



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CIVILE PER  
L'AMBIENTE ED IL TERRITORIO**  
X Ciclo - Nuova Serie (2009-2011)  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO**

**MECCANISMI DI FORMAZIONE DEL  
FOULING NEI BIOREATTORI A  
MEMBRANE**

**FOULING MECHANISMS IN MEMBRANE BIOREACTORS**

**ING. DANIELE RICCO**

Relatore:

PROF. ING. RODOLFO M. A. NAPOLI

Coordinatore

PROF. ING. LEONARDO CASCINI

Correlatore:

PROF. ING. VINCENZO NADDEO



---

*In copertina: "Terra cade in acqua" (123 Royalty Free)*

MECCANISMI DI FORMAZIONE DEL FOULING NEI BIOREATTORI A  
MEMBRANE

---

Copyright © 2011 Università degli Studi di Salerno – via Ponte don Melillo, 1 – 84084  
Fisciano (SA), Italy – web: [www.unisa.it](http://www.unisa.it)

Proprietà letteraria, tutti i diritti riservati. La struttura ed il contenuto del presente volume non possono essere riprodotti, neppure parzialmente, salvo espressa autorizzazione. Non ne è altresì consentita la memorizzazione su qualsiasi supporto (magnetico, magnetico-ottico, ottico, cartaceo, etc.).

Benché l'autore abbia curato con la massima attenzione la preparazione del presente volume, Egli declina ogni responsabilità per possibili errori ed omissioni, nonché per eventuali danni dall'uso delle informazione ivi contenute.



---

## INDICE GENERALE

INDICE GENERALE .....	i
INDICE DELLE FIGURE .....	iii
INDICE DELLE TABELLE .....	vii
ELENCO DEGLI ACRONIMI .....	ix
SOMMARIO .....	xiii
ABSTRACT .....	xvii
RINGRAZIAMENTI .....	xix
ABOUT THE AUTHOR .....	i
1 INTRODUZIONE .....	1
1.1 Obiettivi .....	2
1.2 Struttura dell'elaborato di tesi .....	2
2 I BIOREATTORI A MEMBRANE .....	5
2.1 Descrizione del processo MBR .....	5
2.2 Classificazione delle membrane .....	7
2.3 Idraulica dei reattori MBR .....	11
2.4 Microbiologia dei reattori MBR .....	13
2.5 Rimozione della sostanza organica .....	17
2.6 Rimozione del fosforo e dei composti azotati .....	20
2.7 Rimozione di batteri e di virus .....	24
3 IL FOULING NEGLI MBR .....	27
3.1 Il fouling .....	28
3.2 Analisi del fouling .....	31
3.2.1 Identificazione dei foulants .....	33
3.2.2 Caratterizzazione del fouling .....	37
3.2.3 Flusso critico .....	41
3.2.4 Problemi analitici .....	43
3.2.5 L'uso dei "model foulants" .....	44
3.3 Stato dell'arte della ricerca sul fouling .....	48
3.3.1 Prodotti Microbici Solubili .....	48
3.3.2 Età del Fango .....	52
3.3.3 Temperatura .....	53
3.3.4 Apporto di ossigeno disciolto .....	54
3.3.5 Nitrificazione/denitrificazione .....	55

3.3.6	Variazione contemporanea di differenti parametri operativi .....	58
3.4	Influenza dell'idrodinamica .....	58
3.4.1	Flusso subcritico e supercritico .....	59
3.4.2	Filtrazione a flusso costante e a TMP costante.....	61
3.4.3	Flusso bi-fasico .....	62
3.5	Strategie operative per il contenimento del fouling.....	67
3.5.1	Il monitoraggio .....	67
3.5.2	Esaltatori di flusso.....	79
3.5.3	Nanomateriali.....	82
3.5.4	Ottimizzazione dell'idrodinamica .....	82
3.5.5	L'inibizione del quorum sensing .....	85
4	MATERIALI E METODI.....	86
4.1	Chemicals.....	86
4.2	Determinazione del flusso critico.....	89
4.3	Prove di filtrazione .....	90
4.4	Set-up sperimentale per test di filtrazione tangenziale .....	92
4.5	Set-up sperimentale per test di filtrazione ortogonale.....	94
5	RISULTATI E DISCUSSIONE .....	97
5.1	Prove di flux-stepping in modalità crossflow .....	97
5.2	Prove di flux-stepping in modalità dead-end.....	100
5.3	Prove di filtrazione tangenziale.....	104
5.3.1	Analisi dei meccanismi di fouling in atto .....	105
5.3.2	Quantificazione della massa del deposito sulla superficie della membrana.....	106
5.3.3	Analisi dimensionale dei polisaccaridi nelle sospensioni testate.....	109
5.4	Prove di filtrazione ortogonale .....	114
5.4.1	Analisi dei meccanismi di fouling in atto .....	115
5.4.2	Quantificazione della massa del deposito sulla superficie della membrana.....	116
5.4.3	Analisi dimensionale dei polisaccaridi nelle sospensioni testate.....	118
6	CONCLUSIONI .....	123
	BIBLIOGRAFIA .....	127
	APPENDICE 1 .....	153

---

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1 Schema di un impianto MBR: (a) ricircolato, (b) sommerso....	6
Figura 2.2 Membrane a fibra cava (Matrix Membranes Inc., 2012).....	8
Figura 2.3 Membrane a spirale avvolta (AlfaLaval, 2012). ....	9
Figura 2.4 Membrane piane (Kubota, 2012). ....	10
Figura 2.5 Membrane tubolari (AlfaLaval, 2012).....	10
Figura 2.6 Schema del processo di filtrazione a membrana (Stephenson, 2000).....	11
Figura 2.7 Filtrazione dead-end e crossflow (adattato da Stephenson, 2000).....	12
Figura 3.1 Fouling delle membrane. ....	28
Figura 3.2 Rappresentazione schematica dei diversi tassi di fouling per filtrazione a lungo termine di un MBR a scala reale (Kraume et al., 2009).....	29
Figura 3.3 Parametri che influenzano il fouling negli MBR (Chang et al., 2002).....	30
Figura 3.4 Polarizzazione per concentrazione (adattata da Stephenson, 2000).....	39
Figura 3.5 Differenti procedure di flux-stepping per la determinazione del flusso critico (Drews, 2010).....	42
Figura 3.6 Illustrazione dei principali meccanismi di fouling: (a) occlusione completa, (b) occlusione intermedia, (c) occlusione standard, (d) cake formation (Vela et al., 2008). .....	70
Figura 4.1 Curve di calibrazione dei polisaccaridi utilizzati nei test di laboratorio. ....	91
Figura 4.2 Set-up dell'impianto di filtrazione tangenziale.....	93
Figura 4.3 Strumentazione analitica: (a) Malvern ZetaSizer 2000; (b) Spettrofotometro Jenway 6715; (c) NanoSight LM20.....	93
Figura 4.4 Set-up sperimentale dell'impianto di filtrazione ortogonale da laboratorio. ....	94
Figura 4.5 Strumentazione analitica: (a) Spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 12; (b) Malvern Zetasizer.....	95
Figura 5.1 Filtrazione crossflow: risultato dei test di flux-stepping. ....	98

Figura 5.2	Filtrazione crossflow: incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato. ....	98
Figura 5.3	Filtrazione crossflow: andamento della TMP media all'aumentare del flusso di permeato. ....	99
Figura 5.4	Filtrazione crossflow: andamento velocità d'incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato. ....	99
Figura 5.5	Filtrazione dead-end: risultato dei test di flux-stepping. ....	101
Figura 5.6	Filtrazione dead-end: andamento della TMP media all'aumentare del flusso di permeato. ....	102
Figura 5.7	Filtrazione dead-end: incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato. ....	102
Figura 5.8	Filtrazione dead-end: andamento velocità d'incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato. ....	103
Figura 5.9	Filtrazione crossflow: andamento temporale della TMP. ....	104
Figura 5.10	Filtrazione crossflow: concentrazione di polisaccaride nel retentato. ....	107
Figura 5.11	Filtrazione crossflow: concentrazione di polisaccaride nel permeato. ....	107
Figura 5.12	Filtrazione crossflow: stima della massa di polisaccaride depositatosi sulla superficie della membrana. ....	108
Figura 5.13	Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di calcio nei campioni di retentato. ....	109
Figura 5.14	Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di $\beta$ -1,3-glucano nei campioni di retentato. ....	110
Figura 5.15	Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di sodio nei campioni di retentato. ....	110
Figura 5.16	Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di gomma di xantano nei campioni di retentato. ....	111
Figura 5.17	Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di destrano nei campioni di retentato. ....	111
Figura 5.18	Filtrazione crossflow: andamento temporale del $d_{50}$ per le particelle di polisaccaride rilevate nei campioni di retentato. ....	112
Figura 5.19	Filtrazione dead-end: andamento temporale della TMP. ....	114
Figura 5.20	Filtrazione dead-end: concentrazione di polisaccaride nell'alimentato. ....	116

---

Figura 5.21	Filtrazione dead-end: concentrazione di polisaccaride nel permeato.....	117
Figura 5.22	Filtrazione dead-end: stima della massa di polisaccaride depositatosi sulla superficie della membrana. ....	118
Figura 5.23	Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di calcio nei campioni di alimentato. ....	119
Figura 5.24	Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di $\beta$ -1,3-glucano nei campioni di alimentato. ....	119
Figura 5.25	Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di sodio nei campioni di alimentato. ....	120
Figura 5.26	Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di gomma di xantano nei campioni di alimentato. ....	120
Figura 5.27	Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di destrano nei campioni di alimentato. ....	121
Figura 5.28	Filtrazione dead-end: andamento temporale del $d_{50}$ per le particelle di polisaccaride rilevate nei campioni di alimentato. ....	122



---

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Condizioni operative ed efficienze di rimozione di impianti CAS ed MBR preposti al trattamento di reflui civili (Kraume et al., 2005).....	18
Tabella 3.1 Modelli di fouling (Bolton et al., 2006).....	73
Tabella 3.2 Modelli di trasporto (Tardieu et al., 1997).....	77
Tabella 4.1 Grandezze utilizzate nella stima del flusso critico secondo il metodo del flux-stepping.....	89
Tabella 4.2 Rette di calibrazione e concentrazioni iniziali dei polisaccaridi utilizzate nei test di filtrazione.....	92
Tabella 5.1 Stima del flusso critico (filtrazione crossflow).....	100
Tabella 5.2 Stima del flusso critico (filtrazione dead-end).....	103
Tabella 5.3 Individuazione dei meccanismi di fouling dominanti.....	105
Tabella 5.4 Individuazione dei meccanismi di fouling dominanti (filtrazione dead-end).....	1151



---

## ELENCO DEGLI ACRONIMI

<i>AHL</i>	(N-Acyl Homoserin Lactone) N-acil omoserina lattone;
<i>AMR</i>	(Automated Model Recognition) ricognizione automatizzata del modello;
<i>AOB</i>	(Ammonia Oxidizing Bacteria) batteri ammonio-ossidanti;
<i>AOH</i>	(Adsorbable Organic Halogens) composti organici alogenati adsorbibili;
<i>ATU</i>	alliltiurea;
<i>BOD</i>	(Biochemical Oxygen Demand) domanda biochimica di ossigeno;
<i>BPC</i>	(Bio-Polymeric Cluster) cluster biopolimerico;
<i>BSA</i>	(Bovine Sierum Albumine) albumina di siero bovino;
<i>CAS</i>	(Conventional Activated Sludge) impianto convenzionale a fanghi attivi;
<i>CFD</i>	(Computational Fluid Dynamics) fluidodinamica computazionale;
<i>CLSM</i>	(Confocal Laser Scanning Microscopy) microscopia confocale;
<i>COD</i>	(Chemical Oxygen Demand) domanda chimica di ossigeno;
<i>CST</i>	(Capillary Suction Time) tempo di suzione capillare;
<i>CTA</i>	(Constant Temperature Anemometry) anemometria a temperatura costante;
<i>DLS</i>	Dynamic Light Scattering;
<i>DOC</i>	(Dissolved Organic Carbon) carbonio organico disciolto;
<i>DOM</i>	(Dissolved Organic Matter) materia organica disciolta;
<i>DOTM</i>	(Direct Observation Through Membrane) osservazione diretta attraverso la membrana;
<i>ED</i>	elettrodialisi;
<i>EPS</i>	(Extracellular Polymeric Substances) sostanze polimeriche extracellulari;

<i>ESEM</i>	(Environmental Scanning Electron Microscopy) microscopia elettronica a scansione ambientale;
<i>FS</i>	(Flat Sheet) membrana piana;
<i>HF</i>	(Hollow fiber) membrane a fibra cava;
<i>HRT</i>	(Hydraulic Retention Time) tempo di detenzione idraulica;
<i>MBR</i>	(Membrane Bio-Reactor) bioreattore a membrane;
<i>MF</i>	microfiltrazione;
<i>MPM</i>	(Multi-Photon Microscopy) microscopia multi-fotone;
<i>NF</i>	nanofiltrazione;
<i>NOB</i>	(Nitrate Oxidizing Bacteria) batteri nitrato-ossidanti;
<i>OD</i>	ossigeno disciolto;
<i>PAC</i>	(Powdered Activated Carbon) carbone attivo in polvere;
<i>PACl</i>	(PolyAluminium Chloride) polialluminio cloruro;
<i>PAN</i>	poliacrilonitrile;
<i>PAO</i>	(Phosphorus Accumulator Organism) organismo fosforo-accumulatore;
<i>PE</i>	polietilene;
<i>PES</i>	polietilsulfone;
<i>pI</i>	punto isoelettrico;
<i>PP</i>	polipropilene;
<i>PSD</i>	(Particle Size Distribution) distribuzione dimensionale delle particelle;
<i>PVDF</i>	polivinilidene difluoruro;
<i>RO</i>	(Reverse Osmosis) osmosi inversa;
<i>SAD<sub>m</sub></i>	portata d'aria per unità di superficie della membrana;
<i>SAD<sub>p</sub></i>	volume d'aria per unità di volume di permeato prodotto;
<i>SEM</i>	(Scanning Electron Microscopy) microscopia elettronica a scansione;
<i>SMP</i>	(Soluble Microbial Products) prodotti microbici solubili;
<i>SRT</i>	(Sludge Retention Time) età del fango;
<i>SS</i>	solidi sospesi;

---

<i>SSML</i>	solidi sospesi nella miscela liquida;
<i>SSVML</i>	solidi sospesi volatili nella miscela liquida;
<i>SVI</i>	(Sludge Volume Index): indice di volume del fango;
<i>TEP</i>	(Transparent Esopolymeric Particles): particelle esopolimeriche trasparenti;
<i>TKN</i>	(Total Kjeldahl Nitrogen) azoto totale Kjeldahl;
<i>TMP</i>	(Trans-Membrane Pressure) pressione di transmembrana;
<i>TOC</i>	(Total Organic Carbon) carbonio organico totale;
<i>TTF</i>	(Time To Filter) tempo necessario alla filtrazione di un certo volume di permeato;
<i>UF</i>	ultrafiltrazione;
<i>UFC</i>	unità formanti colonia;
<i>VOF</i>	(Volume Of Fluid) metodo del volume di liquido.



---

## SOMMARIO

L'introduzione, nell'ultimo decennio, di limiti normativi sempre più restrittivi per lo scarico dei reflui trattati (D. Lgs. 152/2006) o il loro riutilizzo per scopi irrigui e industriali (D. Lgs. 185/2003) rende necessari interventi di up-grade degli impianti di depurazione esistenti e l'utilizzo di tecnologie innovative in grado di assicurare maggiori efficienze depurative.

Tra le moderne tipologie impiantistiche, i bioreattori a membrana (MBR), derivanti dalla combinazione dei processi di degradazione biologica a fanghi attivi e di filtrazione su membrana, sono oggi sempre più utilizzati nel trattamento di reflui civili e industriali grazie all'elevata qualità degli effluenti trattati, a fronte di ridotte superfici d'ingombro.

Il principale svantaggio degli MBR è rappresentato dal fouling (o "sporcamento") delle membrane, che comporta un incremento non trascurabile dei costi d'investimento e di gestione di tali impianti e la progressiva riduzione dell'efficienza della filtrazione.

Il fouling è sensibilmente influenzato dalle condizioni operative, dalla tipologia di materiali e dalla configurazione delle membrane filtranti, oltre che dalla miscela liquida, ricca di colloidali, fango biologico e macromolecole disciolte.

Le componenti macromolecolari, comunemente dette "Sostanze Polimeriche Extracellulari", includono polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi e altri polimeri presenti sulla superficie cellulare dei singoli microrganismi e nello spazio intercellulare degli aggregati microbici.

Esperienze scientifiche testimoniano come la presenza di EPS nella miscela liquida sia tra le principali cause del fouling. Nel tentativo di approfondire le conoscenze concernenti i meccanismi di evoluzione del fenomeno, l'attività sperimentale, svolta presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università degli Studi di Salerno e, per un quadrimestre, presso la Scuola di Scienze Applicate della Cranfield University (UK), è stata finalizzata all'individuazione e caratterizzazione dei meccanismi di fouling occorrenti nella filtrazione a flusso costante di sospensioni sintetiche di polisaccaridi comunemente

prodotti dalla biomassa di reattori MBR operanti a scala reale o facilmente rilevabili perché già presenti nei reflui trattati. L'impiego di due differenti set-up sperimentali di filtrazione tangenziale e ortogonale, e di apparecchiature di analisi dimensionale ha permesso di analizzare l'influenza, sulle performance della filtrazione, della concentrazione iniziale dei composti indicatori nell'alimentato, del flusso di permeato applicato, della distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione nella miscela liquida, delle condizioni idrodinamiche in prossimità delle membrane.

