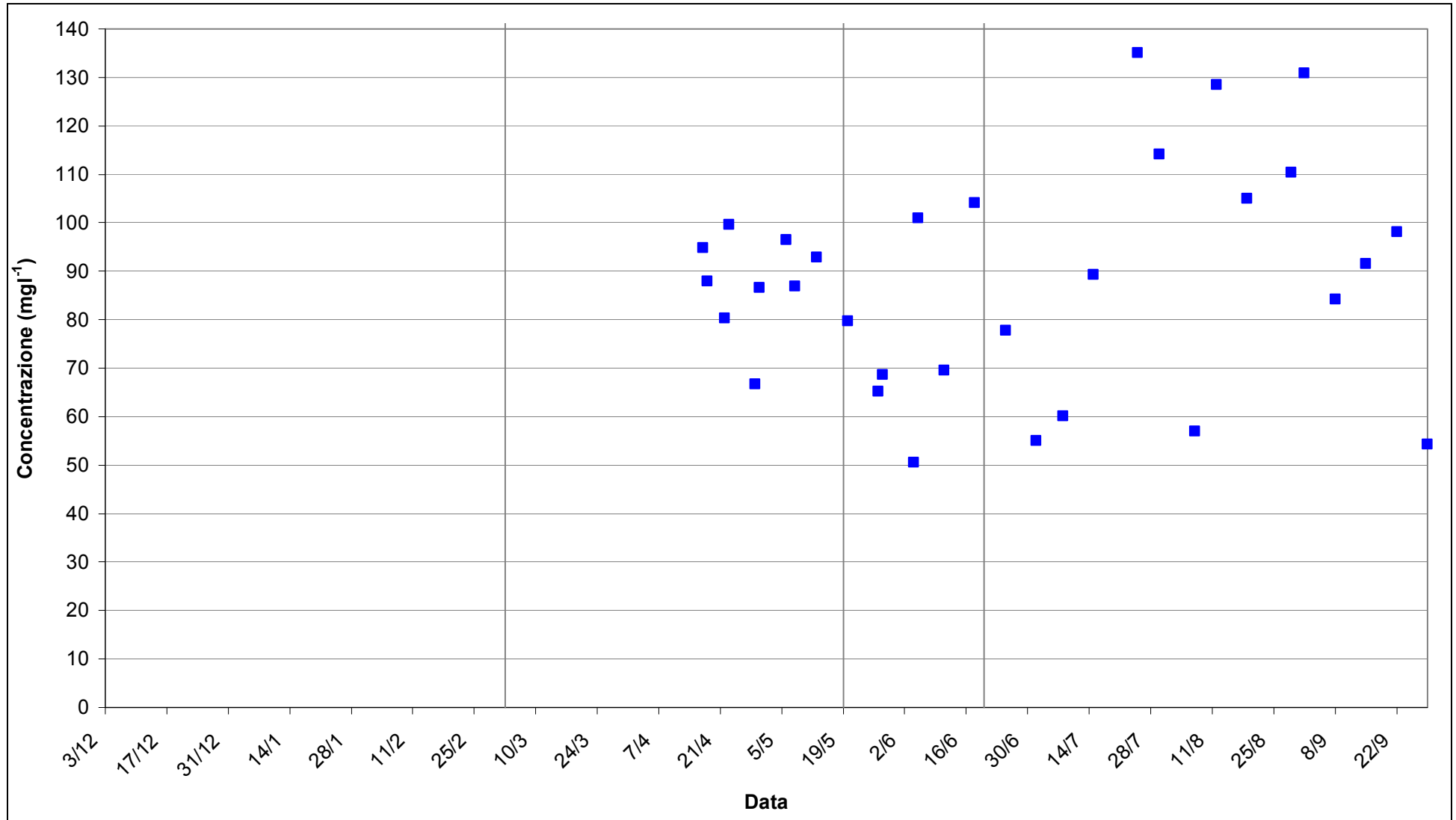


Figura A.11. Concentrazione delle proteine negli EPS

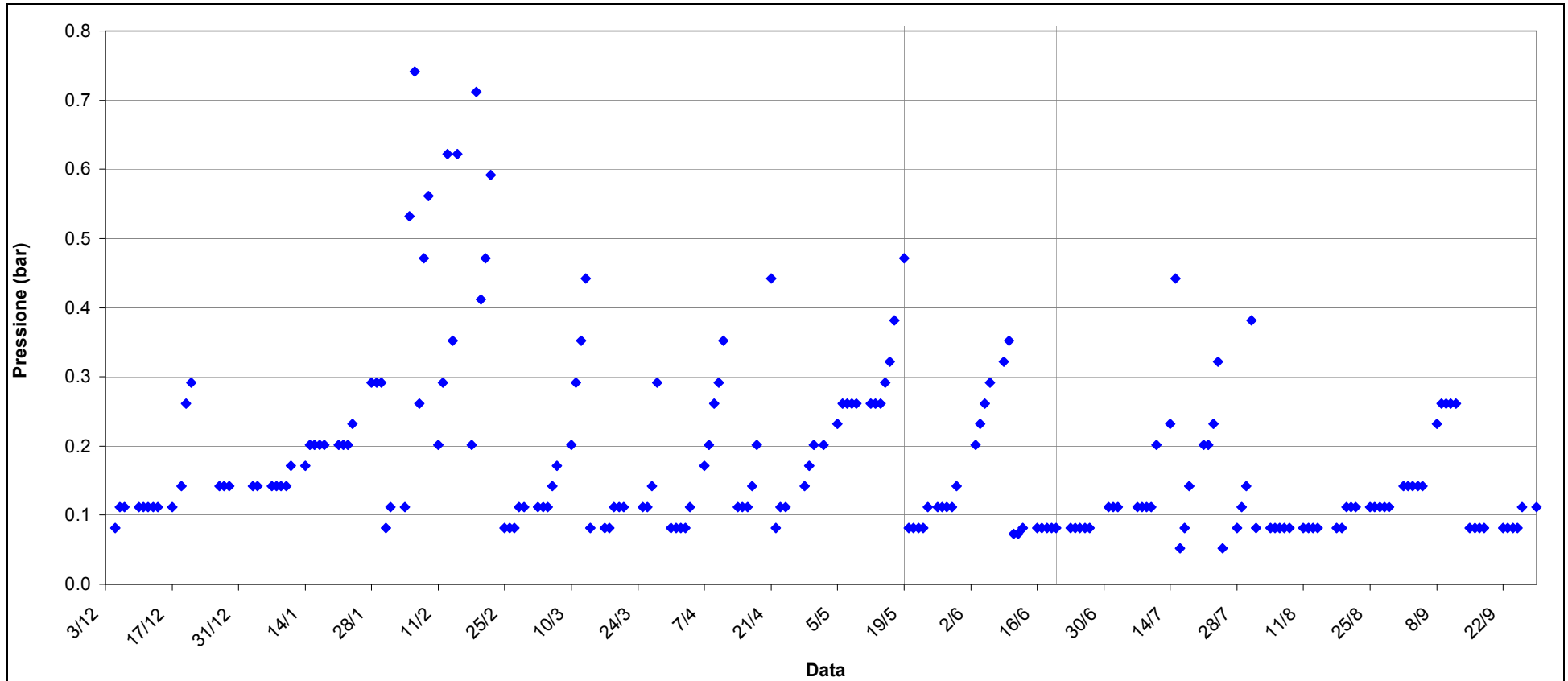


Figura A.12. Pressione trans-membranica

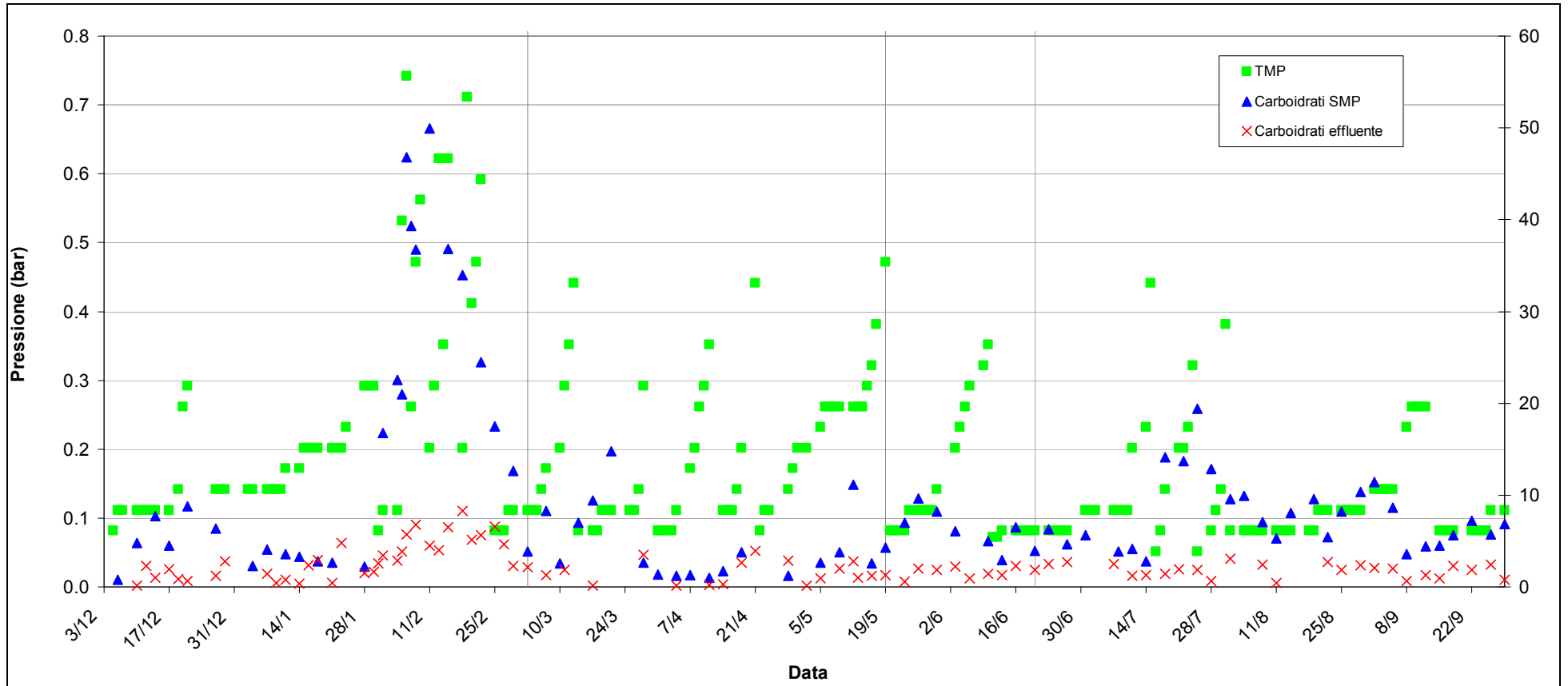


Figura A.13. Sovrapposizione grafico della pressione trans-membranica con quello dei carboidrati nell'effluente e negli SMP

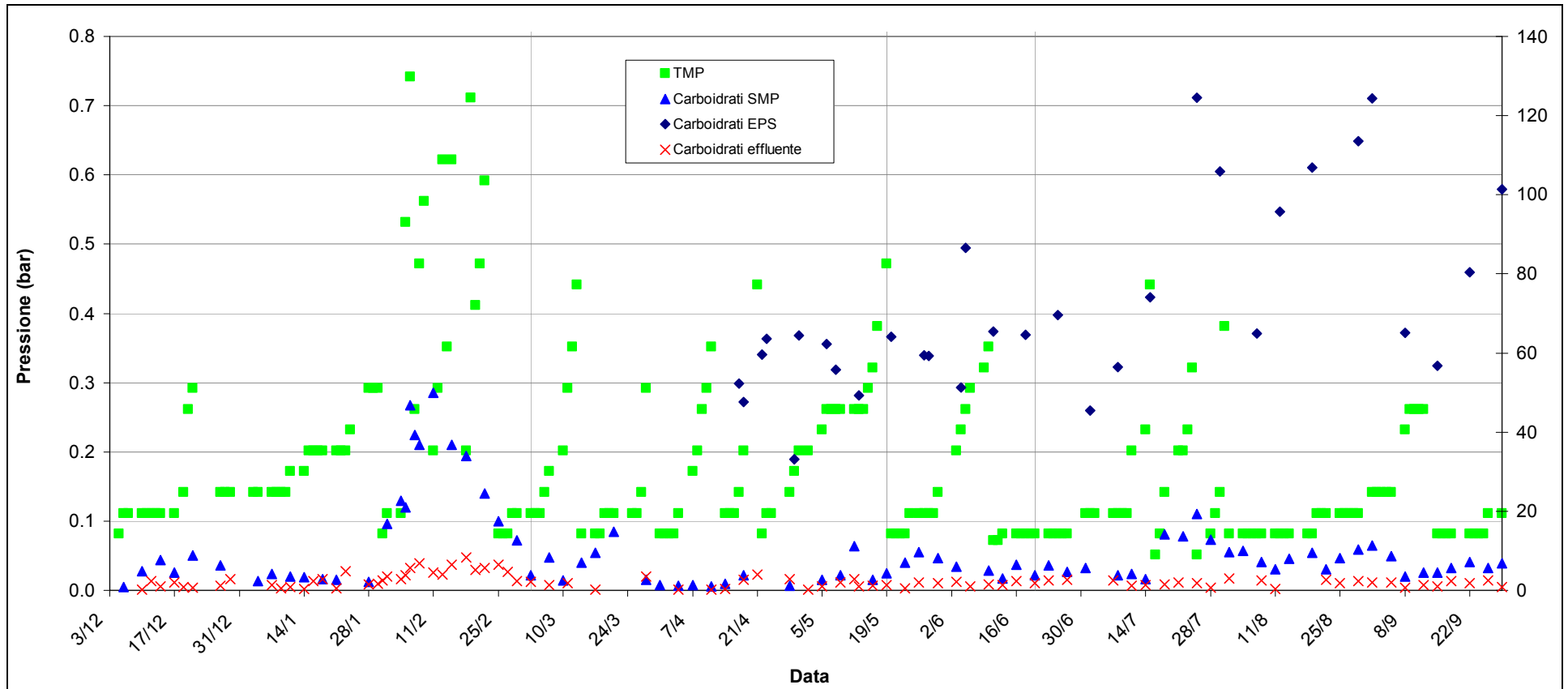


Figura A.14. Sovrapposizione grafico della pressione trans-membranica con quello dei carboidrati nell'effluente, negli SMP e negli EPS

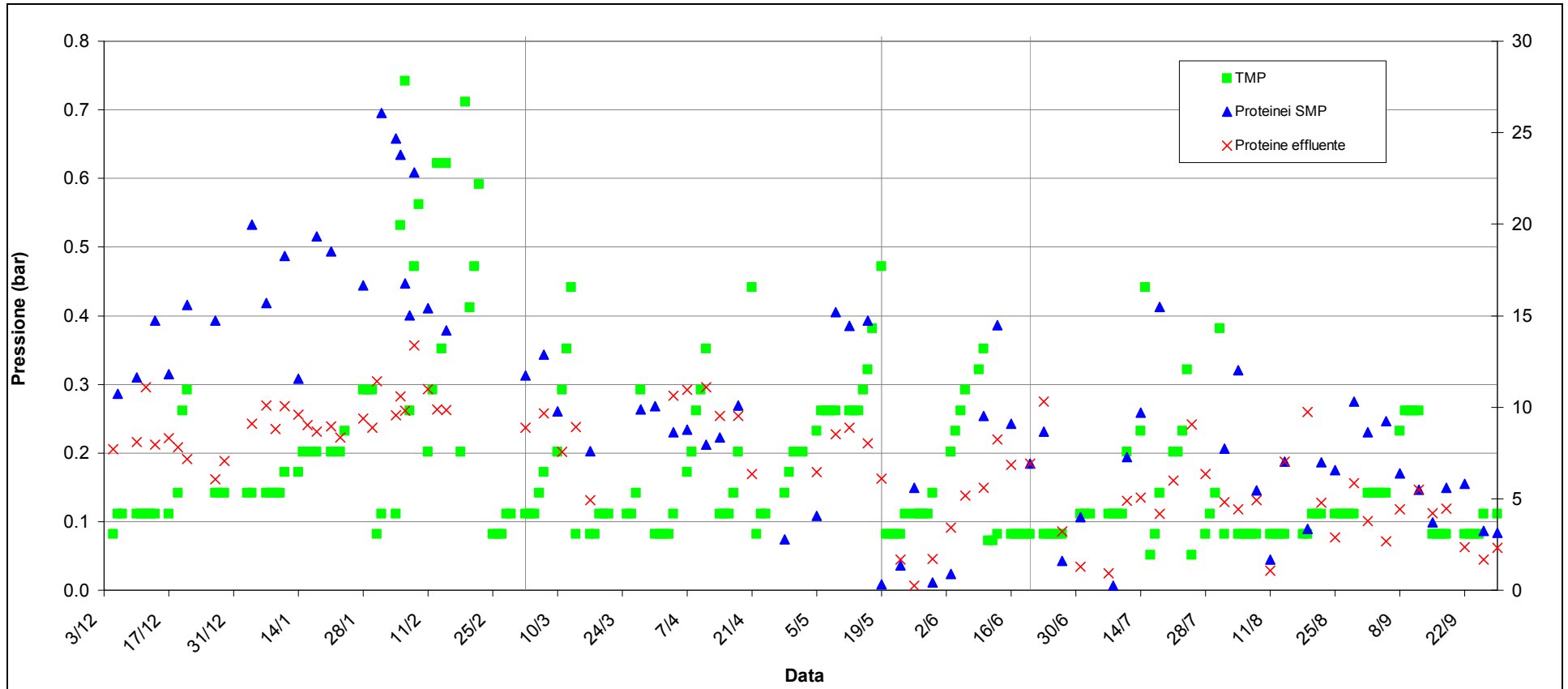


Figura A.15. Sovrapposizione grafico della pressione trans-membranica con quello delle proteine nell'effluente e negli SMP