L'utilizzo di sospensioni sintetiche dei cinque polisaccaridi (alginato di calcio, alginato di sodio, gomma di xantano, destrano e  $\beta$ -1,3-glucano) ha inoltre permesso di esaminare in maniera più approfondita il ruolo delle EPS nell'evoluzione temporale della resistenza alla filtrazione.

I dati di pressione registrati nel corso delle prove di laboratorio mostrano come l'alginato di calcio sia il carboidrato con la maggiore propensione al fouling; il destrano ed il  $\beta$ -1,3-glucano sono invece responsabili di un incremento molto più contenuto della pressione transmembranale nel tempo.

Il fouling, registrato nelle prove di filtrazione ortogonale e tangenziale, diviene più marcato all'aumentare della concentrazione iniziale dei composti impiegati. La linearizzazione dei dati di pressione, rilevati nella filtrazione tangenziale ed ortogonale delle sospensioni di xantano e degli alginati di calcio e di sodio, secondo le equazioni di pore blocking e cake formation testimonia la progressiva deposizione di materia sulla superficie filtrante a formare un cake. Con il procedere della filtrazione tangenziale, si rileva tuttavia per gli alginati l'incremento pressoché esponenziale della pressione transmembranale, a conferma dell'instaurarsi di meccanismi di fouling complessi. Differente tendenza presentano le sospensioni di  $\beta$ -1,3-glucano e di destrano, per le quali l'incremento temporale della TMP è assai contenuto.

L'analisi della distribuzione dimensionale delle particelle nei campioni di alimentato, concentrato e permeato ha poi evidenziato la presenza in sospensione di microaggregati di dimensioni variabili nel tempo e fortemente influenzate dalle caratteristiche del sistema di filtrazione e dall'idrodinamica in prossimità della membrana. Nelle prove di filtrazione tangenziale, le dimensioni delle particelle, con la sola eccezione del destrano, tendono gradualmente a ridursi nel corso dei test; nelle prove di filtrazione ortogonale si registra invece un sostanziale incremento dimensionale nel tempo per tutti i composti analizzati. Il

---

fenomeno rilevato nei test di filtrazione tangenziale è dovuto, in parte, alla deposizione sulla membrana degli aggregati di dimensioni maggiori, responsabili dell'incremento di TMP, ed in parte alla loro disgregazione, indotta dall'idrodinamica e dalle caratteristiche costruttive dei set-up sperimentali. In tali condizioni, il meccanismo di trasporto esercitato dalla corrente di retentato è quello della diffusione indotta dalla sollecitazione tangenziale. Nei test di filtrazione ortogonale, la ridotta turbolenza favorisce invece l'aggregazione delle particelle. Lo studio condotto testimonia come i composti indicatori abbiano differenti proprietà chimico-fisiche ed una diversa propensione al fouling.



---

## ABSTRACT

Water and wastewater reclamation and reuse have expanded so rapidly in recent years that international and regional standards have been evolved in many Countries. The most common strategies for water reuse deal with the up-grade of the existing wastewater treatment plants and the use of innovative technologies that can provide greater removal efficiencies. Among modern plant types, Membrane Bio-Reactor (MBR), as a combination of activated sludge and membrane filtration processes, are now increasingly used to treat the municipal and industrial wastewaters, mainly because of the effluent high quality compared to the small footprint. The main MBR disadvantage is the membrane fouling that means higher investment and operating costs and filtration efficiency reduction over time.

Fouling is greatly influenced by the membranes characteristics and the mixed liquor, that is full of colloids, dissolved macromolecules and biological sludge. The macromolecular components, generally named "Extracellular Polymeric Substances" (EPS), include polysaccharides, proteins, nucleic acids, lipids and other polymeric compounds which can be found at the cell surface and intercellular space of microbial aggregates. EPS content, as the main membrane fouling cause in the treatment of biological feeds, is scientifically proven.

In order to increase the knowledge about fouling mechanisms and the dependence on chemical and physical characteristics of the treated suspensions, and on the hydrodynamic conditions of the filtration system, the research activity was focused on the characterization of the EPS major fouling mechanisms using two lab-scale MBR plants operating at dead-end and cross-flow filtration. The influence of hydrodynamics and suspensions particle size distribution were also assessed to analyse the fouling behaviour.

The research was carried out at the Environmental Engineering Laboratory at University of Salerno, and for a quarter, at the laboratories of the School of Applied Sciences at Cranfield University (UK).

Tests show the strong influence on fouling by different types of polysaccharides, their initial concentration, temporal variation of particle size distribution in filtered suspensions.

The filtration system hydrodynamics also affects significantly particles transport mechanisms by the flow, and thereby the polysaccharides deposition on membranes and their tendency to form aggregates. During cross-flow filtration tests the shear induced diffusion is the main transport mechanism.

Tests also show a cake build-up on the membrane surface, whose thickness is strongly affected by hydrodynamic conditions and characteristics of polysaccharides deposited at the membrane surface.

---

## RINGRAZIAMENTI

A conclusione del corso di dottorato, appare doveroso ringraziare tutti coloro che per tre anni mi hanno affiancato con la loro saggezza ed affetto.

Esprimo innanzitutto gratitudine ai miei professori, *Rodolfo M. A. Napoli* e *Vincenzo Belgiorno*, per avermi fatto conoscere ed amare, grazie alla loro preparazione e professionalità, la materia dell'ingegneria sanitaria, ed al mio correlatore, l'ing. *Vincenzo Naddeo*, per avermi pazientemente supportato nell'attività sperimentale di questo lavoro di tesi.

Per l'aiuto fondamentale offertomi e per il tempo trascorso assieme ringrazio di cuore il tecnico, nonché pilastro portante del laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale, *Paolo Napodano*, e gli ingegneri *Luigi Rizzo*, *Tiziano Zarra*, *Giusy Lofrano*, *Lara Russo*, *Mariangela Grassi*, *Alessandra Cesaro* e *Davide Scannapieco*.

Speciale riconoscenza (*Cent'anni!!!*) va a *Stefano Giuliani*, amico fraterno e compagno di studi da ormai troppi anni, quasi 15...

Esprimo poi riconoscenza alla mia famiglia che mi ha sempre sostenuto e che mi ha permesso di raggiungere questo traguardo, al *prof. Giuseppe Spadaro*, al *dott. Mimmo Gizzi*, e agli amici dell'*AIP*.

Un grazie particolare infine a *Milena*, mia fonte di gioie e dolori, nonché consigliera e docente, ed alla piccola *Syria*.



---

## ABOUT THE AUTHOR

**Daniele Ricco** ha conseguito con lode la laurea specialistica in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio nel 2008 discutendo una tesi dal titolo "Processi ad ossidazione avanzata per la rimozione di composti farmaceutici dalle acque: ultrasuoni ed ozono a confronto". Nello stesso anno è stato ammesso al Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile per l'Ambiente e il Territorio presso l'Università degli studi di Salerno. La sua attività di dottorato è stata incentrata sullo studio dei meccanismi di formazione del fouling nei bioreattori a membrane. Ha lavorato come ricercatore ospite presso l'Università di Cranfield (UK) durante il primo semestre dell'anno accademico 2010/2011. È autore e coautore di diverse pubblicazioni scientifiche relative al trattamento delle acque ed alla valutazione di impatto ambientale, pubblicate su riviste ed atti di convegni nazionali ed internazionali e capitoli di libri.

**Daniele Ricco** got his Master Degree in Environmental Engineering in 2008, discussing a thesis entitled "Degradation of aqueous pharmaceuticals by advanced oxidation processes, a comparison between sonolysis and ozonation". In the same year, he was admitted to the PhD course at the Department of Civil Engineering of University of Salerno (Italy). His doctoral activity has been focused on the characterization of membrane fouling in membrane biological reactors. He worked as visiting researcher at Cranfield University (UK) during the first semester of 2010/2011 academic year. His research interests also include the environmental impact assessment and the environmental monitoring. He is author and co-author of several papers published in national and international journals, congress proceedings and book chapters.



# 1 INTRODUZIONE

I bioreattori a membrana (MBR), derivanti dalla combinazione dei processi di degradazione biologica a fanghi attivi e di filtrazione su membrana, trovano oggi sempre maggior applicazione al trattamento di reflui civili e industriali grazie all'elevata qualità degli effluenti trattati, con caratteristiche rispondenti ai restrittivi limiti allo scarico imposti dalle vigenti normative, e al più contenuto ingombro spaziale rispetto ai processi depurativi convenzionali.

Benché siano sempre più numerosi gli studi riguardanti la caratterizzazione del sistema MBR, la progettazione di impianti a scala reale resta piuttosto empirica a causa della complessità nell'interpretazione delle interazioni tra la biomassa e le membrane filtranti: ciò si traduce in maggiori costi d'investimento ed operativi rispetto agli impianti convenzionali a fanghi attivi, principalmente correlati al contenimento del fouling delle membrane. L'attenzione del mondo scientifico è oggi pertanto volta prevalentemente alla caratterizzazione del fouling e alla definizione di strategie operative che siano in grado di minimizzarne la formazione nel tempo.

Il fouling è sensibilmente influenzato dalla tipologia di materiali e dalla configurazione delle membrane filtranti, oltre che dalla miscela liquida, di natura complessa perché ricca di colloidi, fango biologico e macromolecole disciolte.

Le componenti macromolecolari, denominate generalmente "Sostanze Polimeriche Extracellulari" (EPS), sono il prodotto della secrezione attiva delle mucose delle cellule microbiche; possono inoltre derivare dal rilascio di materiale dalla superficie cellulare o dalla lisi cellulare. Le EPS includono polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi e altri polimeri che si rinvengono sulla superficie cellulare dei singoli microrganismi e nello spazio intercellulare degli aggregati microbici.

Nel mondo scientifico è oggi consolidata l'opinione secondo cui le EPS siano tra le maggiori responsabili del fouling delle membrane. Nel tentativo di approfondire le conoscenze concernenti i meccanismi di evoluzione del fouling, la dipendenza dalle caratteristiche chimico-fisiche dei reflui trattati e dalle condizioni idrodinamiche instauratesi nel sistema,

gli studi scientifici descritti in letteratura vedono spesso l'impiego di moduli di filtrazione a membrana di dimensioni ridotte e di composti indicatori (model foulants), che consentono, in maniera semplificata, la riproduzione in laboratorio delle condizioni reali, l'analisi dei fondamentali meccanismi di fouling e l'applicazione delle più avanzate tecniche analitiche e di caratterizzazione.

## **1.1 OBIETTIVI**

In riferimento a quanto esposto, l'attività di ricerca condotta nel corso del dottorato e di seguito descritta ha avuto quali principali obiettivi l'individuazione e la caratterizzazione dei meccanismi di fouling occorrenti nella filtrazione di sospensioni sintetiche di polisaccaridi comunemente prodotti dalla biomassa dei reattori MBR operanti a scala reale o facilmente rilevabili perché già presenti nei reflui trattati.

L'utilizzo, a tal proposito, di due differenti set-up sperimentali, idonei all'esecuzione di test di filtrazione tangenziale ed ortogonale, e di apparecchiature di analisi dimensionale ha inoltre consentito la valutazione dell'influenza sulle performance della filtrazione con riferimento a:

- concentrazione iniziale dei composti indicatori nel refluo alimentato;
- entità del flusso di permeato applicato;
- distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione nella miscela liquida;
- condizioni idrodinamiche instauratesi in prossimità delle membrane.

## **1.2 STRUTTURA DELL'ELABORATO DI TESI**

L'attività sperimentale esposta nel presente elaborato deriva da un'attenta ed articolata analisi delle esperienze riguardanti l'impiego degli MBR nella depurazione di reflui civili ed industriali, riportate dalla letteratura scientifica di settore. La tesi si articola in sei capitoli.

Il Capitolo 2 riporta una sintetica descrizione dei fondamenti del processo MBR, con particolare attenzione alla microbiologia ed

all'idraulica delle configurazioni impiantistiche adottate a scala reale, e all'efficienza depurativa assicurata nell'abbattimento degli inquinanti convenzionali e della carica microbica patogena.

Segue una dettagliata analisi dello stato dell'arte della ricerca sul fouling (Capitolo 3): è espressa la dipendenza del fouling dai principali parametri operativi (concentrazione di biomassa, età del fango, concentrazione di ossigeno disciolto, pH, temperatura), la caratterizzazione dei sistemi di monitoraggio fisico e chimico e delle recenti strategie finalizzate al suo contenimento.

Nel capitolo 4 sono descritte le tipologie di test di filtrazione, le caratteristiche dei reattivi e le procedure analitiche adoperate nelle attività sperimentali condotte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università degli Studi di Salerno e, per un periodo di quattro mesi, presso i laboratori della Scuola di Scienze Applicate della Cranfield University (UK).

La discussione e l'interpretazione dei dati rilevati nelle prove di filtrazione tangenziale ed ortogonale sono riportate nel successivo capitolo 5: i valori misurati di pressione transmembranale e le concentrazioni dei polisaccaridi rilevate nei differenti flussi sono analizzati e confrontati con quelli di altri studi sperimentali al fine di comprendere l'influenza sul fouling della quantità di EPS presenti nel refluo alimentato, del flusso di permeato applicato e della distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione nella miscela liquida.

A margine dell'attività sperimentale, si è infine proceduto al dimensionamento di due impianti MBR side-stream a scala reale, equipaggiati con membrane a fibra cava Siemens, in fase di realizzazione nella "Stazione sperimentale per il trattamento di reflui e il monitoraggio ambientale" adiacente al Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università di Salerno (Appendice 1).



## 2 I BIOREATTORI A MEMBRANE

La prima tecnologia derivante dall'accoppiamento dei processi di degradazione biologica a fanghi attivi e di filtrazione a membrana fu progettata e implementata alla fine degli anni sessanta presso il Rensselaer Polytechnic Institute di Troy (New York, USA) e la Dorr-Oliver Inc. (Milford, Connecticut, USA) (Smith et al., 1969; Hardt et al., 1970).

I primi impianti MBR a scala reale apparvero nel nord dell'America solo alla fine degli anni settanta e successivamente in Giappone nei primi anni ottanta, accompagnati dalla realizzazione di impianti anaerobici per il trattamento dei reflui industriali in Sud Africa. In Europa i primi MBR sono stati realizzati nella seconda metà degli anni novanta (Judd, 2011).

Il mercato mondiale degli MBR vive oggi una crescita rilevante: negli ultimi 5 anni esso è raddoppiato e nel 2005 ha raggiunto i 217 milioni di dollari, con una proiezione per l'anno 2015 di 1,3 miliardi di dollari (Judd, 2011).

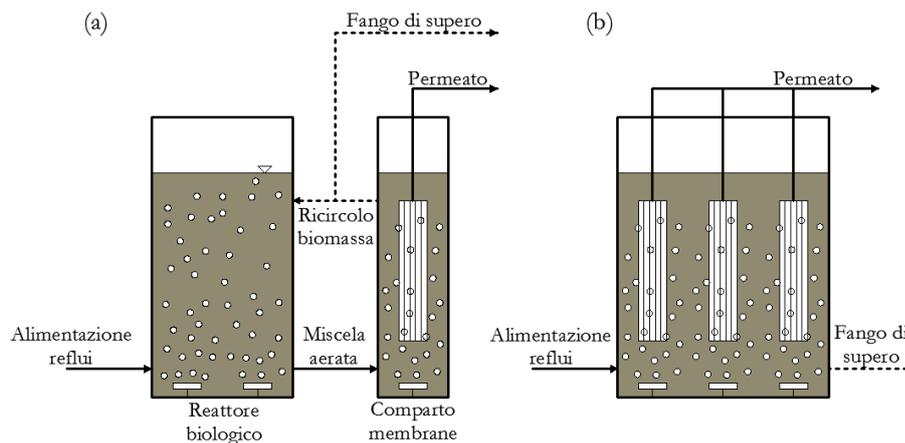
### 2.1 DESCRIZIONE DEL PROCESSO MBR

I bioreattori a membrana accoppiano un reattore biologico, analogo a quello in uso nei convenzionali impianti a fanghi attivi, ad una fase di separazione condotta mediante filtrazione su membrana.

A fronte di un unico flusso in ingresso, le membrane si comportano come barriere selettive, permettendo il passaggio dell'acqua e dei composti di piccole dimensioni in esso presenti, e trattenendo i solidi di maggiori dimensioni (fiocchi di fango biologico, colonie batteriche di piccole dimensioni, composti ad elevato peso molecolare) che costituiscono il concentrato, mantenuto nel sistema fino al suo allontanamento attraverso operazioni di spurgo (Bonomo, 2008).

In Figura 2.1, lo schema (a) prevede membrane collocate in un comparto distinto dal reattore biologico (MBR sommerso o ricircolato): il concentrato viene pertanto ricircolato nel reattore in analogia allo schema in uso per gli impianti a fanghi attivi convenzionali. È inoltre possibile, nel caso degli MBR sommersi, collocare le membrane

all'interno del comparto biologico, eliminando il circuito di ricircolo (schema (b)).



**Figura 2.1** Schema di un impianto MBR: (a) ricircolato, (b) sommerso.

Entrambe le configurazioni richiedono lo sviluppo di sollecitazioni tangenziali sulla superficie della membrana al fine di promuovere il flusso di permeato e contenere il fouling. Negli MBR ricircolati, l'azione sulle membrane è dovuta al pompaggio della miscela aerata ed all'immissione di uno specifico flusso d'aria alla base dei moduli; nella configurazione immersa essa è invece riconducibile esclusivamente all'aerazione nel reattore biologico. Negli MBR ricircolati, la generazione della sollecitazione tangenziale comporta notevoli consumi energetici; inoltre il fouling è più pronunciato a causa del maggiore flusso di permeato in fase di esercizio (Bonomo, 2008). Il pompaggio della miscela aerata genera sollecitazioni tangenziali che provocano la rottura dei fiocchi di fango, comportando una diminuzione della dimensione delle particelle e la diffusione dei foulants (Wisniewski e Grasmick, 1998), con conseguente incremento della velocità di sporco delle membrane. Gli svantaggi precedentemente elencati, che tenderebbero a privilegiare la configurazione di MBR sommerso nelle applicazioni a scala reale, sono nella realtà bilanciati dalla semplicità d'installazione nell'upgrade di impianti esistenti e dalla notevole semplificazione delle operazioni di pulizia delle membrane proprie degli MBR ricircolati.

## 2.2 CLASSIFICAZIONE DELLE MEMBRANE

Con riferimento alla porosità delle membrane utilizzate, i processi di filtrazione si distinguono in microfiltrazione (MF, 100-1000 nm), ultrafiltrazione (UF, 5-100 nm), nanofiltrazione (NF, 1-5 nm), osmosi inversa (RO, 0,1-1 nm), elettrodialisi (ED) ed elettrodeionizzazione.

Le membrane sono solitamente realizzate in materiale plastico, ceramica o metallo. I polimeri più impiegati sono le cellulose, le poliammidi, il polisulfone ed altri tra cui il poliacrilonitrile (PAN), il polivinilidene difluoruro (PVDF), il polietilsulfone (PES), il polietilene (PE) e il polipropilene (PP).

I materiali polimerici hanno un'elevata resistenza chimica e fisica, e sono idrofobici. Le membrane idrofobe sono più inclini al fouling di quelle idrofile poiché la maggior parte delle interazioni tra membrana e foulants è di natura idrofobica (Chang e Lee, 1998; Choi et al., 2002). Le membrane disponibili in commercio sono pertanto modificate superficialmente in modo da risultare maggiormente idrofile mediante ossidazione chimica, reazione chimica organica o trattamento al plasma.

I moduli di membrane utilizzati negli MBR presentano prevalentemente una geometria planare o cilindrica. Sono cinque le configurazioni attualmente impiegate nella pratica:

- fibra cava;
- spirale;
- piana;
- cartuccia filtrante pieghettata;
- tubolare.

Il modulo a fibra cava (HF) è formato da un fascio di centinaia o migliaia di tubicini capillari, costituiti da una guaina di supporto ad elevata porosità sulla quale è depositata la membrana vera e propria (Figura 2.2). I tubicini vengono inseriti all'interno di un alloggiamento idoneo a sopportare le pressioni applicate, e sono tenuti assieme alle estremità del modulo da piastre che fungono anche da connettori. La filtrazione out-in avviene grazie alla depressione fra l'esterno e l'interno della fibra cava creata da una pompa di suzione.

Il flusso liquido che attraversa le pareti delle fibre si dice permeato, raccolto in una camicia interna. La corrente che continua a scorrere lungo le fibre si concentra e forma il concentrato o retentato. Le membrane a fibre cave sono autoportanti e forniscono la maggiore

superficie specifica per unità di volume a costi contenuti. Al fine di rimuovere il fouling, questi moduli subiscono periodici cicli di controlavaggio eseguiti mediante inversione del flusso; tali lavaggi possono richiedere anche l'uso di aria compressa.

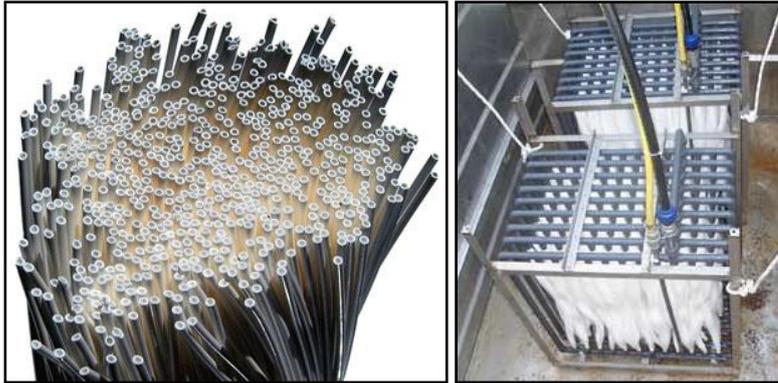


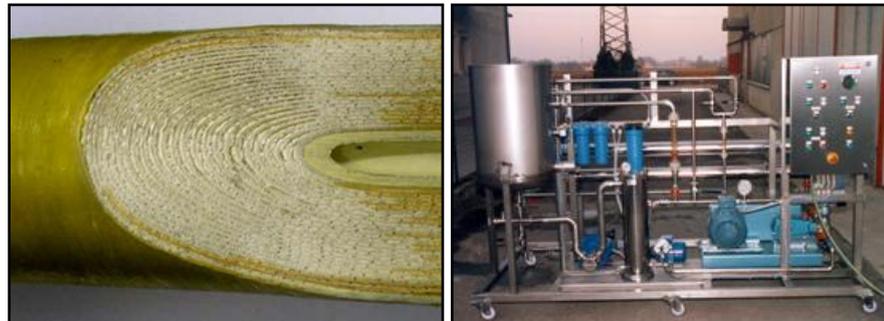
Figura 2.2 Membrane a fibra cava (Matrix Membranes Inc., 2012).

Nel modulo a spirale avvolta (Figura 2.3) un foglio di materiale plastico, flessibile, necessario alla raccolta del flusso del permeato, è posto fra due fogli di membrana piana. Le membrane vengono sigillate su tre lati mentre il quarto viene lasciato aperto. Questo sandwich viene arrotolato insieme ad una rete flessibile in plastica, che ha lo scopo di formare una camera di altezza variabile tra 0,75 e 1,55 mm per il passaggio dell'alimentato attorno ad un cilindro perforato per la raccolta del permeato. Il termine spirale deriva dal fatto che i flussi di permeato e concentrato nel sistema formato seguono un percorso a spirale. La membrana è mantenuta rigida da un ricoprimento esterno in vetroresina o da una rete inflessibile, e sulle testate è trattenuta da particolari dispositivi atti ad impedire la telescopizzazione durante il funzionamento. Il liquido da trattare viene alimentato in pressione da un lato dell'elemento. Per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido permea attraverso la membrana; per via della componente tangenziale, invece, il liquido non permeato viene spinto verso l'uscita della membrana raccogliendo le particelle troppo grosse per essere filtrate e ripulendo conseguentemente la membrana stessa. Tra i principali vantaggi di tale configurazione, vanno considerati:

- elevati rapporti superficie/volume e buona compattezza;

- non si genera calore: si evitano degradazioni di prodotto e si riducono i costi di esercizio;
- si possono operare filtrazioni a livello macromolecolare, molecolare e ionico permettendo quindi di effettuare concentrazioni, purificazioni e frazionamenti.

Va tuttavia considerato il rapido intasamento in presenza di solidi sospesi per basse velocità tangenziali e dimensioni ridotte dei passaggi, per cui risulta spesso necessaria una prefiltrazione del campione.



**Figura 2.3 Membrane a spirale avvolta (AlfaLaval, 2012).**

Come illustrato in Figura 2.4, il modulo “plate and frame” (FS) è formato da una serie di membrane porose disposte su supporti piani, frapposte da reti spaziatrici che forniscono al modulo una certa resistenza, in modo che si formi una struttura con camere in cui passa l'alimentato ed altre in cui si raccoglie il permeato. L'altezza delle camere può variare da 0,5 a 1 mm. Molti sistemi di membrane piane hanno un flusso "dead-end". La configurazione “plate and frame” è la più comunemente utilizzata in moduli per ED, UF e RO.

La cartuccia filtrante pieghettata è la più economica, usata esclusivamente per la MF, e progettata solitamente come unità “usa e getta” in quanto si intasa facilmente e non può essere pulita.

Nella configurazione tubolare, uno strato di un materiale specifico, che funge da membrana filtrante, viene fissato all'interno di un tubo poroso di diametro generalmente compreso fra 1 e 2,5 cm, che agisce da struttura portante. Questi tubi, sia singoli che in fasci, sono disposti all'interno di un recipiente in acciaio o in materiale plastico che ha

funzione di supporto e contenitore. L'acqua di alimentazione viene inviata tramite una pompa all'interno dei tubi e il permeato che attraversa perpendicolarmente la membrana viene raccolto all'esterno; il concentrato continua invece a fluire all'interno dei tubi (Figura 2.5).



Figura 2.4 Membrane piane (Kubota, 2012).

Queste unità, potendo mantenere velocità molto alte all'interno dei tubi, sono generalmente usate per il trattamento di acque con un elevato contenuto di solidi sospesi. Le membrane tubolari sono le più facili da pulire, sia mediante circolazione di prodotti chimici, che meccanicamente mediante passaggio di sfere spugnose. Esse producono tuttavia una bassa quantità di permeato in relazione al loro volume e sono generalmente costose.

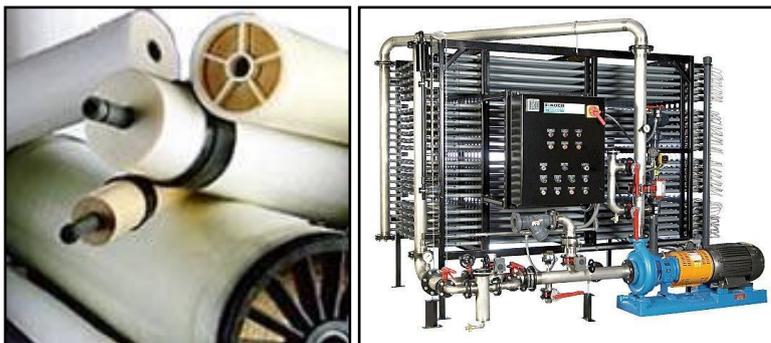


Figura 2.5 Membrane tubolari (AlfaLaval, 2012).

I moduli HF e FS sono quelli maggiormente utilizzati negli MBR. Nel caso di membrane a fibre cave, si prevede l'installazione a monte di una griglia fine (interspazi di 0,8-1,5 mm) al fine di proteggere le membrane

da capelli e altro materiale fibroso che può indurre ad un'eccessiva frequenza di pulizia. Per le membrane piane si impiega solitamente una griglia con interspazi di 2-3 mm.

### 2.3 IDRAULICA DEI REATTORI MBR

Nel reattore MBR, la separazione solido-liquido è garantita da membrane di MF o UF. Il refluo da trattare è detto alimentato, quello che attraversa la membrana è il permeato, mentre l'aliquota di refluo trattenuta è denominata concentrato o retentato (Figura 2.6).

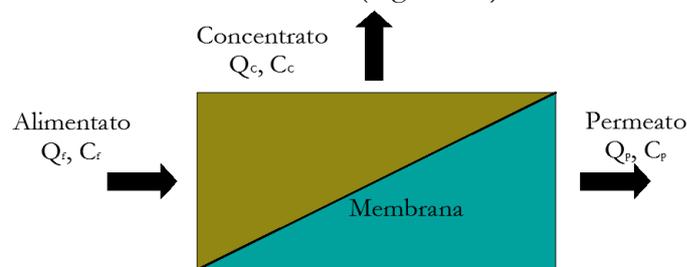


Figura 2.6 Schema del processo di filtrazione a membrana (Stephenson, 2000).

Il bilancio di massa applicato alla filtrazione è espresso dall'equazione:

$$Q_f C_f = Q_p C_p + Q_c C_c$$

in cui:

- $Q_f$  è la portata di alimentato;
- $C_f$  è la concentrazione di soluto nel flusso di alimentazione;
- $Q_p$  è la portata di permeato;
- $C_p$  è la concentrazione di soluto nel permeato;
- $Q_c$  è la portata di retentato;
- $C_c$  è la concentrazione di soluto nel retentato.

La reiezione del soluto ad opera della membrana è calcolata secondo l'espressione:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f}$$

La frazione di alimentato convertita in permeato è detta rendimento o recupero. Esso si ottiene dall'equazione:

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f}$$

I processi di filtrazione a membrana, in cui la forza motrice deriva dalla differenza di pressione, possono operare secondo due differenti modalità (Figura 2.7):

- crossflow quando la direzione del flusso è parallela alla superficie della membrana;
- dead-end quando la direzione del flusso è ortogonale al mezzo filtrante e non è presente un flusso di concentrato.

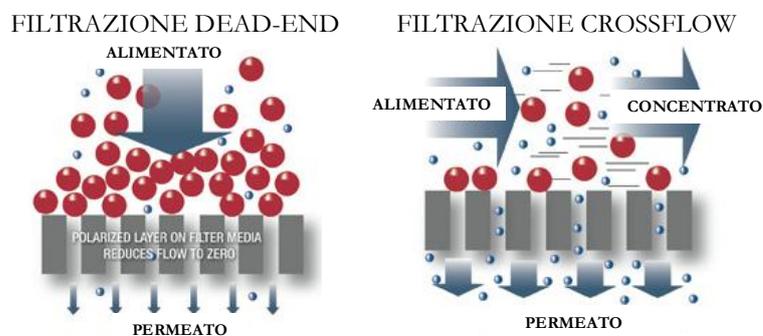


Figura 2.7 Filtrazione dead-end e crossflow (adattato da Stephenson, 2000).

Il recupero è di solito vicino al 100% per la filtrazione dead-end e varia in modo significativo per la filtrazione crossflow a seconda della natura dell'alimentato e delle caratteristiche del processo a membrana.

Il flusso di permeato (generalmente indicato con  $J$ ) è il volume di permeato che attraversa l'unità di superficie della membrana nell'unità di tempo, spesso normalizzato ad una temperatura standard. Negli MBR, le membrane operano generalmente a flussi compresi tra 10 e 100 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (LMH).

Il flusso è strettamente connesso alla forza motrice rappresentata dalla pressione di transmembrana (TMP).

Le performance della membrana possono, infatti, essere stimate analizzandone la permeabilità ( $K$ ) calcolata come flusso di permeato per unità di TMP ed espressa in l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup>. La diminuzione del flusso di permeato o l'aumento della TMP durante la filtrazione sono generalmente associate al fouling delle membrane.

Il fouling deriva dalle interazioni tra le membrane e il mixed liquor: si tratta di un fenomeno molto complesso, dipendente da numerosi fattori e difficile da definire con chiarezza, che sarà oggetto di ampia trattazione nel Capitolo 3.

## 2.4 MICROBIOLOGIA DEI REATTORI MBR

Nella depurazione dei reflui, il carbonio organico e gli altri nutrienti sono degradati da microrganismi associati in microcolonie discrete e formanti strutture microbiche dette fiocchi. La struttura del fiocco influenza non soltanto l'adsorbimento di substrati solubili, ma anche del materiale colloidale e delle macromolecole presenti nelle acque di scarico (Michael e Fikret, 2002; Liwarska-Bizukojc e Bizukojc, 2005).

La varietà delle comunità microbiche è elevatissima e rappresentata da procarioti (batteri), eucarioti (protozoi, nematodi, rotiferi) e virus. In tale microsistema complesso, i batteri rappresentano la popolazione microbica dominante e svolgono un ruolo chiave nel processo di degradazione (Michael e Fikret, 2002).

La tecnologia MBR, con le fasi di degradazione biochimica e di separazione dei fanghi integrate in un unico reattore, è caratterizzata dalla continua produzione di fanghi biologici, conseguente alla degradazione dei composti organici presenti nell'alimentato e dal decadimento endogeno di parte del fango. La respirazione endogena implica tutte le forme di perdita di biomassa e di richiesta di energia non connesse con la crescita, ma legate alla respirazione in condizioni aerobiche: decadimento, mantenimento, respirazione endogena, lisi, predazione e morte. Essa può essere sia aerobica che anossica, anche se in condizioni anossiche è notevolmente più lenta ed i protozoi sono molto meno attivi (Gujer et al., 1999). La respirazione endogena della comunità microbica è garantita da età del fango (SRT) elevate: aumentando la SRT, è possibile raggiungere teoricamente una situazione in cui la quantità di energia fornita è uguale a quella richiesta per il mantenimento della comunità.

Tale concetto fu introdotto dapprima da Pirt (1969), che definì l'energia di mantenimento come la quantità di energia biochimica strettamente necessaria alla respirazione endogena dei fanghi. I microrganismi soddisfano il proprio fabbisogno energetico e contemporaneamente producono nuova biomassa; nelle condizioni di limitato apporto di

elementi nutritivi, il substrato è utilizzato esclusivamente per il mantenimento delle funzioni vitali, non essendo prodotta nuova biomassa. Inoltre, maggiore è la concentrazione della biomassa, minore è il carico di fango, e quindi il fattore di carico organico ( $g_{BOD} g_{TSS}^{-1} d^{-1}$ ) (Shahalam e Al-Smadi, 1993).

Quando il carico di fanghi è sufficientemente basso, il fango in eccesso prodotto è basso (Yamamoto et al., 1989; Chaize e Huyard, 1991; Stephenson et al., 2000). Low e Chase (1999) hanno documentato una riduzione del 44% del fango prodotto aumentando la concentrazione di biomassa da 1,7 a 10,3 g l<sup>-1</sup>: è quindi possibile definire una concentrazione di biomassa ottimale per il buon funzionamento dei reattori MBR. Per SRT maggiori, la ritenzione della biomassa favorisce lo sviluppo di popolazioni microbiche a crescita lenta; tuttavia età del fango troppo elevate comportano la morte cellulare e la conseguente riduzione della vitalità della popolazione (Cicek et al., 2001; Macomber et al., 2005). Poiché il fango di un MBR si comporta come un fluido non newtoniano, all'aumentare della concentrazione di SSML la sua viscosità cresce in maniera esponenziale, limitando il trasferimento di massa dell'ossigeno e del substrato, e causando un aumento dei costi di aerazione e un maggiore sporcamiento della membrana (Wei, 2003). Horan (1990) ha anche osservato che per età del fango elevate, la solubilità del substrato diviene un fattore limitante.