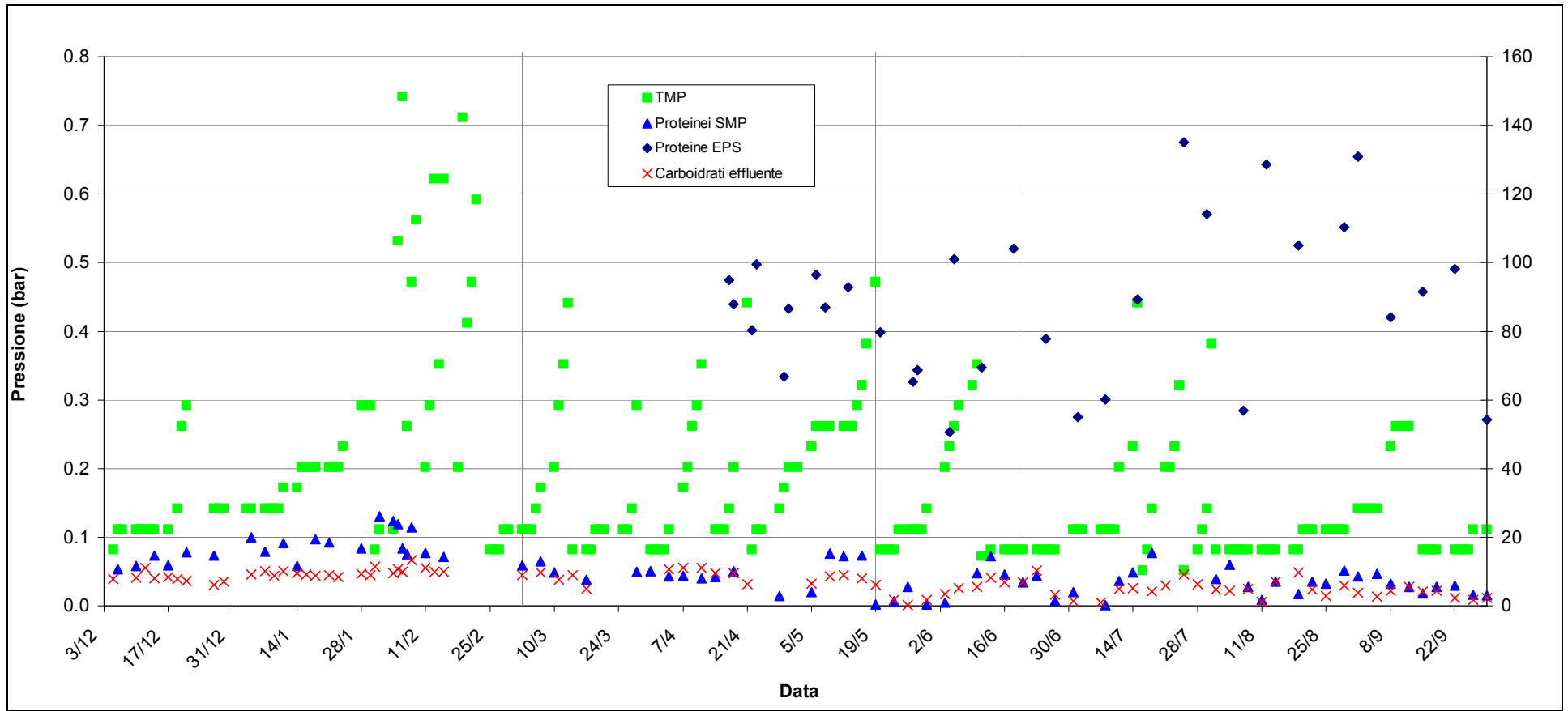


Figura A.16. Sovrapposizione grafico della pressione trans-membranica con quello delle proteine nell'effluente, negli SMP e negli EPS