D'altra parte, a più basse concentrazioni di SSML la superficie specifica per l'assorbimento del substrato e la produzione di enzimi sono maggiori. Per basse SRT, la risposta del sistema alla degradazione di composti xenobiotici dovrebbe essere più rapida. Inoltre, le probabilità di mutazione genetica e di adattamento dei microrganismi ai diversi carichi organici dovrebbero essere superiori (Cicek et al., 2001).

Ng e Hermanowicz (2005) hanno studiato le prestazioni di un reattore MBR per basse SRT (0,25 - 5 d) ed hanno affermato che cambiamenti nella morfologia dei fanghi, legati alla proliferazione di microrganismi non flocculanti, potrebbero avere un impatto positivo sulle efficienze di rimozione. Wilen e Balmer (1999) hanno poi dimostrato che le proprietà superficiali e la struttura biologica dei fiocchi sono correlate alla composizione chimica delle EPS, e possono essere fortemente influenzate dalle condizioni operative. Alcune indagini hanno tuttavia fornito risultati completamente opposti. Massé et al. (2006) hanno osservato una riduzione delle dimensioni dei fiocchi a più alte SRT, probabilmente a causa di una minore produzione di EPS, responsabili

della formazione di fiocchi o aggregati di cellule. Alcuni studiosi ritengono che l'allontanamento del fango di supero debba essere minimo al fine di mantenere nel retore MBR una concentrazione di fango ottimale (Lubbecke et al., 1995; Huang et al., 2001; Hasar et al., 2004). La mancata espulsione dei fanghi potrebbe però comportare l'accumulo nel bioreattore di composti inorganici (Xing, 2000; Huang et al., 2001; Li et al., 2006), talora causa di inibizione microbica o tossicità. Diversi lavori hanno descritto un possibile effetto negativo a lungo termine dell'accumulo di composti recalcitranti sulla stabilità del processo (Ross et al., 1992; Knoblock et al., 1994; Zaloum et al., 1994).

I solidi non biodegradabili possono essere presenti nell'influento o prodotti nel reattore biologico. La loro formazione può essere anche il risultato dell'attività dei protozoi, che non sono capaci di degradare completamente le pareti cellulari batteriche, lasciando dietro di sé il materiale inerte. È tuttavia possibile la degradazione di materiale inerte ad opera di batteri a crescita lenta, il cui proliferare dipende dalla SRT (Van Loosdrecht e Henze, 1999). Numerosi studi rilevano una performance stabile degli MBR a causa di un equilibrio dinamico tra la biomassa attiva e la frazione inorganica nei periodi di funzionamento più lunghi (Xing, 2000; Rosenberger e Kraume, 2002). In questi studi, il rapporto tra i solidi sospesi volatili nella miscela liquida (SSVML) ed i SSML, utilizzato come indicatore della quantità di fanghi vitali, è relativamente costante nel tempo. Pollice e Laera (2005) hanno spiegato questo fenomeno attraverso un'eventuale idrolisi e/o solubilizzazione enzimatica del materiale inerte. Tenuto conto di quanto detto, l'SRT dovrebbe essere individuata in modo tale da limitare gli effetti negativi legati all'accumulo di sostanze non biodegradabili ed ad una eccessiva produzione di fanghi.

Età del fango elevate rappresentano uno dei principali vantaggi degli MBR, visto che per gli impianti a fanghi attivi di tipo convenzionale SRT lunghe sono impossibili da implementare a causa della cattiva sedimentabilità dei fanghi alle alte concentrazioni e la presenza di solidi sospesi nell'effluente. Valori tipici per la concentrazione di SSML negli MBR sono 10-25  $\text{g}_{\text{SSML}} \text{l}^{-1}$ , mentre nei CAS sono circa 1,5-5  $\text{g}_{\text{SSML}} \text{l}^{-1}$  (Rosenberger et al., 2000).

Il tasso di decadimento dei fanghi negli MBR potrebbe inoltre essere aumentato con la disintegrazione di parte dei fanghi, ad esempio attraverso la lisi cellulare. La lisi implica la morte di parte delle cellule, e quindi la riduzione del numero di batteri presenti. Il substrato autoctono

che si forma contribuisce al carico organico e può essere riutilizzato nel metabolismo microbico. Poiché la crescita della biomassa che utilizza tale substrato non può essere distinta dalla crescita di quella utilizzando il substrato organico originale, si parla di crescita criptica (Ryan, 1969). Lo step limitante nella lisi cellulare è rappresentato dalla degradazione della parete cellulare, e per accelerarlo, possono essere utilizzati trattamenti fisici o chimici (Mason e Hamer, 1987).

Canales et al. (1994) hanno osservato il miglioramento del metabolismo endogeno in un reattore MBR favorendo la lisi cellulare mediante trattamento termico. La biomassa è stata estratta e trattata a tre diverse temperature (50, 70, e 90 °C), e gli idrolizzati sono stati ricircolati nel bioreattore. Il miglioramento del metabolismo endogeno è stato pertanto il risultato della crescita criptica con tempo di detenzione idraulica (HRT) e SRT molto basse (rispettivamente 2 e 10 h). Altre tecniche capaci di indurre la crescita criptica sono la disintegrazione ad ultrasuoni (Yoon et al., 2004), la biodegradazione con ozono (Sakai et al., 1997; Song et al., 2003; He et al., 2005), e il trattamento alcalino (Yeom et al., 2005). I risultati sperimentali indicano che l'ozonizzazione può comportare la riduzione della produzione di fanghi di supero, senza che siano inficcate le performance biologiche di mineralizzazione e nitrificazione (He et al., 2005). Il dosaggio di ozono è direttamente proporzionale alla quantità di fanghi da trattare: in uno studio condotto da Sakai et al. (1997), esso è risultato pari a  $0,034 \text{ kg}_{\text{O}_3} \text{ kg}_{\text{SS}}^{-1}$ .

La crescita di microrganismi predatori (principalmente protozoi e metazoi) può inoltre ridurre la produzione di fanghi di supero in reattori a scala di laboratorio e pilota (Zhang e Yamamoto; 1996). Nel trasferimento di energia dai livelli trofici inferiori a quelli superiori, l'energia è in parte dissipata dall'inefficiente conversione operata della biomassa. Nelle condizioni ottimali, la perdita totale di energia sarà massima, e la produzione totale di biomassa risulterà minima (Wei, 2003). I fattori ambientali che influenzano e limitano la crescita microbica sono la temperatura e il pH, cioè l'acidità o l'alcalinità dell'ambiente acquoso. La temperatura condiziona significativamente non solo la cinetica del processo depurativo, ma anche la composizione della flora batterica. Chiemchaisri e Yamamoto (1994) hanno analizzato le prestazioni di un reattore MBR a differenti temperature osservando, alla diminuzione della temperatura, un decremento dei batteri strettamente aerobi imputabile al limitato trasferimento di ossigeno, in parte legato all'aumento della viscosità della miscela a temperature

inferiori. L'intervallo di temperatura capace di garantire prestazioni ottimali è risultato compreso tra 15 e 25 °C, mentre l'efficacia del trattamento si è notevolmente ridotta per temperature inferiori a 10 °C. Per quanto riguarda il pH, il metabolismo autotrofo risulta compromesso al di fuori del range di pH ottimale (7,2-8,5) (Marsili-Libelli e Tabani, 2002). L'individuazione delle condizioni operative ottimali dei reattori MBR rimane argomento di discussione, data la carenza di informazioni sullo sviluppo della struttura della comunità microbica nel reattore (Li et al., 2006). Le caratteristiche morfologiche del fango (batteri dispersi, minore quantità di batteri filamentosi di grandi dimensioni), presentano certamente un ruolo importante nell'efficienza di rimozione, ma influenzano anche la filtrabilità dei fanghi ed i meccanismi di fouling. Nelle condizioni di elevato carico organico (bassa SRT), possono manifestarsi fenomeni di bulking e foaming.

Inoltre non sono ancora chiare le alterazioni indotte dalla filtrazione a membrana sulla struttura dei fanghi: poiché le membrane di microfiltrazione ed ultrafiltrazione trattengono i batteri dispersi così come il materiale colloidale e sovracolloidale, il mezzo biologico negli MBR può differire notevolmente da quello prodotto in impianti a fanghi attivi convenzionali (Gao et al., 2004).

## **2.5 RIMOZIONE DELLA SOSTANZA ORGANICA**

Sono ancora scarse le informazioni riguardanti i meccanismi di rimozione del COD operati dalla biomassa. La risposta microbica alla mutevolezza delle condizioni tipiche del trattamento dei reflui reali può variare da un semplice incremento del numero di cellule (cioè la crescita della popolazione microbica), ad altri meccanismi di rimozione del substrato tra cui l'assorbimento, l'accumulo e lo stoccaggio (Carucci et al., 2001). Numerose ricerche sull'efficienza dei processi MBR e CAS operanti in condizioni analoghe hanno mostrato prestazioni significativamente superiori degli MBR in termini di rimozione del COD, N-NH<sub>3</sub> e SS (Yamamoto et al., 1989), a causa dei maggiori tempi di detenzione, delle dimensioni inferiori dei fiocchi, ecc.

Côté et al. (1997; 1998) attribuiscono la superiore rimozione del COD all'eliminazione dei problemi di allontanamento della biomassa comunemente riscontrati negli impianti convenzionali a fanghi attivi,

oltre che alla quasi completa ritenzione del particolato operata dalle membrane. Età del fango maggiori consentono la mineralizzazione delle sostanze organiche biodegradabili presenti nel refluo grezzo, ma anche un adattamento dei microrganismi a composti lentamente biodegradabili. In uno studio condotto da Al-Malack et al. (2006), l'efficienza di rimozione del COD in un MBR sommerso è aumentata significativamente al crescere della concentrazione di SSML, pur essendo insignificante l'effetto della SRT per concentrazioni di SSML superiori a  $3 \text{ g l}^{-1}$ . Poiché le concentrazioni di fango tipiche di MBR sommersi oscillano tra i 15 e i  $25 \text{ g l}^{-1}$  (Tabella 2.1), le rimozioni della sostanza organica e della torbidità sono risultate sostanzialmente indipendenti dalla SRT e rispettivamente superiori al 90 % ed a quasi il 100% (Côté et al., 1998). Ad elevate età del fango, le migliori performance degli MBR sono anche spiegate dai più bassi fattori di carico organico. La minore dimensione dei fiocchi favorisce inoltre il trasferimento di massa dell'ossigeno e del carbonio, garantendo così una più elevata rimozione ed una maggiore adattabilità ai cambiamenti delle caratteristiche dell'influenta (Massé et al., 2006; Sun et al., 2006).

**Tabella 2.1 Condizioni operative ed efficienze di rimozione di impianti CAS ed MBR preposti al trattamento di reflui civili (Kraume et al., 2005).**

	Unità di misura	CAS	MBR	ZenoGem Milton, (USA)	6 MBR tedeschi (750-12,000 A.E.)	BIOSEP (Francia)
SRT	d	10-25	30	> 15	25-28	> 20
HRT	h	4-8	8	3	< 10	-
SSML	$\text{kg m}^{-3}$	5	-	15-20	8-16	15
$F_{CV}$	$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$	0.32-0.64	0.4-0.7	2.5	0.32-0.79	-
$F_{CO}$	$\text{kg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$	0.05	-	< 0.2	0.02-0.066	-
Rim. BOD <sub>5</sub>	%	85-95	98-99	> 99	98	> 97.5
Conc. effl.	$\text{mg l}^{-1}$	15	-	< 2	< 5	-
Rim. COD	%	94.5	99	-	96.1	97
Conc. effl.	$\text{mg l}^{-1}$	-	-	-	< 25	-
Rim. SST	%	60.9	99.9	> 99	-	99.8
Conc. effl.	$\text{mg l}^{-1}$	10-15	-	< 2	0	-
Torbidità	NTU	-	-	< 0.1	-	-
Rim. N <sub>total</sub>	%	-	-	> 96	92	98.6
Conc. effl.	$\text{mg l}^{-1}$	< 13	-	< 2	< 10	0.4
Rim. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	%	98.9	99.2	< 0.5 $\text{mg l}^{-1}$	< 1 $\text{mg l}^{-1}$	-
Rim. P <sub>total</sub>	%	88.5	96.6	> 99	86.5	-
Conc. effl.	$\text{mg l}^{-1}$	0.8-1	-	< 0.1	1	-

Xing (2000) ha rilevato alte efficienze indipendentemente dal livello assoluto della concentrazione di fango, e non influenzate dalle variazioni delle concentrazioni influenti di SS e di SSV.

In un ulteriore studio, a dispetto delle notevoli fluttuazioni nell'affluente, il COD dell'effluente è risultato sempre basso ed estremamente stabile poiché all'aumento del substrato organico la biomassa ha risposto con un incremento dell'attività respiratoria (Fan, 1996). Si presume che ci sia un limite superiore per il fattore di carico volumetrico ( $F_{CV}$ ) rispetto al quale la riduzione delle performance di un MBR è indipendente dalla concentrazione di biomassa e dal  $F_{CV}$  stesso. Rosenberger et al. (2000) hanno rilevato che per  $F_{CV}$  inferiori a  $7 \text{ kg}_{\text{COD}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , la rimozione del COD era elevata e stabile, indipendentemente dalla concentrazione di SSML e dalla composizione della coltura microbica.

Un altro studio ha inoltre evidenziato come il processo di mineralizzazione non sia stato intaccato né da cambiamenti nella composizione morfologica della popolazione microbica, né dalla presenza di batteri filamentosi (Rosenberger et al., 2000).

Pollice e Laera (2005) hanno analizzato le performance di un MBR il cui start-up è stato effettuato senza alcun inoculo di fango. Sin dai primi giorni di funzionamento, sono state sistematicamente ottenute la biodegradazione del COD influente e la completa nitrificazione.

Negli MBR aerati, la riduzione del COD è anche il risultato della produzione di composti volatili (Barker e Dold, 1996). Gander (2000) ha osservato un contributo della membrana alla rimozione della sostanza organica pari a circa il 30%, pressappoco uguale alla frazione insolubile rimossa dalla biomassa attiva. In un altro studio in cui era impiegato un modulo di filtrazione esterno, la rimozione complessiva del COD è risultata mediamente del 97%, di cui l'85% è imputabile al bioreattore e solo il 12% alla filtrazione (Xing, 2000).

I dati sperimentali proposti da Sun et al. (2006) indicano una chiara influenza del tempo di detenzione idraulica sulla concentrazione della biomassa: HRT ridotte comportano una maggiore concentrazione di biomassa poiché il carico organico volumetrico è maggiore, anche se l'ossidazione non è completa. D'altra parte, Chaize et al. (1991) hanno registrato una completa nitrificazione e rimozione dei composti organici per HRT di sole 2 h.

Anche la quantità di aria influenza la rimozione biochimica del BOD e del COD. L'esatta quantità di ossigeno deve essere fornita ai microrganismi in risposta alle loro specifiche esigenze (Germain, 2005):

- BOD carbonioso (conversione della frazione organica carboniosa in nuovo tessuto cellulare e altri prodotti);
- BOD azotato (nel processo di nitrificazione l'azoto ammoniacale viene ossidato a nitrito, poi convertito in nitrato);
- COD inorganico (ossidazione di composti inorganici presenti nei reflui).

Il contenuto di SMP ed EPS della biomassa influenza fortemente il trasferimento di ossigeno. Per raggiungere i siti attivi sulla membrana della cellula batterica, l'ossigeno ha bisogno di penetrare il film liquido che circonda il fiocco e poi diffondersi attraverso la matrice del fiocco (EPS) (Germain, 2005). La quantità di EPS varia in funzione dello stato microbico e delle condizioni di funzionamento del bioreattore: negli MBR ad aerazione intermittente esse aumentano in proporzione al tempo di non-aerazione (Lim et al., 2007). Ujang et al. (2002) non hanno tuttavia osservato alcuna differenza significativa in termini di rimozione del COD al variare dei tempi di aerazione e di non-aerazione, indicando che in MBR ad aerazione intermittente la sostanza organica può essere degradata sia in condizioni aerobiche che anaerobiche. Inoltre, un'eccessiva aerazione può comportare l'indebolimento della struttura dei fiocchi e un basso indice di volume del fango (SVI) (Kim et al., 2005).

## 2.6 RIMOZIONE DEL FOSFORO E DEI COMPOSTI AZOTATI

Un uso irrazionale di pesticidi e fertilizzanti agricoli e lo scarico di reflui industriali e urbani non adeguatamente depurati comportano la presenza di elevate concentrazioni di azoto e fosfati nelle acque superficiali e sotterranee. L'eccessiva presenza di nutrienti può indurre l'eutrofizzazione di laghi ed altri corpi idrici e la crescita incontrollata di specie infestanti. Poiché i nitrati e i fosfati sono limitanti per il processo di eutrofizzazione, la loro rimozione è di cruciale importanza. La nitrificazione biologica è un processo ossidativo di conversione dell'ammoniaca dapprima a nitriti ( $\text{NO}_2$ ) e poi a nitrati ( $\text{NO}_3$ ). In seguito alla nitrificazione, l'azoto è rimosso riducendo i nitrati ad azoto gassoso ( $\text{N}_2$ ) mediante denitrificazione in condizioni anossiche. A causa del basso tasso di crescita dei batteri nitrificanti, la nitrificazione è generalmente il

processo limitante nella rimozione biologica dell'azoto. Il requisito fondamentale perché la nitrificazione si verifichi è che il tasso netto di accumulo della biomassa sia inferiore al tasso di crescita dei batteri nitrificanti (Barnes e Bliss, 1983). SRT elevate evitano che i batteri nitrificanti siano allontanati dal bioreattore, migliorando la capacità di nitrificazione dei fanghi attivi. Numerosi studi dimostrano che gli MBR possono essere applicati per la nitrificazione di reflui con alte concentrazioni di azoto ammoniacale (Gao et al., 2004): Chiemchaisri et al. (1993) e Muller (1995) hanno rilevato rimozioni superiori all'80% per l'azoto totale Kjeldahl (TKN) presente nell'alimentato.

Il processo di denitrificazione necessita di condizioni anossiche per verificarsi, per cui si realizza solitamente un reattore anossico a monte di quello aerato. Le condizioni anossiche possono essere inoltre implementate operando in modalità di aerazione intermittente, anche se per gli MBR sommersi vi è la necessità di aerazione permanente per contenere il fouling. Negli MBR ad aerazione intermittente, l'ammoniaca è prevalentemente trasformata in nitrati e la maggior parte dei fosfati è rimossa nella fase aerobica, mentre i nitrati accumulati sono completamente convertiti in azoto gassoso nella fase anossica. La rimozione netta del fosforo è garantita dall'allontanamento del fango aerobico al termine dell'aerazione poiché la biomassa contiene un'elevata concentrazione di polifosfati (Chung et al., 2006).

Il fosforo è rinvenuto nelle acque di scarico come fosfati (ortofosfati, fosfati condensati, frazioni di fosfato organico) e può essere eliminato mediante precipitazione e/o adsorbimento. Solo una piccola quantità è utilizzata per il metabolismo cellulare e la crescita (1-2% della massa di SST nella miscela liquida) (Lesjean et al., 2003).

I processi di precipitazione e adsorbimento richiedono un pH appropriato, la presenza di ioni ferro o calcio, ecc. Negli impianti di trattamento delle acque reflue, la rimozione dei composti del fosforo è assicurata dall'introduzione, nella linea liquami, di una fase anaerobica a monte della fase aerobica, e dal ricircolo dei fanghi dalla fase aerobica a quella anaerobica (Smolders et al., 1995). L'esposizione della miscela liquida a una sequenza anaerobica/aerobica favorisce lo sviluppo dei microrganismi fosforo-accumulatori (PAO) nella competizione con altri organismi aerobici. Il meccanismo di competizione si basa sulla completa degradazione degli acidi grassi a più basso peso molecolare in condizioni anaerobiche ad opera dei PAO, che comporta l'assenza di tali composti nella fase aerobica. Il processo, solitamente indicato come rimozione

biologica avanzata del fosforo, può essere implementato anche operando ad aerazione intermittente.

Negli MBR la rimozione del fosforo è significativamente incrementata grazie alla ritenzione fisica dei PAO, la cui dimensione è generalmente superiore a  $0,5 \mu\text{m}$  (Beun et al., 2001; Ujang et al., 2002). Negli MBR ad aerazione intermittente, la rimozione dell'azoto e del fosforo avviene inoltre simultaneamente, grazie ai processi di nitrificazione e denitrificazione, consumo e rilascio di fosforo conformemente alla durata dei cicli di aerazione. Sebbene l'aerazione intermittente garantisca una buona rimozione dell'azoto, la degradazione dei composti del fosforo raggiunge difficilmente livelli elevati (Seo et al., 2000): ciò è probabilmente riconducibile all'inibizione da nitrati. Nella fase anaerobica, i nitrati riducono il rilascio dei fosfati, per cui nella fase aerobica diminuisce la loro rimozione. La denitrificazione è prioritaria rispetto al rilascio del fosforo nella degradazione del substrato (Chuang et al., 1996): poiché il nitrato può essere utilizzato come accettore finale di elettroni nella crescita dei microrganismi eterotrofi non fosforo-accumulatori, la quantità di substrato disponibile per i PAO e quindi la rimozione del fosforo si riducono.

Alcuni studi confermano la capacità dei PAO di operare la denitrificazione (Barker e Dold, 1996). Inoltre, per un MBR ad aerazione intermittente è stata rilevata una rimozione variabile dell'azoto nel trattamento dei reflui civili a causa della denitrificazione incompleta (Ueda et al., 1996).

La nitrificazione può essere resa stabile mantenendo la concentrazione di ossigeno disciolto (OD) abbastanza elevata (Rosenberger et al., 2002). Chiemchaisri et al. (1993) hanno osservato che, riducendo la concentrazione di OD a valori inferiori ad  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , la nitrificazione è significativamente inibita e si ristabilisce pienamente soltanto dopo aver riportato il livello di OD ad  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . I batteri *Nitrosomonas* e *Nitrospira* sono stati identificati rispettivamente quali principali batteri ammonio-ossidanti (AOB) e nitrato-ossidanti (NOB) negli MBR (Al-Malack, 2006). Essi sono strettamente aerobici e non sono in grado di immagazzinare o utilizzare il loro substrato in condizioni anossiche, per cui l'assenza di ossigeno può provocare stress e danni al loro metabolismo (Chen et al., 2001).

Numerosi sono gli studi riguardanti gli effetti della SRT sui processi di nitrificazione/denitrificazione e di rimozione del fosforo. Secondo Cicek et al. (2001), si ha una diminuzione della velocità di nitrificazione per

ridotta SRT (2 d), presumibilmente a causa di una perdita parziale dei microrganismi nitrificanti. D'altra parte, Li et al. (2006) hanno osservato una tendenza alla diminuzione dei nitrificanti all'aumentare della concentrazione di fango. Un altro studio ha confermato l'influenza negativa di lunghe SRT sulla nitrificazione (Huang et al., 2001), spiegabile con le maggiori difficoltà nel trasferimento dell'ossigeno e del substrato a causa dell'aumento della concentrazione di SSML. Yoon et al. (2004) hanno registrato una riduzione della rimozione del P all'aumentare della SRT, probabilmente dovuta al fatto che, per SRT superiori a 20 d, i PAO sono in competizione con gli organismi glicogeno-accumulatori (GAO) (Wang et al., 2001).

Questi risultati indicano la necessità di definire la SRT in modo tale da impedire l'allontanamento dei batteri nitrificanti e, al contempo, da ridurre gli effetti negativi di SRT troppo lunghe.

Negli MBR la rimozione di  $\text{N-NH}_3$  risulta solitamente superiore al 90% e quasi indipendente dalla SRT (Huang et al., 2001). Pollice et al. (2004) hanno valutato le performance di un MBR alimentato con reflui urbani: la rimozione del COD e la completa nitrificazione sono stati sistematicamente ottenuti già nei primi giorni di funzionamento. Le performance di nitrificazione nell'intero esperimento hanno seguito una tipica curva di nitrificazione con l'iniziale produzione di  $\text{N-NO}_2$  seguita da completa nitrificazione verificatasi solo 10 giorni dopo lo start-up dell'impianto. Per quanto riguarda l'HRT, diversi studi affermano una completa nitrificazione negli MBR per HRT superiori a 2 h (Chaize e Huyard, 1991; Côté et al., 1997).

Altri parametri importanti per la rimozione dell'azoto sono l'alcalinità, la temperatura ed i carichi organico e di azoto (rapporto C/N) (Choi et al., 2004; Kim et al., 2005). Il rapporto  $\text{BOD}_5/\text{TN}$ , influenzato dalle componenti della materia organica facilmente degradabili come gli acidi grassi volatili, deve essere sufficientemente alto da consentire la denitrificazione (Kim et al., 2005). La temperatura deve essere inoltre inferiore a 40 °C per garantire una sufficiente nitrificazione: a temperatura controllata, è possibile raggiungere un tasso di nitrificazione superiore al 99% pur con rilevanti variazioni della concentrazione di TN in ingresso (Kim et al., 2005).

Gli MBR aerati offrono due notevoli vantaggi nella rimozione del fosforo: la completa rimozione di tutte le particelle (che di solito hanno un contenuto di  $0,1 \text{ mg}_P \text{ mg}_{\text{TS}}^{-1}$ ) e l'aerazione, che impedisce il rilascio di fosfati in condizioni anossiche.

## 2.7 RIMOZIONE DI BATTERI E DI VIRUS

La qualità microbiologica dell'acqua è di solito valutata monitorando la presenza di "organismi indicatori" che non sono dannosi per la salute, ma che coesistono in grandi quantità con gli agenti patogeni. Gli organismi indicatori più comunemente utilizzati nel controllo della qualità delle acque potabili sono i coliformi totali, mentre per i reflui ci si riferisce ai coliformi fecali e agli *Escherichia coli* (Leong, 1983).

I virus sono invece molto più piccoli e difficili da rimuovere dei batteri, e più resistenti ai comuni disinfettanti (Leong, 1983). La rimozione dei virus enterici richiede particolare attenzione, data la loro bassa dose infettiva, la grande capacità di sopravvivenza e la bassa efficienza di rimozione da parte dei trattamenti convenzionali. A causa della difficoltà nella determinazione dei virus animali, i batteriofagi sono stati proposti come indicatori virali poiché simili ai virus enterici in termini di struttura, morfologia, dimensioni e comportamento (Maier et al., 2000). Numerosi batteriofagi possono essere utilizzati come organismi indicatori per il monitoraggio della rimozione dei virus negli impianti di trattamento dell'acqua potabile (Jofre et al., 1995).

La famiglia MS-2 è la più studiata tra i colifagi F-RNA, e spesso utilizzata come indicatore a causa delle ridottissime dimensioni (0,02-0,025  $\mu\text{m}$ ) e della relativa idrofobicità, che la rendono particolarmente difficile da rimuovere. La depurazione dei reflui può ridurre il loro numero di 10-1000 volte, a seconda della natura e del grado di trattamento (Jofre et al., 1995).

In impianti biologici ben funzionanti, sono stati rinvenuti nelle acque di scarico batteri coliformi in concentrazioni di poco inferiori a  $10^6$  UFC  $\text{l}^{-1}$  (Reinthal et al., 2003; Koivunen et al., 2003); tale numero diviene molto maggiore se si contano anche i piccoli virus. I processi a membrana sono molto efficaci nella riduzione dei batteri vegetativi (McGahey e Olivieri, 1993; Madaeni, 1995; Ottoson et al., 2006). Ottoson et al. (2006) hanno osservato una rimozione di 5 log per gli *E. coli* e di 4,5 log per gli *enterococchi*. Tali valori sono in linea con i tassi di rimozione dei Coliformi fecali e degli Streptococchi fecali (fino a 7 log) registrati per un impianto MBR da Ueda e Horan (2000). I fagi e le spore non sono stati eliminati in maniera così efficace, anche se la loro rimozione può essere incrementata immergendo il modulo a membrana nel reattore per alcune settimane, al fine di favorirne sulla superficie lo sviluppo di biofilm (van Voorthuizen et al, 2001; Farahbakhsh e Smith,

2004; Ottoson et al., 2006). Alcuni studi hanno dimostrato che le membrane sono in grado di rimuovere i virus completamente (UF) o in modo significativo (MF) in appropriate condizioni (Gander, 2000).

In assenza di biofilm, la rimozione dei fagi è praticamente nulla; valori maggiori sono osservati a concentrazioni superiori di fango: i meccanismi di rimozione comprendono una componente fisica dovuta alla riduzione delle dimensioni dei pori, una componente chimica legata all'adsorbimento dei virus all'interno del biofilm, ed una componente biologica derivante dalla predazione del fago ad opera di altri microrganismi (Germain, 2005; Al-Malack, 2006).

Nello studio eseguito da Germain (2005), la sola membrana ha favorito la scarsa rimozione dei virus. Tale fenomeno era prevedibile poiché la dimensione media dei pori ( $0,4 \mu\text{m}$ ) era molto maggiore delle dimensioni del batteriofago MS-2 ( $0,02 \mu\text{m}$ ). La rimozione totale è aumentata notevolmente in presenza di biofilm. Risultati simili sono stati ottenuti da Lv et al. (2006) per l'eliminazione del fago T4 con due moduli di membrana con pori di  $0,22$  e  $0,1 \mu\text{m}$ .

Oltre allo strato di biofilm, l'adsorbimento sulla membrana dei virus è influenzato dalla composizione chimica delle membrane, dal rapporto tra il diametro dei pori e quello dei virus e dalle interazioni idrofobiche ed elettrostatiche. La carica della maggior parte dei virus è negativa alle condizioni dell'alimentato (pH 6-7). La carica neutra netta al punto iso-elettrico (pI) di un virus porta alla massima coagulazione virus-virus. L'aggregazione può quindi promuovere il trattenimento dei virus da parte delle membrane.

Per l'interazione elettrostatica tra virus, lo spessore del doppio strato, come descritto da Gerba (1984), gioca il ruolo più importante, governato dal pH e dalla presenza di sali in soluzione. Gerba (1984) ha dimostrato che alcuni sali hanno un effetto positivo sia sulle interazioni elettrostatiche che idrofobiche.

Il pI di un virus è un parametro rilevante per le sue interazioni elettrostatiche e l'idrofobicità relativa. Conoscendo il pI di un virus, è possibile prevedere la probabilità del suo adsorbimento a una superficie dotata di carica quando le condizioni della sospensione sono note. Van Voorthuizen et al. (2001) hanno osservato che il trattenimento del batteriofago MS-2 al suo pI ed in presenza di sali è significativamente più alto quando si utilizza una membrana idrofoba rispetto ad una idrofila.

Se il pH di una soluzione è maggiore del pI del virus, l'interazione idrofobica potrebbe svolgere un ruolo predominante nel garantire

l'adsorbimento virus-membrana a causa della maggiore repulsione elettrostatica a livelli di pH più elevati (Gerba, 1984). D'altra parte, il pI di un virus può variare all'interno dello stesso ceppo poiché sono diversi i rivestimenti proteici che circondano i virus. Inoltre, i metalli e le altre sostanze presenti nell'acqua potrebbero formare complessi con questi rivestimenti, con un impatto sulle caratteristiche di adsorbimento e sul pI misurato (van Voorthuizen et al., 2001).

### 3 IL FOULING NEGLI MBR

La progettazione di impianti MBR a scala reale è ancora oggi piuttosto empirica a causa della complessità delle interazioni tra la biomassa e la membrana filtrante. Rispetto agli impianti convenzionali a fanghi attivi (CAS), tale incertezza si traduce in maggiori costi operativi, correlati in primo luogo all'aerazione (Joss et al., 2009; Verrecht et al., 2008; Nywening e Zhou, 2009) ed all'utilizzo di agenti chimici per la pulizia delle membrane (Brepols et al., 2008).

Nel processo MBR, il reattore biologico e il sistema di filtrazione non possono considerarsi indipendenti (Drews e Kraume, 2005; Fane, 2005). Nonostante i numerosi vantaggi degli MBR, tra cui l'ingombro contenuto e la ridotta produzione di fanghi di supero, il raggiungimento di elevate concentrazioni di solidi sospesi nella miscela liquida (SSML) risulta spesso controproducente a causa dell'aumento della viscosità (Rosemberger et al., 2002) che incide significativamente sulle potenze di pompaggio, sulla quantità di aria necessaria allo scuotimento delle membrane e da fornire alla biomassa.

Sulla base di tali considerazioni economiche, gli impianti MBR a scala reale per il trattamento di reflui civili operano con concentrazioni di biomassa di ca. 8-18 g l<sup>-1</sup> (Brepols et al., 2008; Wedi, 2003).

Anche se negli ultimi anni il costo delle membrane filtranti si è ridotto drasticamente (Judd, 2006), comportando una diminuzione notevole dei costi d'investimento, il contrasto allo sporramento o fouling delle membrane induce a richieste energetiche più elevate per la tecnologia MBR rispetto a quella CAS, facendo lievitare i costi di esercizio.

Il fouling produce diversi svantaggi:

- riduzione della produttività degli impianti a causa di:
  - interruzioni della filtrazione e controlavaggio: per rimuovere lo strato di fouling si opera un controlavaggio per i moduli a fibra cava, o il rilassamento per membrane piane, per ca. 15-60 s ogni 3-12 min di filtrazione (Judd, 2006; Lyko et al., 2008);
  - pulizie frequenti: manutentive ogni 2-7 d, principali una o due volte all'anno (Judd, 2006). Ciò incrementa i rischi

ambientali connessi alla formazione di sottoprodotti della pulizia chimica, tra cui i composti organici alogenati adsorbibili (AOH) (Brepols et al., 2008);

- il danneggiamento, la pulizia chimica inefficiente o ritardata che potrebbero ridurre la vita utile delle membrane;
- un maggiore fabbisogno energetico: il consumo energetico per l'aerazione può raggiungere il 70% del costo totale di esercizio (Judd, 2006; Verrecht et al., 2008).

### 3.1 IL FOULING

Il fouling rappresenta lo sporcamento della superficie esterna o interna della membrana ad opera di depositi che sono adsorbiti o semplicemente si accumulano su di essa durante la filtrazione (Figura 3.1).



Figura 3.1 Fouling delle membrane.

Tale termine è tuttavia usato per indicare tutti i fenomeni che provocano una riduzione della permeabilità delle membrane e che comportano la necessità di superfici filtranti maggiori, pressioni applicate più elevate, alte velocità di crossflow o frequenti lavaggi chimici.

La riduzione delle permeabilità può anche essere causata dall'ostruzione dei pori o dallo sludging del modulo derivante dalla riduzione locale della velocità di crossflow e dalla successiva disidratazione della biomassa, che costituisce un deposito piuttosto compatto nei vuoti dei moduli. Poiché il deposito di materiale sulle membrane è riconducibile al trasporto convettivo, è evidente che la velocità di sporcamento dipende dal flusso di permeato.

Grazie al rilevante impatto economico, il fouling rappresenta una delle tematiche scientifiche maggiormente investigate: circa il 30% degli articoli sugli MBR riguardano il fouling (Yang et al., 2006), anche se spesso i dati disponibili si riferiscono prevalentemente ad esperienze a scala di laboratorio o su impianti pilota (Judd, 2006; Brepols et al., 2008; Wedi, 2003).