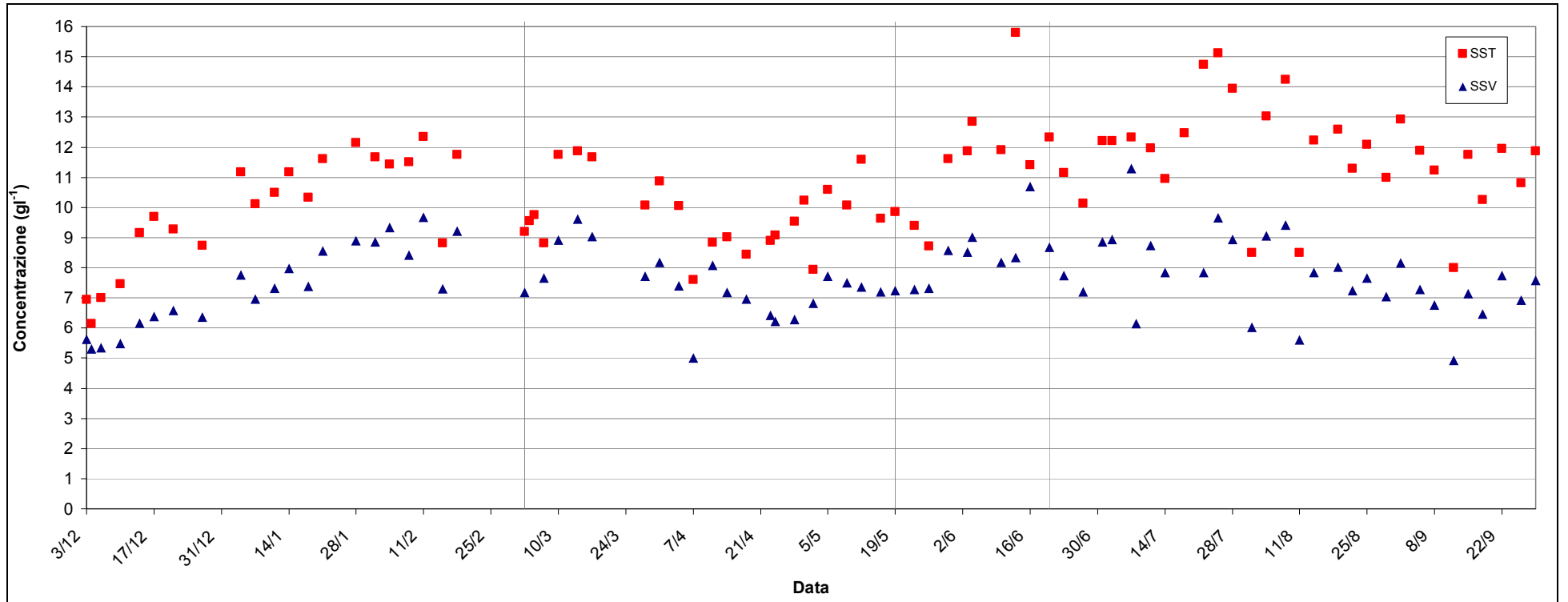


Figura A.17. Concentrazione dei SST e SSV

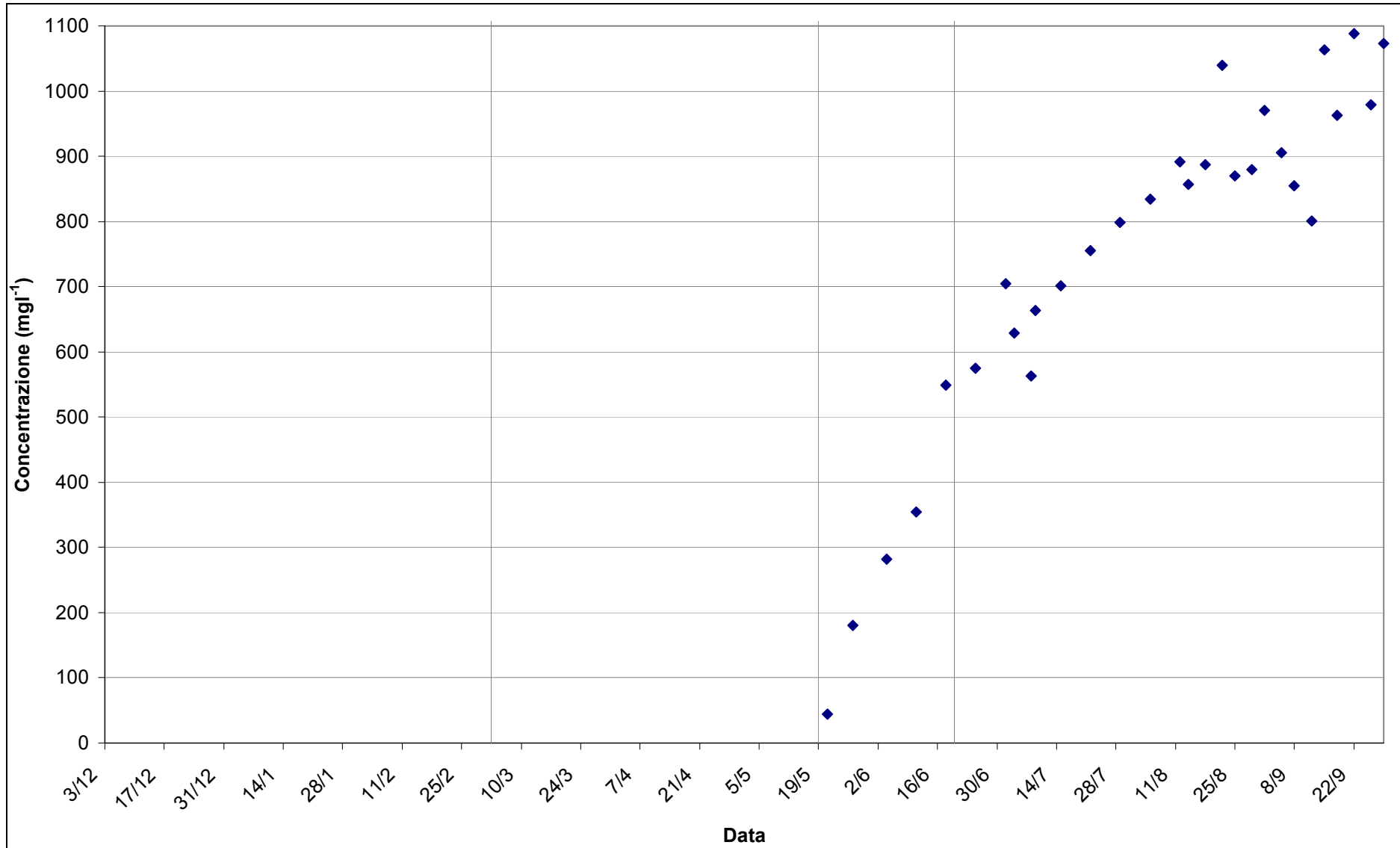


Figura A.18. Concentrazione cromo totale nel fango

Tabella A.V. Risultati della campagna di analisi per la validazione del modello. I valori sono in mg/l¹

Fase	Tempo	Tempo della fase	Campione grezzo	Campione filtrato										SST	SSV	
			COD	COD solubile	Proteine	Carboidrati	Acetato	N-NH ₄	N-NO ₂	N-NO ₃	TN	P-PO4	TP			
<i>Reattore Anaerobico</i>																
<i>Aerobica</i>	0	0				16.439	37.98	7	2.775	0.245	0.954	11.1	10.3			
	9	9			111	16.136	35.33		1.875	0.552	1.19	11.7	10.6			
	17	17			105	15.076	36.53	7	1.228	0.912	2.22	12.2	10.4			
<i>Anossica con ricircolo interno</i>	22	5			124	14.015	38.12		1.447	0.552	1.73	15.4	10.6			
	28	11			110	14.621	38.26	0	1.995	0.25	0.947	11.5	10.8			
<i>Anossica con ricircolo esterno</i>	34	6			124	12.5	37.2		2.326	0.134	0.184	12.1	10.3			
	40	12		8735	112	12.727	34.15	5	2.851	0.093	0.059	10.5	10.6	11.1	6870	6170
<i>Reattore Aerobico/Anossico</i>																
<i>Aerobica</i>	0	0			111	11.667	33.63		2.19	0.172	0.263	10.2	10.3			
	9	9			109				1.094	0.698	1.85	11.1	10.4			
	17	17			132	15.682	35.85		0.217	0.865	3.06	11	10			
<i>Anossica con ricircolo interno</i>	22	5			113				0.518	0.832	2.4	11.1	10.5			
	28	11			113.5	11.288	37.43		0.992	0.501	0.954	10.9	10.3			
<i>Anossica con ricircolo esterno</i>	34	6			114				1.773	0.282	0.698	11.5	10.3			
	40	12		8610	124	15.909	38.43		1.981	0.266	0.464	11.3	10.3	10.7	7530	6230
<i>Circuito della Membrana</i>																
<i>Aerobica</i>	0	0			130	15.53	46.49		0.209	0.056	2.92	12.5	9.75			
	17	17			155	19.167	46.11		0.187	0.037	3.43	12.3	9.8			
<i>Anossica con ricircolo interno</i>	28	11			153	14.697	47.98		0.198	0.059	3.57	12.8	9.72			
<i>Anossica con ricircolo esterno</i>	40	12		10883	139	15.379	46.94		0.192	0.051			9.7	10.2	8470	7750
<i>Effluente</i>																
					14.4	3.106	4.97		0.165	0.066	3.75	5.96	9.81			

Tabella A.VI. Risultati degli scenari analizzati. I valori sono espressi in mg l^{-1}

SRT	Q _{int}	DO	COD	N-NH ₄	N-NO ₃	P-PO ₄
17.55	0.264	2	0.92	0.22	10.97	4.49
17.55	0.432	2	0.96	0.24	10.15	4.34
17.55	0.864	2	0.99	0.28	8.57	4.71
17.55	1.728	2	1.02	0.31	7.50	5.01
17.55	2.592	2	1.01	0.34	7.20	5.19
17.55	3.456	2	1.04	0.25	7.17	5.04
17.55	4.32	2	1.21	0.20	7.49	5.11
17.55	0.864	0.25	37.17	40.13	0.08	9.86
17.55	0.864	0.5	0.60	0.37	6.69	3.52
17.55	0.864	0.75	0.74	0.39	6.79	3.79
17.55	0.864	1	0.84	0.33	7.29	4.04
17.55	0.864	1.25	0.89	0.31	7.41	4.13
17.55	0.864	1.5	0.94	0.29	8.05	4.37
17.55	0.864	1.75	0.99	0.28	8.32	4.56
17.55	0.864	2	0.99	0.28	8.57	4.71
17.55	0.864	2.25	1.02	0.26	8.72	4.90
17.55	0.864	2.5	1.01	0.27	8.99	4.98
17.55	0.864	2.75	1.02	0.26	9.21	5.03
17.55	0.864	3	1.02	0.26	9.35	5.11
17.55	0.864	3.25	1.04	0.25	9.46	5.27
17.55	0.864	3.5	1.03	0.26	9.65	5.31
17.55	0.864	3.75	1.03	0.26	9.81	5.35
17.55	0.864	4	1.05	0.25	10.00	5.45
17.55	0.864	4.25	1.05	0.25	10.07	5.52
17.55	0.864	4.5	1.05	0.25	10.27	5.57
17.55	0.864	4.75	1.05	0.24	10.37	5.70
17.55	0.864	5	1.07	0.24	10.48	5.70
5	0.864	2	1.22	47.33	0.11	1.10
10	0.864	2	0.52	2.65	8.30	3.96
15	0.864	2	0.78	0.35	8.53	4.53
17.55	0.864	2	0.99	0.28	8.57	4.72
20	0.864	2	1.15	0.24	8.56	4.91
25	0.864	2	1.42	0.20	8.32	5.29
30	0.864	2	1.65	0.17	8.13	5.73
45	0.864	2	2.12	0.14	7.76	6.93
60	0.864	2	2.47	0.12	7.48	7.78

Tabella A.VII. Valori stimati per il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane piane

Somministrazione	II	III			II	III	II	III	II	III	Media
	ΔO_2	ΔO_2	COD	θ	Y_H a T prova	Y_H a T prova	T prova	T prova	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C
Prove	mgO ₂ l ⁻¹	mgO ₂ l ⁻¹	mg l ⁻¹		gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	°C	°C	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹
13/02/2008	14.78	15.63	40	1.02	0.631	0.609	22.77	21.88	0.597	0.587	0.592
18/02/2008	19.00	18.08	40	1.02	0.525	0.548	20.99	21.32	0.515	0.534	0.524
12/02/2008	15.09	26.07	40	1.02	0.623	0.348	21.70	22.79	0.602	0.329	0.466

Tabella A.VIII. Valori stimati per il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane tubolari