Il fouling può essere distinto in “reversibile” se connesso ad incrostazioni rimovibili fisicamente con controlavaggio o rilassamento in condizioni di crossflow, ed “irreversibile” se relativo ad incrostazioni eliminabili solo con la pulizia chimica (Judd, 2006; Jiang et al., 2003). In Figura 3.2, relativa al funzionamento a lungo termine di un MBR a scala reale, la pendenza della linea di base è riferita al fouling irreversibile, pur risultando evidente un'altra aliquota di fouling trattabile esclusivamente con pulizia principale. Il fouling irrecuperabile rappresenta infine l'aliquota di sporco non rimovibile e che si sviluppa in tempi più lunghi. Numerosi studi scientifici cercano di individuare correlazioni tra il declino della permeabilità delle membrane e la concentrazione di biomassa (Chang et al., 2002; Le-Clech et al., 2003), la dimensione dei fiocchi, la reologia dei fanghi (Chang et al., 2002) e la concentrazione di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) (Lesjean et al., 2004) (Figura 3.3); tuttavia, a causa della complessità del sistema biologico e la mancanza di metodi e terminologie standardizzati, tali modelli sono incoerenti e spesso contraddittori (Drews et al., 2006, 2008).

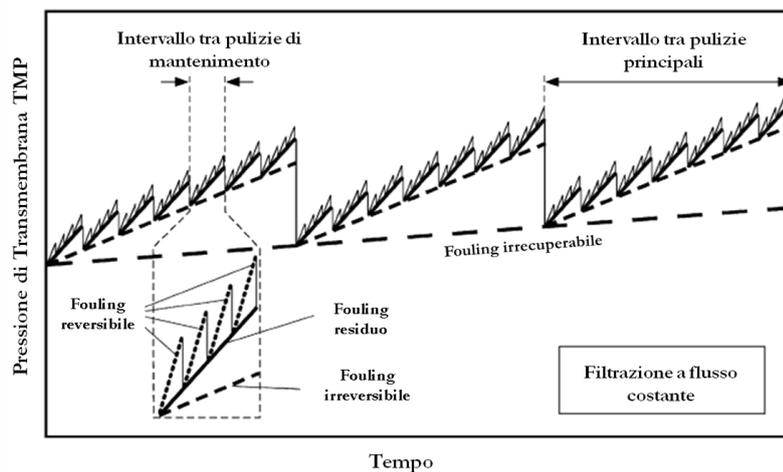


Figura 3.2 Rappresentazione schematica dei diversi tassi di fouling per filtrazione a lungo termine di un MBR a scala reale (Kraume et al., 2009).

Tradizionalmente si ritiene che i tre fattori principali incidenti sul fouling siano la tipologia di membrane, le caratteristiche della biomassa e le modalità operative dell'impianto MBR (Le-Clech et al., 2006; Chang et al., 2002). Le condizioni operative vanno distinte riguardo ai parametri operativi della biomassa e delle membrane. L'aerazione e le dimensioni dei moduli vanno ad aggiungersi ai tre fattori originali per costituire il gruppo dei parametri di progetto (Judd, 2006).

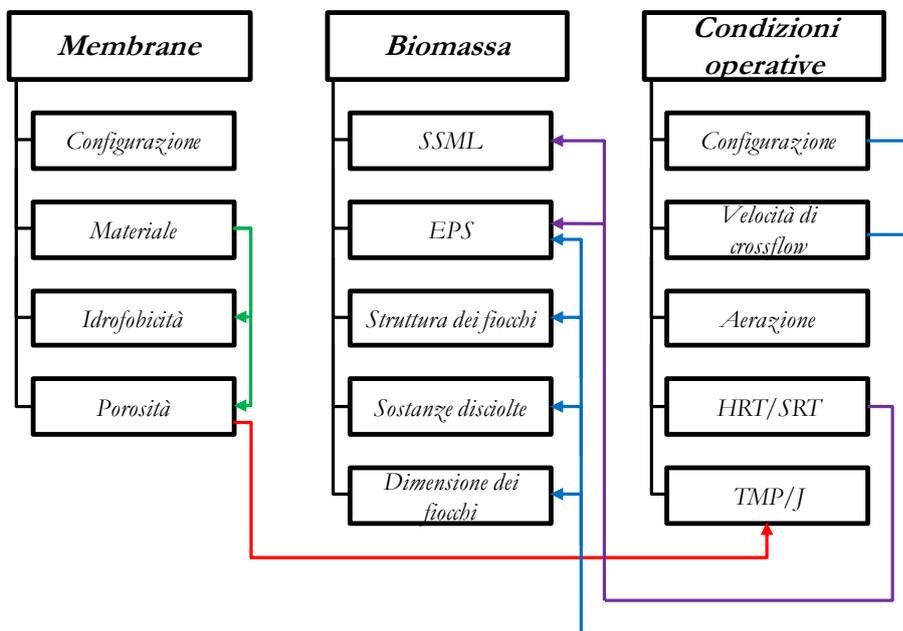


Figura 3.3 Parametri che influenzano il fouling negli MBR (Chang et al., 2002).

Nella progettazione, tuttavia, è spesso trascurata l'idrodinamica, dipendente non soltanto dalle caratteristiche geometriche dei moduli, ma anche da quelle del reattore biologico. Oltre al fouling, anche la pulizia comporta la riduzione della permeabilità a causa dell'invecchiamento della membrana poiché i prodotti chimici utilizzati possono anche alterare la suscettibilità allo sporco della stessa. Nel tempo, sono state sviluppate alcune correlazioni quantitative tra i parametri citati, spesso non trasferibili ad altri impianti, a causa delle difficoltà anche nella definizione della loro natura qualitativa.

Per quanto riguarda la concentrazione di SSML, ad esempio, sono stati osservati effetti divergenti (Le-Clech et al., 2003, 2006): in un impianto MBR si è assistito ad una riduzione del fouling all'aumentare della concentrazione di SSML sino a  $15 \text{ g l}^{-1}$ , rilevando un fouling più severo per concentrazioni di SSML superiori (Rosemberger et al., 2005).

### 3.2 ANALISI DEL FOULING

Le ricerche sul fouling sono oggi principalmente incentrate sull'identificazione dei microrganismi nella miscela liquida maggiormente impattanti e sulla caratterizzazione degli effetti delle condizioni operative degli impianti MBR. Nel corso degli anni è stata quindi realizzata una grande banca dati, che tuttavia contiene risultati anche molto diversi a causa della varietà di metodi sperimentali, tipologie d'impianto e tecniche analitiche adottati:

- differenze impiantistiche:
  - configurazioni d'impianto e dimensioni;
  - materiali delle membrane e caratteristiche dei moduli;
  - caratteristiche dell'alimentato;
  - condizioni operative;
- differenze analitiche:
  - preparazione del campione (centrifugazione, filtrazione, diluizione, ecc.);
  - tecniche di analisi;
  - scelta di grandezze per la caratterizzazione del fouling (resistenze, velocità di sporcamento, flusso critico, ecc.).

Alcuni metodi come il test di Dubois per la determinazione dei polisaccaridi, o quello per la determinazione del flusso critico sono oggi molto utilizzati in tutto il mondo. Pur rivelandosi in molti casi poco adatte alla corretta previsione del fouling in impianti a scala reale, tali procedure possono contribuire alla conoscenza del fouling perché semplici da implementare e capaci di evidenziare qualitativamente le tendenze del fenomeno.

Per l'interpretazione dei dati ottenuti a scala di laboratorio e la loro applicazione a scala reale, occorre essere consapevoli delle evidenti

differenze nelle condizioni operative: le scale temporali differiscono in modo significativo, per cui è irrealistico analizzare effetti a lungo termine come il fouling irrecuperabile con test di laboratorio. Ye et al. (2005) hanno documentato che, operando per tempi lunghi con flusso subcritico, il fouling formatosi è principalmente di tipo irreversibile, mentre per tempi contenuti si ha una maggiore reversibilità dello stesso. Inoltre, negli impianti a scala reale, i parametri caratteristici dell'alimentato e la temperatura variano con maggiore frequenza e possono dar luogo a diversi meccanismi di formazione del fouling.

L'uso di reflui sintetici potrebbe, inoltre, essere non rappresentativo delle comunità microbiche. Van der Gast et al. (2006) hanno riscontrato un aumento lineare della biodiversità all'aumentare delle dimensioni di MBR a scala reale. Anche se tale effetto potrebbe non essere sempre così pronunciato (Bracklow et al., 2008), è comunque evidente l'importanza delle dimensioni dell'impianto.

È inoltre interessante notare che la concentrazione degli SMP negli impianti a scala di laboratorio e in quelli pilota è generalmente maggiore di quella rilevata in impianti a scala reale (Judd, 2006; Drews et al., 2008); la causa potrebbe essere correlata ai diversi input energetici specifici e, di conseguenza, ai differenti sforzi tangenziali. Come conseguenza di ciò, il fango e lo sviluppo del fouling potrebbero essere intrinsecamente diversi per impianti a differenti scale.

A seguito di una campagna di monitoraggio di un MBR a scala reale durata due anni, Lyko et al. (2007, 2008) hanno rilevato meccanismi di formazione del fouling che non possono essere spiegati con le attuali conoscenze basate su esperienze di laboratorio. È pertanto da considerarsi limitata anche la rappresentatività dei risultati sul fouling residuo ottenuti con test effettuati secondo la normale scala temporale delle prove di laboratorio. Tra le cause vi è l'impossibilità di riprodurre in maniera adeguata le condizioni idrodinamiche (Kraume et al., 2009):

- moduli di diverse dimensioni e assenza di adeguato carico idrostatico;
- singole fibre senza interazione;
- TMP costante in luogo di flusso costante;
- ore senza controlavaggio o rilassamento che si traducono in meccanismi diversi di fouling e in differenti strutture del cake;
- cattiva gestione dei campioni di biomassa, che spesso sono conservati per diversi giorni prima delle analisi. Durante questo

tempo, la biomassa degrada le sostanze organiche residue e l'ossigeno trasformandosi così in anaerobica, con conseguenti cambiamenti nelle sue proprietà, quali il contenuto di sostanze polimeriche extracellulari e le dimensioni dei fiocchi (Kraume et al., 2009).

In molti casi, però, le prove di laboratorio rappresentano l'unico modo per analizzare alcuni fenomeni, perché almeno ad alcune variabili può essere attribuito un valore costante (Kraume et al., 2009). A causa dell'influenza delle condizioni ambientali a scala reale, i test di laboratorio rappresentano, ad esempio, l'unico modo per studiare in maniera indipendente le cinetiche biologiche in un reattore MBR (Drews et al., 2007).

La ricerca ha come obiettivi, da un lato, il chiarimento dei meccanismi di formazione del fouling, e, dall'altro, la quantificazione e la previsione dello sviluppo del fouling in un dato impianto MBR. Nel primo caso sono utilizzate tecniche di analisi sempre più sofisticate tra cui il laser confocale o la microscopia multifotonica (Zator et al., 2006; Yun et al., 2006; Hwang et al., 2008; Hughes et al., 2007). Nel secondo caso si possono osservare due tendenze: si definiscono strumenti più pragmatici rappresentati da indicatori singoli, tra cui l'IFM (Le-Clech, 2007; Evenblij et al., 2005), e, al tempo stesso, si sviluppano approcci avanzati basati su modelli matematici (Geissler et al., 2005; Busch et al., 2007; Drews et al., 2007, 2009) o analisi chimiche (Mehrez et al., 2007; Ernst et al., 2007).

### **3.2.1 Identificazione dei foulants**

Dopo aver inizialmente ritenuto che fosse la concentrazione di SSML a governare lo sviluppo del fouling, l'attenzione della comunità scientifica è stata rapidamente rivolta alle sostanze viscoso legate ai fiocchi di fango o liberamente presenti nel refluo.

Tali composti sono definiti Sostanze Polimeriche Extracellulari (EPS), se legate ai fiocchi, e Prodotti Microbici Solubili (SMP), se liberamente presenti nel surnatante. Di recente utilizzo sono le espressioni biopolimeri e cluster biopolimerici (BPC) (Wang et al., 2008). Altro gruppo, in passato studiato solo nella formazione del biofilm in ambiente marino (Berman e Hølemberg, 2005) è quello delle Particelle Esopolimeriche Trasparenti (TEP).

Per definizione, tutti questi composti sono prodotti ed escreti dai microrganismi. Tuttavia, ciò che viene analizzato come EPS, SMP, BPC o TEP non è necessariamente di origine microbica, ma può anche essere di natura terrestre o artificiale (Judd, 2007). A causa delle tecniche analitiche impiegate, molto spesso questi gruppi non vengono distinti in maniera netta.

La categoria di appartenenza dei principali foulants è purtroppo ancora sconosciuta. Inoltre, in seguito della definizione di relazioni di dipendenza lineare tra la velocità di fouling (aumento della resistenza di filtrazione nel tempo) e la concentrazione di polisaccaridi nel surnatante (Lesjean et al., 2004; Rosenberger et al., 2006), l'attenzione è stata focalizzata maggiormente sulla frazione solubile delle EPS o sugli SMP. Le EPS e gli SMP si compongono di polisaccaridi, proteine, lipidi, acidi nucleici, ecc., che possono provenire dalla lisi cellulare, da metaboliti microbici o componenti dei reflui non metabolizzati (Flemming e Wingender; 2001). I polisaccaridi e le proteine sono solitamente considerati le principali frazioni responsabili della formazione del fouling, per cui la determinazione della concentrazione di EPS o di SMP si basa quasi esclusivamente sulla loro misurazione.

In letteratura scientifica è ampiamente discusso l'utilizzo dei metodi spettrofotometrici di Dubois et al. (1956), Lowry et al. (1951) e Bradford (1974), il metodo di estrazione per la misurazione delle EPS legate (Frølund et al., 1996) e le tecniche di preparazione del campione per ottenere surnatanti rappresentativi del fango biologico (Rosenberger et al., 2005).

*Polisaccaridi:* considerato il metodo analitico impiegato per la loro determinazione, è più appropriato usare il termine carboidrati perché il test non si limita alla rilevazione dei soli polisaccaridi, ma anche dei monosaccaridi e degli oligosaccaridi. La presenza di nitrati e nitriti nel campione analizzato può inoltre indurre ad una sovrastima dei carboidrati con il metodo di Dubois (Drews et al., 2007).

*Proteine:* poiché il metodo di Lowry non è specifico per le proteine, ma risponde anche alle sostanze umiche, è spesso usato per la loro stima il metodo modificato da Frølund et al. (1996). Quando i campioni hanno un alto contenuto ionico, in particolare di calcio, questo metodo modificato, tuttavia, non può essere impiegato a causa della

precipitazione che occorre durante l'analisi e che comporta un maggiore assorbimento.

Per stimare le concentrazioni di SMP ed EPS, alcuni studiosi effettuano misure di DOC e TOC nel surnatante (Lyko et al., 2007; Dong e Jiang, 2009) o anche di COD (Jiang et al., 2008).

Lyko et al. (2007) propongono la misura del DOC come alternativa alle complesse e costose misure di SMP/EPS per la caratterizzazione della biomassa. Wang e Li (2008) affermano che sono SMP tutti i composti che attraversano la membrana e che sono rilevati con misure di TOC; definiscono infine la differenza tra i valori di TOC nel permeato e nel surnatante dei fanghi come cluster biopolimerico (BPC). Il BPC è troppo grande per attraversare la membrana, è biodegradabile e apparentemente derivante dall'adsorbimento e dal clustering degli SMP.

Studi condotti in laboratorio utilizzando un impianto MBR alimentato con refluvo sintetico dimostrano una debole correlazione tra la concentrazione di BPC e la TMP in funzione della produttività di permeato (volume prodotto per superficie unitaria della membrana). Il gruppo di cluster visualizzato presentava dimensioni da 2,5 a 60  $\mu\text{m}$  (Sun et al., 2008).

I metodi fotometrici e le misurazioni di TOC consentono esclusivamente la determinazione delle concentrazioni surrogate di EPS, SMP, carboidrati, proteine e di composti correlati, ma non forniscono informazioni su singoli componenti e sulle loro proprietà.

Un metodo che consente la rilevazione di frazioni specifiche di polisaccaridi è quello basato sulla colorazione delle TEP, la cui presenza nell'acqua di mare è descritta da Alldredge et al. (1993). Il protocollo sperimentale è stato formulato per sistemi diluiti da Passow e Alldredge (1995), sviluppato ulteriormente da Arruda et al. (2004), e successivamente adattato ai sistemi a fanghi attivi da De la Torre et al. (2008). Berman e Hølenberg (2005) hanno osservato che le TEP sono rilevanti nello sviluppo del biofilm sulle superfici delle membrane di osmosi inversa e hanno suggerito di misurarne la concentrazione per determinare l'efficienza delle unità di prefiltrazione nei sistemi a membrana per la dissalazione dell'acqua di mare. Le TEP sono valutate mediante colorazione con Alcian blu, un colorante cationico che si lega ai mucopolisaccaridi acidi (Alldredge et al., 1993). L'individuazione di questa specifica frazione, che ha carattere acido e idrofobico, potrebbe rivelarsi interessante per valutare il fouling negli MBR. Il metodo di

colorazione per la determinazione delle TEP ha inoltre diversi vantaggi rispetto al metodo Dubois: è più semplice e veloce, accurato e affidabile, il colorante non è tossico e non vengono utilizzati acidi forti, cosicché non si producono rifiuti pericolosi. Inoltre, non è richiesta alcuna particolare correzione per la presenza di nitrati e nitriti (De la Torre et al., 2008).