Somministrazione	II	III			II	III	II	III	II	III	Media
	ΔO_2	ΔO_2	COD	θ	Y_H a T prova	Y_H a T prova	T prova	T prova	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C
Prove	mgO ₂ l ⁻¹	mgO ₂ l ⁻¹	mg l ⁻¹		gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	°C	°C	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹
17/05/2007	19.53	20.61	40	1.02	0.512	0.485	15.00	15.00	0.565	0.535	0.550
29/06/2007	18.71	20.36	40	1.02	0.532	0.491	15.00	15.00	0.588	0.542	0.565
29/06/2007	14.38	16.84	40	1.02	0.641	0.579	15.00	15.00	0.707	0.639	0.673

Tabella A.IX. Valori stimati per il coefficiente di crescita cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto CAS

Somministrazione	II	III			II	III	II	III	II	III	Media
	ΔO_2	ΔO_2	COD	θ	Y_H a T prova	Y_H a T prova	T prova	T prova	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C	Y_H a 20°C
Prove	mgO ₂ l ⁻¹	mgO ₂ l ⁻¹	mg l ⁻¹		gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	°C	°C	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹	gVSS (gCOD) ⁻¹
07/05/2008	15.77	19.82	40	1.02	0.606	0.504	25.09	25.09	0.548	0.456	0.502
27/05/2008	16.21	18.60	40	1.02	0.595	0.535	25.03	24.35	0.538	0.491	0.515
27/05/2008	8.18	12.75	40	1.02	0.796	0.681	25.84	26.82	0.709	0.595	0.652

Tabella A.X. Valori stimati per la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane piane

	b_H a T prova	b_H a T prova	θ	T prova	b_H a 20°C
Prove	h^{-1}	d^{-1}		°C	d^{-1}
02/05/2008	0.0121	0.290	1.08	23.93	0.215
02/05/2008	0.0171	0.410	1.08	25.37	0.271
09/05/2008	0.0104	0.250	1.08	24.31	0.179

Tabella A.XI. Valori stimati per la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane tubolari

	b_H a T prova	b_H a T prova	θ	T prova	b_H a 20°C
Prove	h^{-1}	d^{-1}		°C	d^{-1}
17/05/2007	0.0131	0.314	1.08	15.00	0.462
29/06/2007	0.0137	0.329	1.08	15.00	0.483
29/06/2007	0.0085	0.204	1.08	15.00	0.300

Tabella A.XII. Valori stimati per la velocità di decadimento cellulare per i microrganismi eterotrofi dell'impianto CAS

	b_H a T prova	b_H a T prova	θ	T prova	b_H a 20°C
Prove	h^{-1}	d^{-1}		°C	d^{-1}
07/06/2008	0.0227	0.545	1.08	23.83	0.406
07/06/2008	0.0199	0.478	1.08	23.87	0.355
01/07/2008	0.0130	0.312	1.08	25.66	0.202
01/07/2008	0.0129	0.310	1.08	26.68	0.185

Tabella A.XIII. Valori stimati per la massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane piane

	b_H a 20°C	θ	T prova	μ_H a 20°C
Prove	d^{-1}		°C	d^{-1}
25/02/2008	0.222	1.02	22.01	5.686
25/02/2008	0.222	1.02	22.83	5.532
28/02/2008	0.222	1.02	21.65	5.888

Tabella A.XIV. Valori stimati per la massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi dell'impianto MBR a membrane tubolari

	b_H a 20°C	θ	T prova	μ_H a 20°C
Prove	d^{-1}		°C	d^{-1}
08/05/2007	0.415	1.02	15.00	6.499
23/05/2007	0.415	1.02	15.00	6.854
28/06/2007	0.415	1.02	15.00	6.784

Tabella A.XV. Valori stimati per la massima velocità di crescita batterica per i microrganismi eterotrofi dell'impianto CAS

	b_H a 20°C	θ	T prova	μ_H a 20°C
Prove	d^{-1}		°C	d^{-1}
03/06/2008	0.287	1.02	26.13	9.032

10/09/2008	0.287	1.02	25.69	10.663
10/09/2008	0.287	1.02	26.61	9.134

Tabella A.XVI. Valori determinati per OUR controllo, test e chimico, per fango MBR, dalla linea 1 del respirometro MARTINA

Inibente mg l ⁻¹	OUR controllo		OUR controllo medio mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR test mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR chimico mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	Inibizione %
	Test 1	Test 2				
10	19.934	18.247	19.090	23.908	2.157	-13.94
50	22.404	29.669	26.036	27.330	2.575	4.92
200	25.671	21.571	23.621	14.601	4.231	56.10
500	19.120	24.548	21.834	4.406	2.977	93.45

Tabella A.XVII. Valori determinati per OUR controllo, test e chimico, per fango MBR, dalla linea 2 del respirometro MARTINA

Inibente mg l ⁻¹	OUR controllo		OUR controllo medio mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR test mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR chimico mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	Inibizione %
	Test 1	Test 2				
10	32.025	21.772	26.898	31.701	2.490	-8.60
50	27.524	25.458	26.491	27.715	3.117	7.15
200	29.053	25.982	27.518	14.449	3.519	60.28
500	21.257	30.805	26.031	2.787	2.048	97.16

Tabella A.XVIII. Valori determinati per ΔO₂ controllo, test e chimico, per fango MBR, dalla linea 1 del respirometro MARTINA

Inibente mg l ⁻¹	ΔO ₂ controllo		ΔO ₂ controllo medio mgO ₂ l ⁻¹	ΔO ₂ test mgO ₂ l ⁻¹	ΔO ₂ chimico mgO ₂ l ⁻¹	Inibizione %
	Test 1	Test 2				
10	10.331	14.641	12.486	14.180	2.560	6.93
50	11.003	11.183	11.093	10.264	1.195	18.25
200	11.348	11.674	11.511	11.906	5.778	46.76
500	10.932	8.303	9.617	4.134	2.355	81.50

Tabella A.XIX. Valori determinati per ΔO₂ controllo, test e chimico, per fango MBR, dalla linea 2 del respirometro MARTINA

Inibente mg l ⁻¹	ΔO ₂ controllo		ΔO ₂ controllo medio mgO ₂ l ⁻¹	ΔO ₂ test mgO ₂ l ⁻¹	ΔO ₂ chimico mgO ₂ l ⁻¹	Inibizione %
	Test 1	Test 2				
10	13.067	11.432	12.250	14.388	2.392	2.07
50	11.641	9.748	10.695	10.098	1.310	17.83
200	11.840	13.584	12.712	12.218	5.802	49.53
500	10.499	11.391	10.945	1.556	1.190	96.66

Tabella A.XX. Valori determinati per OUR controllo, test e chimico, per fango CAS, dalla linea 1 del respirometro MARTINA

Inibente mg l ⁻¹	OUR controllo		OUR controllo medio mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR test mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	OUR chimico mgO ₂ l ⁻¹ h ⁻¹	Inibizione %
	Test 1	Test 2				
10	23.669	28.237	25.953	34.722	3.350	-20.88
50	19.701	19.426	19.563	19.496	4.045	21.02
200	23.776	19.325	21.550	8.106	2.357	73.33
500	24.602	30.643	27.622	2.561	1.071	94.61

Tabella A.XXI. Valori determinati per OUR controllo, test e chimico, per fango CAS, dalla linea 2 del respirometro MARTINA

Inibente	OUR controllo		OUR controllo medio	OUR test	OUR chimico	Inibizione
	Test 1	Test 2				
$mg\ l^{-1}$			$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	%
10	29.060	25.314	27.187	35.216	1.269	-24.86
50	18.777	19.311	19.044	19.889	4.362	18.47
200	28.051	22.314	25.182	7.104	2.036	79.88
500	28.647	49.518	39.083	1.796	1.628	99.57

Tabella A.XXII. Valori determinati per ΔO_2 controllo, test e chimico, per fango CAS, dalla linea 1 del respirometro MARTINA

Inibente	ΔO_2 controllo		ΔO_2 controllo medio	ΔO_2 test	ΔO_2 chimico	Inibizione
	Test 1	Test 2				
$mg\ l^{-1}$			$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	%
10	14.950	13.721	14.336	13.037	3.253	31.75
50	18.588	20.683	19.635	13.815	2.624	43.01
200	17.812	12.912	15.362	8.398	1.261	53.54
500	10.795	15.067	12.931	1.229	0.411	93.67

Tabella A.XXIII. Valori determinati per ΔO_2 controllo, test e chimico, per fango CAS, dalla linea 2 del respirometro MARTINA

Inibente	ΔO_2 controllo		ΔO_2 controllo medio	ΔO_2 test	ΔO_2 chimico	Inibizione
	Test 1	Test 2				
$mg\ l^{-1}$			$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	%
10	12.565	15.071	13.818	12.885	2.261	23.11
50	14.090	14.037	14.064	16.231	8.013	41.57
200	12.638	14.999	13.818	8.246	1.182	48.88
500	11.295	23.573	17.434	1.628	0.856	95.57