Indicazioni sull'aromaticità o idrofobicità sono fornite dall'assorbanza UV specifica (SUVA), calcolata dividendo l'assorbanza a 254 nm per la concentrazione del DOC (Dong e Jiang, 2009; Meng et al., 2009; Wang et al., 2009). La ridotta idrofobicità dei fiocchi o delle EPS legate è considerata causa di maggiore fouling in virtù del deterioramento del fiocco e di più forti interazioni con membrane tipicamente idrofile, che divengono tuttavia meno importanti a seguito dell'adsorbimento di materiale sulla superficie delle membrane e della formazione del cake di fango (Le-Clech et al., 2006).

Altre tecniche cromatografiche sono state poi applicate per fornire informazioni sui singoli foulants. Mediante cromatografia di esclusione molecolare (SEC) e cromatografia a filtrazione/permeazione di gel, i composti possono essere distinti in base alle dimensioni. Sono utilizzati diversi rilevatori tra cui UV (Lyko et al., 2008), RI (Ni et al., 2009) o di carbonio organico (Gulgielmi et al., 2007; Haberkamp et al., 2007). I cromatogrammi mostrano picchi più o meno distinti per biopolimeri (polisaccaridi, alcune proteine e colloidali), sostanze umiche, acidi organici e composti anfifilici o neutri a basso peso molecolare.

Nel tentativo di identificare specifiche proteine e quindi rintracciare la loro origine, l'elettroforesi su gel è stata recentemente applicata a campioni di fango attivo (Khun et al., 2007). Allo stesso modo, la spettroscopia di fluorescenza può fornire un'impronta dei composti organici presenti e informazioni sullo stato fisiologico del sistema (Wang et al., 2009; Ni et al., 2009; Galinha et al., 2007; Kimura et al., 2009).

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR) è stata applicata per identificare gruppi funzionali di molecole organiche adsorbite alle membrane (Wang et al., 2009; Nataraj et al., 2008; Loh et al., 2009).

In aggiunta alle analisi chimiche, sono di recente applicazione tecniche di visualizzazione d'immagini in situ. Le-Clech et al. (2007) hanno confrontato la microscopia elettronica a scansione (SEM), la microscopia elettronica a scansione ambientale (ESEM) e la microscopia confocale (CLSM) per analizzare la superficie delle membrane. La microscopia elettronica a scansione richiede l'asciugatura della superficie: ciò può

causare il restringimento di pori della membrana ed il collasso degli strati di fouling. La tecnica ESEM può essere applicata anche alla membrana bagnata, ma presenta d'altra parte una risoluzione limitata (0,05  $\mu\text{m}$  rispetto a 0,01  $\mu\text{m}$  per la tecnica SEM) e non fornisce sezioni trasversali. Tra le differenti tecniche, soltanto la CLSM consente di distinguere tra diversi tipi di foulants: a seconda dei marcatori utilizzati, essa permette di individuare i polisaccaridi (Yun et al., 2006; Lee et al., 2007), le proteine (Ferrando et al., 2005) e le cellule, e produce immagini 3D dello strato di fouling permettendone la stima delle caratteristiche idrauliche tra cui la porosità (Yun et al., 2006).

La microscopia multi-fotone (MPM) fornisce immagini 3D in cui possono essere distinte le cellule dalle proteine (Hughes et al., 2007). Zator et al. (2007) hanno osservato che le soluzioni fluorescenti di albumina sierica bovina (BSA) e di destrano provocano meno fouling rispetto alle soluzioni non fluorescenti. Ciò dimostra che la tecnica CLSM, che richiede fluorescenza, deve essere applicata con cura.

L'osservazione diretta (DO) del fouling è possibile anche utilizzando un apposito microscopio. Inizialmente introdotto per l'osservazione diretta attraverso la membrana (DOTM) (Li et al., 1998), il set-up è stato poi modificato per la visualizzazione in tempo reale dell'evoluzione del fouling su una membrana a fibra cava (Le-Clech et al., 2007). Il suo utilizzo, tuttavia, è limitato a sistemi otticamente accessibili come sospensioni diluite o singole fibre.

### 3.2.2 Caratterizzazione del fouling

Il fouling può essere caratterizzato attraverso dati di filtrazione ottenuti da specifiche prove a scala di laboratorio o a scala reale. Le caratteristiche del fouling includono la quantità, la qualità, i meccanismi che lo governano e la reciproca influenza delle diverse frazioni coinvolte.

Come misura del fouling, ci si riferisce spesso alla resistenza al flusso di permeato ( $R$ ), descritta dalla relazione:

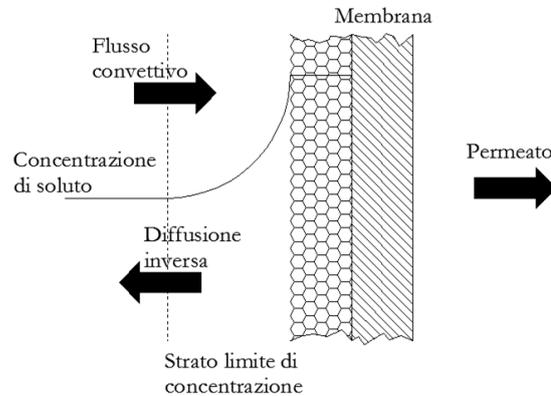
$$R = R_m + R_c + R_f = \frac{\Delta\text{TMP}}{\eta J}$$

essendo  $R_m$  l'aliquota di resistenza imputabile alla membrana pulita,  $R_c$  la resistenza offerta dal cake ed  $R_f$  è la resistenza all'interfaccia soluzione-membrana (Chang e Lee, 1998; Chang e Kim, 2005).

Per la filtrazione dead-end, la resistenza aumenta con lo spessore dello strato di fango depositatosi sulla superficie della membrana, che potrebbe essere considerato approssimativamente proporzionale al volume di refluo trattato. Nella filtrazione crossflow, la deposizione continua fino a che le forze di adesione dello strato di fango alla superficie della membrana sono bilanciate dall'azione di trascinamento esercitata dal fluido sulla membrana (Chang e Lee, 1998).

La resistenza all'interfaccia soluzione-membrana è associata al fenomeno della polarizzazione per concentrazione, rappresentativo della tendenza del soluto ad accumularsi sulla membrana. Su di essa si forma infatti uno strato di liquido semistagnante in cui la sola modalità di trasporto di materia è la diffusione, considerevolmente più lenta del trasporto convettivo. Il materiale trattenuto dalla membrana tende a formare uno strato limite in cui la concentrazione passa dal valore posseduto all'interno del liquido al valore sulla parete della membrana. Lo spessore dello strato limite dipende esclusivamente dalla fluidodinamica del sistema e diminuisce all'aumentare della turbolenza. La polarizzazione per concentrazione incrementa la propensione alla precipitazione di sostanze poco solubili ed aumenta la concentrazione di colloidali e solidi sospesi sulla superficie delle membrane. Essa può inoltre provocare la permeazione di sostanze generalmente trattenute a causa dell'aumento della TMP. Il fenomeno deve essere pertanto limitato promuovendo la turbolenza e riducendo il flusso di permeato per unità di superficie della membrana. La precipitazione di soluti organici sulla superficie delle membrane favorisce la formazione di uno strato gelatinoso responsabile di un aumento della selettività e di una riduzione della permeabilità. In molti casi, lo strato gelatinoso, denominato membrana dinamica, presenta uno spessore costante in condizioni stazionarie, sebbene nella pratica la resistenza idraulica totale ad esso riconducibile sia dipendente dal tempo. Tale fenomeno è da distinguere rispetto alla modalità dead-end, nella quale i solidi trattenuti generano una torta filtrante che offre generalmente una maggiore resistenza idraulica rispetto alle sole membrane e che aumenta di spessore nel tempo (Stephenson, 2000).

Negli impianti MBR a scala reale è comunemente applicata la filtrazione a flusso costante. In tali condizioni, la TMP assume andamento circa esponenziale o transitorio a tre stadi (Le-Clech et al., 2006; Fane, 2009; Ognier et al., 2004). La prima fase (fouling di condizionamento) è causata dall'occlusione iniziale dei pori e dall'adsorbimento di soluti sulla superficie filtrante.



**Figura 3.4 Polarizzazione per concentrazione (adattata da Stephenson, 2000).**

La seconda fase, meno ripida (fouling stazionario) è legata alla formazione di biofilm e all'ulteriore occlusione dei pori. Durante tale fase, la deposizione delle particelle è ascrivibile al moto casuale piuttosto che al flusso convettivo, perché il flusso applicato è inferiore al flusso critico necessario alla deposizione delle particelle. Nella terza fase, si verifica il cosiddetto "TMP jump" (Le-Clech et al., 2006), riconducibile a diversi meccanismi o ad una loro combinazione:

- a causa di progressiva occlusione dei pori, il flusso locale comincia a superare il valore critico e le particelle iniziano a depositarsi ad un ritmo sempre crescente (Ognier et al., 2004; Ye et al., 2005);
- nello strato di base si verifica la coagulazione ad una pressione critica (Harmant e Aimar, 1996; Sombatsompop et al., 2006);
- i colloidali tendono progressivamente a riempire i vuoti del cake al punto che tutti i passaggi risultano occlusi (Le-Clech et al., 2006).

Oltre all'analisi di dati riferiti ad impianti a scala reale, la caratterizzazione del fouling avviene anche attraverso sistemi di filtrazione a scala di laboratorio. La maggior parte di essi prevedono la filtrazione dead-end di un campione continuamente agitato o il suo pompaggio da un serbatoio di alimentazione verso una cella di filtrazione in modalità crossflow. In tali sistemi, possono essere utilizzati la biomassa o il surnatante ottenuto dopo una filtrazione di massima o la centrifugazione e successivo lavaggio della biomassa. Inoltre, è possibile operare a TMP costante o a flusso costante.

Per la quantificazioni del fouling è possibile utilizzare una moltitudine di parametri tra cui il tempo necessario alla filtrazione di un certo volume di permeato (TTF), il rapporto tra il flusso costante raggiunto ed il flusso istantaneo, il tasso di incremento della resistenza e il flusso critico. Anche il tempo di suzione capillare (CST) e l'indice di volume dei fanghi (SVI) sono stati adottati pur essendo semplicemente indicativi della filtrabilità (Sombatsompop et al., 2006; Lyko et al., 2009; Wu e Huang, 2009; De la Torre et al., 2010).

La scelta delle condizioni operative e dei parametri di riferimento dipende sia dall'obiettivo dello studio, sia in misura molto maggiore dalla praticità di esecuzione. Come accennato in precedenza, la velocità di fouling registrata a scala reale non può essere ottenuta con sperimentazioni a scala di laboratorio, pur essendo in tal modo possibile valutare qualitativamente i contributi delle singole frazioni e le relative interdipendenze.

Nel tentativo di confrontare la propensione al fouling di diversi fanghi biologici in maniera rapida e standardizzata, è stato sviluppato presso l'Università di Delft un dispositivo di caratterizzazione della filtrazione (DFCm) (Evenblij et al., 2005) costituito da un'unica membrana tubolare di ultrafiltrazione con funzionamento sidestream (X-flow, 8 mm di diametro, dimensione nominale dei pori di  $0,03 \mu\text{m}$ ). In accordo al metodo standardizzato, circa 30 l di fanghi attivi, mantenuti aerati durante l'esperimento, sono ricircolati con una velocità di crossflow di  $1 \text{ m s}^{-1}$ . Il permeato può essere estratto con qualsiasi valore del flusso, anche se quello più frequentemente utilizzato è  $80 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Le differenze rispetto agli impianti a scala reale (diverse condizioni idrodinamiche, assenza dell'aerazione delle membrane, ecc.) sono compensate dal vantaggio di eseguire test in modo rapido e assegnando le condizioni desiderate. Nei metodi in situ tale valutazione è sicuramente più accurata perché si eliminano potenziali alterazioni della biomassa legate alle operazioni di prelievo e stoccaggio dei campioni (De la Torre et al., 2008; Huyskens et al., 2008).

L'MBR-VFM, basato sulla tecnologia VFM (Brauns et al., 2005), è stato applicato per monitorare i cambiamenti nella propensione al fouling del fango biologico ed è stato validato in un impianto pilota (Huyskens et al., 2008). Il dispositivo consiste in una singola membrana tubolare immersa con il proprio diffusore d'aria. Si è operato in modo ciclico ad una TMP costante di 100 mbar, secondo un protocollo progettato secondo la

teoria della filtrazione (Brauns et al., 2005) per valutare la reversibilità del fouling.

Il metodo di filtrazione elaborato presso l'Università di Berlino (BFM) è basato sull'utilizzo di un piccolo modulo a membrane piane immerso ed è stato ideato da De la Torre et al. (2008). Il modulo è dotato di un proprio sistema di diffusione dell'aria posto sul fondo della cornice che ospita un'unica membrana Biocel (Microdyn-Nadir GmbH, Germania). La distanza tra il telaio e la parete della membrana può essere regolata nell'intervallo tipico di spaziature adottate nei moduli a membrane piane. La membrana autoportante Biocel consente misurazioni molto accurate, in particolare della pressione istantanea.

Oltre all'applicazione propriamente scientifica, l'impiego di tali sistemi in situ è prezioso se capace di prevedere imminenti eventi di fouling prima di un danno effettivo all'impianto, e di distinguere tra incrostazioni e intasamenti. Durante una campagna di monitoraggio del fouling durata 6 mesi, De la Torre et al. (2009) hanno confrontato il DFCm, il BFM e le prove ex situ in cella per valutare la propensione al fouling di fanghi provenienti da quattro diversi MBR ed hanno osservato che, ad eccezione che per uno degli impianti esaminati, tutti e tre i metodi hanno fornito giudizi simili.

### 3.2.3 Flusso critico

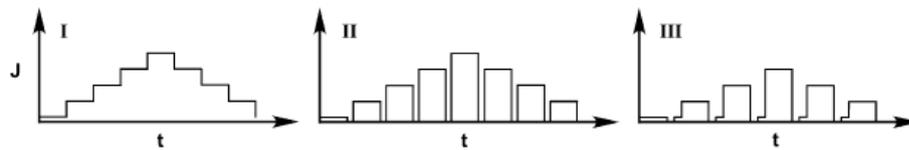
Accanto al set-up sperimentale, occorre definire in maniera accurata anche i protocolli sperimentali ed i metodi di analisi dei dati. Il più comune gruppo di procedure sperimentali si basa sul flusso critico (Field et al., 1995). Il concetto originale presuppone che esista un flusso di permeato operando al di sotto del quale non si osserva alcuna riduzione nel tempo della permeabilità delle membrane. Questa definizione può essere espressa matematicamente attraverso un bilancio di forze: finché le forze di resistenza non superano quelle di dispersione (forze diffusive, taglio indotto, ecc.), una particella non si deposita sulla membrana. Bilanci più dettagliati includono anche l'attrito e la repulsione.

Negli MBR si verificano inoltre l'adsorbimento e l'aggregazione di particelle, governati da forze difficili da quantificare e soggette a variazioni temporali, che rendono pertanto impossibile definire una modellazione matematica esauriente del flusso critico. A causa dell'adsorbimento che occorre anche quando non vi è flusso convettivo verso la membrana, si registra comunque la formazione di fouling, per

cui il flusso critico in senso stretto è un'astrazione (Le-Clech et al., 2006). Bacchin et al. (2006) hanno cercato di regolare l'utilizzo di vari concetti sorti intorno al postulato di flusso critico, ridefinendone il significato su base teorica. Partendo dalla definizione originale, il flusso critico diviene semplicemente una locuzione per indicare un flusso per il quale si possono osservare cambiamenti nel comportamento del sistema quando si effettuano test che prevedono la variazione del flusso stesso. Il cosiddetto flusso critico è quindi considerato il più alto flusso per cui:

- il diagramma della TMP rimane orizzontale;
- $dTMP/dt$  è inferiore ad un valore arbitrario, ad esempio 0,1 mbar/min (Le-Clech et al., 2003);
- la TMP media rappresentata rispetto al flusso rimane su una linea retta;
- viene creato un deposito reversibile (Wu et al., 1999; Bacchin et al., 2006).

È ovvio che a seconda del criterio utilizzato, possono essere ottenuti valori del flusso critico molto diversi, per cui sono stati introdotti diversi protocolli per stimarne il valore.



**Figura 3.5** Differenti procedure di flux-stepping per la determinazione del flusso critico (Drews, 2010).

Il metodo più noto è quello definito del “flux-stepping” (Le-Clech et al., 2003, 2006), in cui, aumentando il flusso in maniera incrementale, l'impatto è registrato come variazione della TMP nel tempo. Nel tentativo di riprodurre i meccanismi di filtrazione più vicini al reale funzionamento dell'impianto, sono state poi introdotte pause per il rilassamento della membrana (Wu et al., 1999; De la Torre et al., 2008). Oltre alla selezione di un protocollo con o senza pause di filtrazione, l'entità e la durata dell'incremento, e la durata complessiva del test svolgono un ruolo decisivo (Figura 3.5).

Per esperimenti senza interruzioni, Wu et al. (2008) hanno osservato che accrescendo l'entità o la durata dell'incremento del flusso di permeato si

ottiene una diminuzione del flusso critico. Pertanto se da un lato occorre ridurre gli incrementi di flusso per permettere una determinazione accurata di  $J_{crit}$ , dall'altro, con tanti piccoli incrementi si estende la durata dell'esperimento per cui la propensione al fouling potrebbe variare a causa del continuo pompaggio o della carenza di ossigeno e substrato. Inoltre, operando per lungo tempo a flussi molto bassi, si genera un cake costituito da particelle più piccole.