Tabella A.XXIV. Valori determinati per OUR controllo e test per fango MBR, dalla linea 1 del respirometro BIORESP

Inibente	OUR controllo	OUR test	Inibizione
$mg\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	%
22	39.773	37.773	5.029
56	28.108	19.708	29.885
224	42.350	16.078	62.035
669	28.409	6.860	75.853
1790	19.999	1.139	94.305

Tabella A.XXV. Valori determinati per OUR controllo e test per fango MBR, dalla linea 2 del respirometro BIORESP

Inibente	OUR controllo	OUR test	Inibizione
$mg\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	%
22	38.793	35.342	8.896
56	23.053	15.402	33.189
224	39.416	15.104	61.681
669	34.076	8.579	74.824
1790	24.272	0.185	99.238

Tabella A.XXVI. Valori determinati per ΔO_2 controllo e test per fango MBR, dalla linea 1 del respirometro BIORESP

Inibente	ΔO_2 controllo	ΔO_2 test	Inibizione
$mg\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	%
22	20.311	14.008	31.03
56	20.109	11.803	41.30
224	19.271	10.789	44.01
669	15.435	5.762	62.67
1790	18.460	0.909	95.08

Tabella A.XXVII. Valori determinati per ΔO_2 controllo e test per fango MBR, dalla linea 2 del respirometro BIORESP

Inibente	ΔO_2 controllo	ΔO_2 test	Inibizione
$mg\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}$	%
22	18.829	12.469	33.78
56	15.561	10.487	32.61
224	20.968	12.490	40.43
669	16.928	7.336	56.66
1790	19.673	1.937	90.15

Tabella A.XXVIII. Valori delle prove di inibizione a concentrazione di substrato elevate per fango MBR, dalle due linee del respirometro BIORESP

Concentrazione	OUR	T prova	θ	OUR a 20 °C	Riduzione	Riduzione media
$mg\ l^{-1}$	$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	°C		$mgO_2\ l^{-1}\ h^{-1}$	%	%
0	12.08	15	1.02	13.337		
22	8.44	15	1.02	9.318	30.13	
22	8.12	15	1.02	8.965	32.78	31.46
56	6.17	15	1.02	6.812	48.92	
56	6.71	16	1.02	7.263	45.54	47.23
224	3.63	15	1.02	4.008	69.95	
224	4.52	15	1.02	4.990	62.58	66.27
669	2.31	15	1.02	2.550	80.88	
669	1.77	15	1.02	1.954	85.35	83.11
1786	0.43	15	1.02	0.475	96.44	
1786	0.08	15	1.02	0.088	99.34	97.89

Tabella A.XXIX. Concentrazioni in $mg\ l^{-1}$ dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da cromo su fango MBR a membrane piane

Test	Prova	Prelievo	Carboidrati prova a 10 $mg\ l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 50 $mg\ l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 200 $mg\ l^{-1}$ di cromo	Carboidrati prova a 500 $mg\ l^{-1}$ di cromo
1	1	1	3.001	2.659	2.514	0.103
		2	3.686	0.999	2.685	0.577
		3	3.568	1.486	2.277	0.656
		4	3.634	1.433	2.092	5.188
		5	3.199	0.775	1.513	1.368
	2	1	1.895	0.630	0.762	0.643
		2	2.962	0.682	1.275	1.776
		3	4.424	1.051	1.684	1.868
		4	2.079	0.564	0.801	7.916
		5	4.398	0.366	2.395	0.208
2	1	1	2.725	0.986	0.248	0.011

		2	3.225	1.420	1.315	0.221
		3	3.199	1.855	1.513	0.011
		4	2.119	1.249	0.854	4.806
		5	3.028	2.132	2.237	1.447
		1	1.776	2.013	1.697	1.354
	2	2	4.912	1.289	0.709	2.013
		3	3.304	1.513	2.079	0.854
		4	1.249	1.407	1.130	10.195
		5	2.132	3.410	1.736	2.079

Tabella A.XXX. Concentrazioni in mg l^{-1} delle proteine misurate durante le prove di inibizione da cromo su fango MBR a membrane piane

Test	Prova	Prelievo	Proteine prova a 10 mg l^{-1} di cromo	Proteine prova a 50 mg l^{-1} di cromo	Proteine prova a 200 mg l^{-1} di cromo	Proteine prova a 500 mg l^{-1} di cromo
1	1	1	63.891	83.783	41.717	53.348
		2	70.304	69.217	38.239	60.848
		3	65.630	66.065	37.043	63.022
		4	74.109	69.326	38.239	66.500
		5	68.891	60.196	34.000	66.283
	2	1	65.848	85.848	29.435	62.804
		2	64.978	85.413	36.826	67.478
		3	58.239	63.674	35.413	59.652
		4	59.978	63.130	36.826	81.609
		5	57.913	69.761	27.696	79.326
2	1	1	59.109	65.304	62.261	59.870
		2	57.370	79.109	60.304	49.217
		3	61.174	72.478	61.717	57.152
		4	66.609	70.630	57.696	99.000
		5	61.391	57.913	59.652	61.717
	2	1	60.304	62.043	62.043	52.587
		2	81.391	58.130	70.957	63.565
		3	63.783	54.978	64.435	59.761
		4	82.043	69.652	62.913	84.000
		5	56.717	61.717	53.891	61.065

Tabella A.XXXI. Concentrazioni in mg l^{-1} dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da nichel su fango MBR a membrane tubolati esterne

Prova	Prelievo	Carboidrati prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	1	15.214	19.328	19.594	20.452	18.386
	2	15.646	27.322	18.290	19.202	17.352
	3	15.983	19.363	19.371	19.106	16.199
	4	16.223	20.717	18.554	17.088	15.406
	5	17.208	20.113	19.659	18.458	18.145
2	1	15.208	19.511	19.130	19.082	20.140
	2	15.839	22.227	18.842	17.088	14.613
	3	15.863	18.998	22.017	18.806	16.463
	4	15.719	19.238	18.866	17.617	13.124
	5	17.232	19.508	19.034	15.695	15.454

Tabella A.XXXII. Concentrazioni in mg l^{-1} delle proteine misurate durante le prove di inibizione da nichel su fango MBR a membrane tubolati esterne

Prova	Prelievo	Proteine prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	1	23.895	203.544	203.544	206.877	34.596
	2	21.088	207.491	207.491	204.421	31.088
	3	22.053	206.877	206.877	203.719	26.702
	4	23.719	211.000	211.000	178.360	235.649
	5	26.263	215.211	215.211	177.763	238.544
2	1	21.702	206.088	206.088	204.596	30.825
	2	21.439	202.930	202.930	201.088	35.211
	3	22.053	205.211	205.211	201.088	29.684
	4	23.456	213.018	213.018	179.509	233.544
	5	24.947	212.667	212.667	177.842	225.035

Tabella A.XXXIII. Concentrazioni in mg l^{-1} dei carboidrati misurati durante le prove di inibizione da nichel a concentrazione di substrato elevate

Prova	Prelievo	Carboidrati prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Carboidrati prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	1	8.847	10.120	9.688	7.234	6.276
	2	9.519	8.991	9.832	6.516	6.132
	3	8.294	9.544	9.327	6.348	6.444
	4	9.120	9.880	15.334	6.949	6.084
2	1	11.177	12.883	10.312	7.213	8.703
	2	10.793	12.307	11.562	6.492	6.252
	3	11.442	10.024	9.544	4.594	5.915
	4	11.012	12.162	12.859	8.102	6.252

Tabella A.XXXIV. Concentrazioni in mg l^{-1} delle proteine misurate durante le prove di inibizione da nichel a concentrazione di substrato elevate

Prova	Prelievo	Proteine prova a 22 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 55 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 224 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 669 mg l^{-1} di nichel	Proteine prova a 1786 mg l^{-1} di nichel
1	1	5.634	176.877	176.877	9.416	10.509
	2	23.193	216.965	263.193	173.982	233.982
	3	25.649	216.526	262.930	186.702	233.982
	4	30.127	216.877	255.825	173.982	236.526
2	1	6.810	177.491	177.667	8.576	10.593
	2	21.000	213.193	259.158	170.825	238.982
	3	24.158	213.368	259.596	179.158	236.614
	4	28.756	215.912	256.088	183.719	247.053

Tabella A.XXXV. Caratterizzazione della disidratabilità del fango CAS

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kg m^{-3}	Kg m^{-3}	%	mKg^{-1}	s
04/04/2008	5.02	3.50	69.70	5,58E+12	90
				5,65E+12	90
				4,83E+12	79

				3,37E+12	
				2,55E+12	56
				2,36E+12	
				4,84E+12	79
				4,33E+12	85
				4,24E+12	83
				4,70E+12	87
				3,80E+12	57
				4,32E+12	66
				4,56E+12	60

Tabella A.XXXVI. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR tal quale

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s
02/04/2008	10.43	8.18	78.43	8,21E+11	20
14/04/2008	9.03	7.19	79.62	1,21E+12	30
15/04/2008	10.40	8.03	77.21	8,21E+11	20
16/04/2008	10.87	8.22	75.62	3,56E+11	18
18/04/2008	8.50	6.97	82.00	4,19E+11	18
22/04/2008	8.29	6.47	78.05	4,77E+11	20
23/04/2008	9.48	6.72	70.89	5,42E+11	18
24/04/2008	9.31	6.43	69.07	4,75E+11	27
27/04/2008	9.25	6.49	70.16	5,27E+11	25
29/04/2008	9.63	6.81	70.72	6,62E+11	
08/05/2008	10.13	7.49	73.94	3,55E+11	18
09/05/2008	10.20	7.51	73.63	4,92E+11	26
06/05/2008	10.24	7.73	75.49	3,35E+11	
10/05/2008	10.13	7.37	72.75	4,39E+11	18

Tabella A.XXXVII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR ispessito

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s
11/04/2008	15.35	12.14	79.09	4,54E+11	26
				4,23E+11	24
				3,86E+11	23
				4,54E+11	26
				4,32E+11	27
				4,74E+11	26
				4,76E+11	26
				3,21E+11	
				6,33E+11	32
				4,72E+11	30
				4,58E+11	28
				5,52E+11	34
				3,75E+11	30
3,24E+11	28				

Tabella A.XXXVIII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR diluito

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s

07/04/2008	5.03	3.89	77.34	1.05E+12	18
				1.00E+12	21
				1.00E+12	19
				8.55E+11	17
				8.10E+11	16
				4.95E+11	15
				8.58E+11	14
				7.59E+11	13
				7.17E+11	12
				7.89E+11	14
				1.07E+12	13
1.06E+12	13				

Tabella A.XXXIX. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR condizionato

Data	SST	SSV	SSV/SST	Polielettrolita	FeCl ₃	SRF	T _{f, 50%}
	Kgm ⁻³	Kgm ⁻³	%	%SST	%SST	mKg ⁻¹	s
14/04/2008	9.03	7.19	79.62	0.2		3.15E+11	7
						1.97E+11	8
						2.08E+11	8
						2.29E+11	8
						2.24E+11	9
						2.81E+11	8
						2.24E+11	9
						2.23E+11	7
						2.40E+11	7
						2.29E+11	8
15/04/2008	10.40	8.03	77.21	0.5		4.02E+11	46
						6.27E+11	50
						8.93E+11	48
						7.32E+11	
						7.87E+11	46
						7.07E+11	
						8.58E+11	46
						7.87E+11	45
						7.87E+11	48
	7.87E+11	46					
16/04/2008	10.87	8.22	75.62	1		4.43E+11	80
						1.63E+12	
						7.10E+11	86
						8.20E+11	80
						6.55E+11	80
						7.89E+11	80
						7.31E+11	86
						4.83E+11	84
						6.52E+11	85
						1.28E+12	
18/04/2008	8.50	6.97	82.00		5	1.70E+11	6
						2.37E+11	10
						3.70E+11	10
						2.86E+11	9
						2.86E+11	7
						1.72E+11	6

						2.56E+11	10
						3.11E+11	10
						2.86E+11	9
						2.44E+11	6
22/04/2008	8.29	6.47	78.05		15	3.25E+11	9
						2.91E+11	13
						2.67E+11	8
						2.79E+11	7
						2.38E+11	7
						2.57E+11	8
						2.40E+11	13
						2.46E+11	9
						2.57E+11	9
						2.81E+11	9
23/04/2008	9.48	6.72	70.89		30	2.24E+11	9
						2.29E+11	7
						2.19E+11	12
						2.69E+11	15
						2.29E+11	12
						2.20E+11	10
						2.60E+11	11
						2.28E+11	12
						2.71E+11	10
						2.24E+11	12
24/04/2008	9.31	6.43	69.07	0.2	5	5.81E+12	985
						1.09E+13	995
						9.29E+12	1011
						6.33E+12	978
						1.00E+13	
						8.69E+12	989
						6.95E+12	
						7.02E+12	804
						6.08E+12	879
						7.05E+12	989
27/04/2008	9.25	6.49	70.16	0.2	15	6.75E+11	50
						6.23E+11	30
						6.21E+11	35
						7.07E+11	37
						7.09E+11	46
						1.03E+12	48
						6.47E+11	33
						6.67E+11	28
						7.37E+11	36
						7.05E+11	40
29/04/2008	9.63	6.81	70.72	0.2	30	1.25E+12	66
						1.05E+12	47
						1.65E+11	54
						6.02E+11	25
						8.54E+11	34
						8.36E+11	33
						6.11E+11	64
						1.10E+12	48
						1.13E+12	56

08/05/2008	10.13	7.49	73.94	0.5	5	8.39E+11	136
						1.52E+12	245
						1.45E+12	250
						7.31E+11	136
						1.52E+12	245
						1.45E+12	250
						6.29E+11	146
						1.52E+12	255
						1.45E+12	266
09/05/2008	10.20	7.51	73.63	0.5	15	6.56E+11	132
						6.82E+11	134
						6.82E+11	137
						6.50E+11	141
						5.37E+11	131
						6.54E+11	148
						7.06E+11	150
						6.61E+11	144
						7.56E+11	161
7.92E+11	168						
06/05/2008	10.24	7.73	75.49	0.5	30	4.68E+11	80
						3.58E+11	135
						7.09E+11	130
						4.68E+11	80
						4.91E+11	75
						5.65E+11	75
						4.66E+11	90
						8.11E+11	134
						3.94E+11	144
10/05/2008	10.13	7.37	72.75	1	5	1.21E+12	222
						1.20E+12	226
						3.41E+12	210
						3.38E+12	200
						3.45E+12	218
						3.71E+12	230
						3.64E+12	230
						3.64E+12	221
						3.86E+12	240
3.86E+12	221						
4.68E+12	218						
14/05/2008	9.61	7.24	75.34	1	15	1.37E+12	
						9.82E+11	130
						3.14E+12	156
						1.85E+12	158
						1.13E+12	169
						9.95E+11	175
						9.40E+11	164
						9.22E+11	164
22/05/2008	10.33	7.28	70.47	1	30	6.15E+11	130
						1.12E+12	195
						2.50E+12	227
						6.75E+11	140
						7.70E+11	167
						8.51E+11	167

						8.40E+11	170
						8.93E+11	158

Tabella A.XXXX. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR con cromo, tal quale

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s
18/07/2008	13.66	8.72	63.84	2.52E+11	13
26/07/2008	15.12	9.66	63.89	2.50E+11	14
04/08/2008	13.20	9.06	68.64	2.40E+11	14
07/08/2008	9.89	6.24	63.09	2.37E+11	16
21/08/2008	11.58	7.35	63.47	2.55E+11	20
28/08/2008	11.00	7.13	64.82	2.68E+11	18
03/09/2008	13.31	8.19	61.53	2.77E+11	23
05/09/2008	10.68	6.88	64.42	2.67E+11	18
11/09/2008	9.55	6.31	66.07	2.75E+11	19

Tabella A.XXXXI. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR con cromo, ispessito

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s
21/07/2008	20.97	13.51	64.43	2.17E+11	22
				1.90E+11	23
				2.07E+11	20
				2.47E+11	26
				2.04E+11	20
				2.13E+11	25
				2.40E+11	22
				2.21E+11	23
				3.09E+11	30
				2.50E+11	26
				2.74E+11	30
				2.81E+11	32
				2.56E+11	27
				2.47E+11	26
2.06E+11	24				

Tabella A.XXXXII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR con cromo, diluito

Data	SST	SSV	SSV/SST	SRF	$T_{f, 50\%}$
	Kgm^{-3}	Kgm^{-3}	%	mKg^{-1}	s
22/07/2008	5.20	3.37	64.81	5.03E+11	8
				5.82E+11	10
				5.07E+11	10
				5.00E+11	10
				5.00E+11	8
				6.33E+11	19
				5.17E+11	10
				6.01E+11	13
				4.29E+11	9
				5.09E+11	12
				5.18E+11	13
				5.28E+11	13

				4.82E+11	9
				4.99E+11	12
				4.40E+11	9

Tabella A.XXXXIII. Caratterizzazione della disidratabilità del fango MBR con cromo, condizionato

Data	SST	SSV	SSV/SST	Polielettrolita	FeCl ₃	SRF	T _{f, 50%}
	Kgm ⁻³	Kgm ⁻³	%	%SST	%SST	mKg ⁻¹	s
25/07/2008	14.75	9.24	62.64	0.2		1.50E+11	8
						1.49E+11	7
						1.56E+11	8
						1.67E+11	7
						1.63E+11	8
						1.25E+11	5
						1.15E+11	7
						1.40E+11	7
						1.46E+11	7
						1.40E+11	6
						1.52E+11	7
26/07/2008	15.12	9.66	63.89	0.5		1.77E+11	7
						1.49E+11	7
						1.42E+11	8
						1.41E+11	5
						1.25E+11	11
						1.39E+11	8
						1.49E+11	8
						1.41E+11	10
						1.48E+11	12
						1.32E+11	12
						2.59E+11	12
28/07/2008	13.95	8.94	64.09	1		1.62E+11	18
						1.81E+11	24
						2.47E+11	28
						1.80E+11	16
						1.80E+11	14
						1.49E+11	
						2.94E+11	30
						3.25E+11	36
						2.86E+11	34
						1.42E+11	20
						2.33E+11	24
29/07/2008	12.61	8.06	63.92		5	1.50E+11	18
						1.36E+11	13
						1.49E+11	12
						1.71E+11	10
						1.47E+11	10
						1.57E+11	15
						1.44E+11	16
						1.44E+11	15
						1.38E+11	13
						9.00E+10	16

						$1.61E+11$	12
30/07/2008	12.47	7.94	63.67		15	$2.00E+11$	13
						$2.07E+11$	17
						$2.61E+11$	16
						$2.21E+11$	17
						$1.59E+11$	20
						$1.64E+11$	20
						$2.34E+11$	16
						$2.08E+11$	17
						$2.08E+11$	13
						$1.95E+11$	16
						$2.06E+11$	14
						$1.55E+11$	16
						$1.92E+11$	15
						31/07/2008	9.56
$3.35E+11$	22						
$2.59E+11$	10						
$2.64E+11$	12						
$3.35E+11$	21						
$2.59E+11$	16						
$3.29E+11$	20						
$3.02E+11$	17						
$2.92E+11$	15						
$2.81E+11$	16						
$3.03E+11$	21						
$3.06E+11$	18						
$3.10E+11$	18						
01/08/2008	8.50	5.73	67.41	0.2	5	$4.07E+12$	
						$5.24E+12$	33
						$5.31E+11$	56
						$4.33E+11$	46
						$8.11E+11$	63
						$8.96E+11$	70
						$7.65E+11$	50
						$4.74E+11$	36
						$3.68E+11$	24
						$3.55E+11$	26
						$4.32E+11$	30
$5.01E+11$	37						
$3.80E+11$	37						
04/08/2008	13.20	9.06	68.64	0.2	15	$3.57E+11$	
						$5.57E+11$	54
						$3.64E+11$	43
						$4.04E+11$	45
						$3.36E+11$	50
						$4.97E+11$	75
						$3.75E+11$	45
						$2.87E+11$	46
						$3.63E+11$	50
						$3.15E+11$	49
						$5.07E+11$	70
$4.97E+11$	74						
$3.33E+11$	53						

05/08/2008	11.71	7.68	65.58	0.2	30	2.54E+11	36
						4.37E+11	45
						3.45E+11	50
						5.77E+11	68
						2.25E+11	36
						4.34E+11	60
						4.49E+11	46
						4.53E+11	44
						4.50E+11	52
						6.20E+11	70
						4.34E+11	44
7.38E+11	75						
06/08/2008	11.05	7.36	66.61	0.5	5	1.15E+12	107
						5.99E+11	75
						1.24E+12	101
						1.03E+12	138
						1.30E+12	125
						1.30E+12	134
						8.94E+11	140
						6.06E+11	60
						7.45E+11	80
						7.42E+11	79
						2.60E+12	140
2.60E+12	146						
1.58E+12	132						
07/08/2008	9.89	6.24	63.09	0.5	15	1.38E+12	100
						1.29E+12	106
						1.34E+12	99
						1.19E+12	107
						1.07E+12	89
						9.30E+11	84
						8.10E+11	87
						9.71E+11	86
						9.75E+11	88
						9.60E+11	80
						1.14E+12	90
1.11E+12	98						
1.08E+12	86						
08/08/2008	14.25	9.42	66.11	0.5	30	1.49E+12	140
						4.86E+11	85
						7.16E+11	80
						6.45E+11	83
						9.61E+11	100
						8.55E+11	101
						6.45E+11	107
						4.65E+11	83
						4.65E+11	96
						9.37E+11	90
						8.62E+11	108
9.61E+11	90						
26/08/2008	11.88	7.66	64.48	1	5	3.59E+12	338
						3.92E+12	343
						1.90E+12	210

						2.96E+12	210
						4.10E+12	340
						3.51E+12	313
						3.36E+12	300
						2.14E+12	200
						3.83E+12	385
						3.65E+12	390
						2.02E+12	270
						4.30E+12	260
						1.81E+12	265
21/08/2008	11.58	7.35	63.47	1	15	2.12E+12	180
						2.06E+12	160
						2.11E+12	193
						8.81E+11	164
						1.63E+12	150
						2.86E+12	210
						4.14E+12	234
						3.05E+12	238
						2.74E+12	224
						3.09E+12	236
						2.09E+12	144
						3.97E+12	207
						1.62E+12	208
27/08/2008	12.25	7.71	62.94	1	30	3.78E+12	250
						3.44E+12	260
						2.15E+12	257
						2.55E+12	348
						3.83E+12	348
						3.83E+12	394
						1.82E+12	249
						4.89E+12	270
						2.54E+12	277
						5.54E+12	329
						6.36E+12	264
						3.36E+12	249
						3.58E+12	243
						4.69E+12	327
28/08/2008	11.00	7.13	64.82		3	3.37E+11	15
						3.16E+11	15
						3.73E+11	18
						2.03E+11	14
						1.93E+11	20
						1.75E+11	17
						1.85E+11	17
						1.97E+11	16
						1.99E+11	20
						1.79E+11	20
						1.97E+11	15
						1.81E+11	18
						2.60E+11	18
29/08/2008	10.99	7.04	64.06		7	5.18E+11	30
						2.50E+11	27
						2.43E+11	26

						3.23E+11	27
						4.40E+11	24
						4.38E+11	27
						2.67E+11	28
						3.98E+11	26
						3.26E+11	30
						4.54E+11	34
						3.98E+11	27
						3.92E+11	24
						4.54E+11	36
02/09/2008	13.21	8.17	61.85	0.2	3	2.96E+12	120
						3.55E+12	165
						2.56E+12	210
						2.61E+12	210
						4.38E+12	227
						2.75E+12	177
						2.75E+12	199
						3.24E+12	193
						3.23E+12	189
						3.03E+12	157
						3.24E+12	196
						3.38E+12	193
						2.89E+12	160
04/09/2008	11.87	7.28	61.33	0.5	3	4.32E+12	322
						2.797E+12	332
						2.886E+12	252
						3.161E+12	260
						1.395E+12	124
						1.775E+12	219
						3.993E+12	270
						2.742E+12	173
						4.436E+12	224
						4.436E+12	266
						2.742E+12	178
10/09/2008	10.30	6.76	65.63	1	3	4.55E+12	303
						6.35E+12	
						5.40E+12	320
						3.63E+12	285
						3.51E+12	335
						2.61E+12	180
						2.23E+12	210
						1.78E+12	180
						4.15E+12	290
						3.51E+12	335
						2.61E+12	180
						1.91E+12	210
						1.32E+12	180
03/09/2008	13.31	8.19	61.53	0.2	7	2.02E+12	150
						2.87E+12	160
						2.22E+12	120
						2.31E+12	140
						3.33E+12	174
						1.76E+12	136

						3.29E+12	210
						2.50E+12	162
						3.42E+12	199
						1.98E+12	139
						2.16E+12	139
						3.59E+12	209
						2.48E+12	139
05/09/2008	10.68	6.88	64.42	0.5	7	3.95E+12	210
						4.88E+12	228
						4.17E+12	225
						5.49E+12	187
						5.95E+12	188
						4.10E+12	226
						3.82E+12	230
						6.33E+12	226
						2.60E+12	210
						3.18E+12	192
						4.88E+12	234
						4.17E+12	222
						4.90E+12	187
11/09/2008	9.55	6.31	66.07	1	7	7.04E+12	300
						5.85E+12	300
						5.73E+12	320
						6.15E+12	335
						6.18E+12	345
						7.04E+12	312
						5.85E+12	300
						5.73E+12	323
						6.15E+12	320
						6.18E+12	319

A tutti coloro che si sono prodigati affinché il lavoro di dottorato prendesse forma e corpo nella tesi qui presente desidero, sinceramente, porgere i miei omaggi.

Al Professore Pirozzi, a mio Padre, a mia Madre, a mia Sorella, a Mariangiola, vanno i ringraziamenti più sentiti per essermi stati vicino dall'inizio, fino agli ultimi istanti di stesura della tesi.

A voi Tutti Grazie.