Il flusso critico è fortemente influenzato anche dalle condizioni idrodinamiche poiché le forze di portanza dipendono dalla velocità di crossflow e dalla turbolenza indotta dal sistema di aerazione (Guglielmi et al., 2007). Vanno poi considerati gli effetti della forza ionica e del pH sull'adsorbimento e sulla coesione (Bacchin et al., 2006).

Anche se a rigor di logica non esiste, il flusso critico è spesso usato come guida pratica per la progettazione e il funzionamento d'impianti MBR (Guglielmi et al., 2007).

Di recente introduzione è il concetto di "flusso sostenibile", definito come il flusso al di sopra del quale il tasso di sviluppo del fouling è economicamente e ambientalmente insostenibile (Bacchin et al., 2006), o per il quale la TMP aumenta gradualmente ad un ritmo accettabile, tale da non richiedere la pulizia chimica (Le-Clech et al., 2006). Il flusso sostenibile può essere valutato solo in studi a lungo termine, per cui sarebbe più corretto parlare di flusso sostenibile apparente qualora i valori siano ottenuti con prove di laboratorio di breve durata. La definizione di un valore unico è piuttosto arbitraria, ma comunque inferiore al flusso critico.

### 3.2.4 Problemi analitici

La miriade di set-up sperimentali, protocolli e criteri di analisi, e piccole discrepanze nella procedura sperimentale possono spesso indurre a risultati irripetibili ed errate conclusioni. Alcuni esempi sono elencati di seguito:

- a volte le membrane sono pretrattate (risciacquate o immerse in acqua o alcol) o non bagnate prima dell'uso;
- le procedure non sono riportate in maniera sufficientemente accurata per consentire la loro completa riproduzione;
- la perdita di carico dovuta alla pompa del permeato è trascurata nelle prove a flusso costante. Il degassamento nel permeato,

osservato a più alte TMP può comportare una riduzione del flusso di permeato, risultando in un diagramma della TMP con andamento ad S;

- per valutare l'influenza della concentrazione di biomassa o confrontare campioni con lo stesso valore di SSML, i campioni stessi sono spesso diluiti. I campioni con concentrazione iniziale superiore a 10 g l<sup>-1</sup> mostrano una peggiore filtrabilità se diluiti perché molte particelle di piccole dimensioni (< 10-20 μm) derivano dalla rottura dei fiocchi (Lousada-Ferreira et al., 2009).

Per definizione, la TMP è la differenza tra la pressione di alimentazione e quella dal lato del permeato. Considerando la perdita di pressione lungo un modulo di membrane, si può scrivere:

$$TMP = \frac{P_{alimentazione} + P_{concentrato}}{2} - P_{permeato}$$

per cui, durante un esperimento di filtrazione, devono essere misurate tre pressioni. In moduli di ridotte dimensioni, la caduta di pressione è generalmente trascurabile, per cui è sufficiente rilevare due valori di pressione. Molto spesso, tuttavia, è utilizzato un solo trasduttore di pressione posto dal lato del permeato, assumendo la pressione di alimentazione pari alla pressione inizialmente registrata, prima della permeazione. In tal caso, solo i protocolli di rilassamento consentono calcoli aggiornati della TMP.

La corretta determinazione della TMP è particolarmente importante per bassi flussi e nelle fasi iniziali della filtrazione quando le pressioni sono ridotte. Anche se le macromolecole non esercitano forti pressioni osmotiche, la riduzione della forza motrice causata dalla differenza di pressione osmotica può diventare significativa quando si lavora a bassa pressione, in special modo durante le fasi iniziali della filtrazione, e può anche essere incrementata dalla concentrazione per polarizzazione (Bacchin et al., 2006; Fane, 2009).

### 3.2.5 L'uso dei "model foulants"

Nel tentativo di semplificare la comprensione dei fondamentali meccanismi del fouling, i test a scala di laboratorio vedono l'impiego non soltanto di piccoli moduli di filtrazione a membrana, ma anche di specie

modello come la gomma di xantano, l'alginato, la BSA o il lievito (Ye et al., 2005; Hughes et al., 2007; Le-Clech et al., 2007; Wang et al., 2008; Nataraj et al., 2008; Susanto et al., 2008; Loh et al., 2009; De la Torre et al., 2009). A differenza di quanto accade utilizzando la mutevole e torbida miscela di solidi, colloidali e soluti del fango biologico, i foulants utilizzati in laboratorio facilitano la comprensione dei meccanismi fondamentali del fouling e rendono più agevole l'applicazione delle più avanzate tecniche analitiche e di caratterizzazione.

In alcuni casi essi possono, tuttavia, rivelarsi poco rappresentativi delle condizioni reali, principalmente a causa dei seguenti fattori:

- l'origine e la forma in cui sono ottenuti o preparati possono influenzare notevolmente il potenziale di fouling/adsorbimento (Nataraj et al., 2008);
- la struttura chimica del polimero potrebbe essere sostanzialmente diversa da quella presente nei reflui reali, per cui essi potrebbero esibire comportamenti differenti nei test di filtrazione. In uno studio basato sul confronto della filtrabilità di otto polisaccaridi (membrana di UF, pH e conducibilità fissati rispettivamente a 7,5 e 800  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), le velocità di fouling differivano in modo significativo e non erano correlabili a nessuno dei parametri di concentrazione, ai gruppi funzionali o al peso molecolare (De la Torre et al., 2009). Analizzando la microfiltrazione di soluzioni di due differenti proteine ad una TMP di 100 mbar, Hughes et al. (2007) hanno osservato che la BSA ha provocato un graduale calo del flusso di permeato, mentre l'ovoalbumina ha prodotto una forte riduzione dello stesso verso un valore pressoché costante. Allo stesso modo, il fouling dovuto all'emoglobina è stato più severo di quello causato dalla BSA (Loh et al., 2009);
- l'assenza di una matrice solida potrebbe indurre meccanismi di fouling diversi da quelli che si verificano in presenza di solidi (Hughes et al., 2007; Le-Clech et al., 2007), e, qualora si utilizzino miscele di polimeri, si riscontrano effetti sinergici tra i composti (Ye et al., 2005; Susanto et al., 2008). L'aggiunta di lievito ad una soluzione di BSA filtrata a 100 mbar ha comportato un leggero aumento della resistenza alla filtrazione; l'aggiunta di una stessa quantità di lievito ad una soluzione a base di ovoalbumina ha prodotto una resistenza superiore alla somma delle resistenze dei singoli foulants (Hughes et al., 2007). L'MPM del cake ha inoltre

rivelato la presenza di aggregati di proteine di alcuni  $\mu\text{m}$ . L'ovoalbumina ha evidenziato una maggiore tendenza ad aggregarsi e si è quindi accumulata alla superficie del cake; la deposizione delle cellule di lievito ha invece lievemente ostacolato il moto della BSA, per cui in sua presenza il passaggio delle proteine è risultato inferiore (Bacchin et al., 2006; Hughes et al., 2007);

- il pH e la presenza di ioni potrebbero alterare l'aggregazione dei polimeri e la loro propensione al fouling (Bacchin et al., 2006; Wang e Waite, 2008). Susanto et al. (2008) hanno osservato che, all'aumentare del pH, l'adsorbimento e conseguentemente il fouling sono diminuiti; She et al. (2009) hanno rilevato che il fouling della BSA è maggiore in corrispondenza del suo punto isoelettrico (pH 4.7) in cui è trascurabile la repulsione elettrostatica tra le molecole di foulant. L'aumento della forza ionica a pH 3 ha provocato un incremento del fouling per la BSA probabilmente a causa della compressione del doppio strato elettrico. Al contrario, il flusso di permeato si è mostrato insensibile alla concentrazione salina a pH 4,7.

L'alginato di calcio e l'alginato di sodio hanno proprietà nettamente diverse poichè l'alginato di calcio ha un più alto potenziale di gelificazione (Wang e Waite, 2008) a causa della valenza più alta. Negli studi proposti da Katsoufidou et al. (2007) e van de Ven et al. (2009), gli ioni Ca hanno favorito l'aggregazione dell'alginato di sodio ed influenzato il declino del flusso e la reversibilità del fouling. Aumentando la concentrazione di Ca, lo sviluppo del cake è divenuto dominante, e la reversibilità e la repulsione dell'alginato sono aumentate. Tali deduzioni contrastano con i risultati di van den Brink et al. (2009), che hanno osservato forti correlazioni tra la velocità di fouling dell'alginato e la concentrazione di Ca, con una reversibilità inferiore a più alte concentrazioni di Ca spiegabile con la competizione tra gruppi carbossilici su polimeri a carica negativa. La forza ionica ha avuto un impatto solo in condizioni di fouling severo, favorendone la riduzione.

Van de Ven et al. (2009) hanno dimostrato che la conformazione dell'alginato di sodio in acqua ultrapura è allungata e collassa in presenza di KCl. La polarizzazione per concentrazione è stata il meccanismo dominante nell'acqua pura fino ad un flusso di circa

50 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>; per valori superiori del flusso, il fouling è aumentato e divenuto irreversibile. In presenza di KCl, questa soglia si è ridotta a circa 30 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

In esperimenti di filtrazione in condizioni dead-end a TMP costante, Liang et al. (2008) hanno rilevato che il fouling imputabile alla materia organica disciolta idrofobica (DOM) aumenta a pH bassi. Se il fouling idrofilo e la dimensione della DOM sono meno influenzati dal pH, la maggiore forza ionica comporta un più denso strato di fouling e elevate concentrazioni nel permeato (Liang et al., 2008);

- nel corso dei test sono suscettibili di variazione di proprietà come la dimensione degli aggregati e le concentrazioni, rendendo difficile l'interpretazione dei risultati. Nataraj et al. (2008) hanno individuato, mediante Dynamic Light Scattering (DLS), la presenza di microaggregati nel cake ad una concentrazione che diminuiva col procedere della filtrazione. Tale fenomeno, particolarmente evidente per le sospensioni di glucano, è confermato da un cambiamento nella distribuzione delle dimensioni delle particelle verso una regione dimensionale inferiore.

In esperimenti con soluzioni a base di alginato o lievito e alginato, la filtrabilità è risultata in una certa misura riproducibile anche dopo 5 h, sebbene le concentrazioni di carboidrati, proteine e il TOC nell'alimentato e nel permeato fossero cambiati in modo significativo (Drews et al., 2008). Grazie all'azione tangenziale della corrente fluida, all'attività microbica ed, eventualmente, ad un aumento della temperatura, la quantità di carboidrati nel surnatante e la concentrazione di proteine nelle EPS estraibili sono diminuite di circa il 90%. All'inizio dell'esperimento si è osservata una ritenzione ridotta per tutte le sostanze, ma in seguito essa ha evidenziato un incremento a causa di un aumento dello strato dinamico sulla membrana. Il TOC e la ritenzione delle proteine sono rimasti nello stesso intorno, mentre la concentrazione dei carboidrati nel permeato è diminuita dell'80 % durante il primo esperimento e la loro ritenzione è addirittura diminuita verso la fine dell'ultimo test. Poiché l'andamento della filtrazione è stato molto simile in entrambe le prove, i carboidrati potrebbero ritenersi caratterizzati da un ruolo secondario nella formazione del fouling. Tuttavia,

prove su soluzioni preparate con la stessa concentrazione nominale hanno evidenziato un andamento della filtrazione molto diverso (Drews et al., 2008).

Tali risultati dimostrano l'impossibilità di ottenere relazioni riproducibili tra la composizione della soluzione e l'andamento della filtrazione senza l'analisi periodica delle caratteristiche dell'alimentato e del permeato.

### **3.3 STATO DELL'ARTE DELLA RICERCA SUL FOULING**

Il contributo delle singole frazioni della miscela aerata al fouling varia considerevolmente a seconda degli studi analizzati. Una revisione di 13 articoli scientifici (Judd, 2006) ha dimostrato che il contributo del surnatante (sostanze solubili e colloidali) alla resistenza totale può variare tra il 20 e il 90%. Judd (2006) attribuisce questa incertezza alle diverse condizioni operative e agli stati biologici della biomassa.

#### **3.3.1 Prodotti Microbici Solubili**

La categoria di composti maggiormente correlata al fouling è di sicuro quella degli SMP. A seconda delle tecniche di preparazione e analisi dei campioni, tale gruppo può inglobare biopolimeri solubili e colloidali, per lo più polisaccaridi o carboidrati, e proteine. Si ritiene che i polisaccaridi in forma colloidale siano la principale causa del fouling (Jarusutthirak et al., 2002; Rosenberger et al., 2005), anche se spesso i polisaccaridi solubili sono responsabili di un fouling ancor più severo (Wu e Huang, 2009).

Pur essendo accertata la responsabilità degli SMP o dei polisaccaridi, spesso si riscontrano contraddizioni riguardo la loro propensione al fouling e i fattori che ne regolano la presenza: Evenblij et al. (2005) hanno misurato maggiori quantità di SMP per più basse velocità di crescita microbica, mentre Lapidou e Rittmann (2002) non hanno osservato alcuna dipendenza tra i due parametri. La propensione al fouling degli SMP è poi aumentata in condizioni di limitato substrato (Nagaoka et al., 2001) o di fluttuazione delle caratteristiche dell'alimentato (Evenblij et al., 2005; Drews et al., 2006).

Come le EPS legate, gli SMP possono essere presenti in quantità e composizione variabili; inoltre due campioni con uguale concentrazione

netta di SMP possono esibire alla filtrazione comportamenti molto diversi. Pur essendo stata definita una correlazione lineare tra la velocità di fouling ( $dR/dt$  con  $R$  corretta a 20 °C) e la concentrazione di polisaccaridi in forma solubile/colloidale per un MBR operante con SRT di 8 d (Lesjean et al., 2004; Rosenberger et al., 2006), tale relazione non è sempre possibile (Drews et al., 2006, 2008).

Per un impianto a scala di laboratorio ed uno pilota operanti con SRT maggiore di 22 d, una correlazione lineare tra i due parametri è stata ottenuta solo per una SRT di 8 d. Nonostante siano state rilevate concentrazioni di polisaccaridi talora molto elevate, le velocità di fouling sono state per lo più inferiori a  $5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , ad eccezione di un periodo di forti oscillazioni a causa della discontinua rimozione del fango (Drews et al., 2006) in cui sono state osservate velocità maggiori.

Anche Geilvoet et al. (2007) hanno osservato come la diminuzione della filtrabilità non corrisponda necessariamente a un aumento delle concentrazioni di SMP. A valle di uno studio condotto su di un impianto MBR a scala reale, si è concluso che i composti solubili nel surnatante sono indicatori inadeguati della filtrabilità dei fanghi e non possono essere utilizzati come affidabile misura di previsione delle prestazioni della filtrazione (Lyko et al., 2008). I dati raccolti da diversi MBR in tutta Europa confermano che la concentrazione di SMP non è legata alla propensione al fouling del fango (Moreau et al., 2009).

A causa delle differenze nei set-up sperimentali e nella scelta dei parametri operativi, ci sono numerose possibili ragioni di discrepanza. Correlazioni tra la concentrazione di polisaccaridi e la velocità di fouling sono state riscontrate principalmente per moduli di membrane a fibra cava con pori più grandi. Per una data distribuzione dimensionale di polisaccaridi, le membrane di microfiltrazione sono più sensibili al fouling interno poichè è maggiore la quantità di polisaccaridi che può occupare i pori più grandi e aderire al loro interno. Le-Clech et al. (2007) hanno osservato che, all'interno dei pori di una membrana da  $0,45 \mu\text{m}$ , l'alginato di sodio ha forma allungata ed origina uno strato gelatinoso più spesso sulla superficie di membrane con pori di  $0,2 \mu\text{m}$ . A differenza delle membrane piane, le membrane a fibre cave sono in genere controflussate, per cui è maggiore la rimozione del cake di fango rispetto a quella garantita dal rilassamento nei moduli di membrane piane. Il fouling interno causato dai polisaccaridi potrebbe essere, quindi, il meccanismo dominante nelle membrane di MF a fibra cava,

mentre quello esterno potrebbe essere preponderante nei moduli di UF a membrane piane.

Giacché Ahmed et al. (2007) hanno definito, per membrane piane di MF, una correlazione tra le EPS legate e la resistenza specifica del cake, è opportuno ritenere che la dimensione dei pori svolga un ruolo prevalente rispetto alle procedure di controlavaggio e di rilassamento.

Kimura et al. (2009) non hanno però riscontrato alcuna relazione con la concentrazione di SMP determinata con i metodi tradizionali di Dubois e Lowry per membrane a fibre cave con porosità di  $0,4 \mu\text{m}$ . Bisogna infine considerare l'età della membrana ed il tempo trascorso dall'ultima pulizia. In presenza di biofilm, è lecito chiedersi se la concentrazione di SMP nel surnatante rifletta la situazione in prossimità della superficie della membrana: è stato rilevato che gli SMP nello strato di fouling si componevano principalmente di proteine, mentre gli SMP della miscela liquida contenevano maggiormente polisaccaridi.

Per valutare il ruolo degli SMP nella formazione del fouling, deve essere valutata l'influenza di vari parametri su alcuni aspetti chiave: la presenza e la concentrazione degli SMP e le loro proprietà tra cui il peso molecolare e il potenziale di formazione del fouling.

Per quanto riguarda l'influenza delle condizioni operative dell'impianto sulla presenza di SMP e il potenziale di fouling, nel corso degli anni sono state acquisite numerose informazioni. Rosenberger e Kraume (2002) hanno osservato che la concentrazione specifica di SMP aumenta col fattore di carico organico e diminuisce con l'età del fango. Grelier et al. (2006) hanno rilevato una diminuzione del contributo dei colloidali al fouling all'aumentare della SRT.

Anche se la quantità complessiva di SMP è solo parzialmente influenzata dal funzionamento instabile dell'impianto, la natura e la struttura e quindi la propensione al fouling dei polisaccaridi sono variabili (Drews et al., 2006). È dimostrato che gli SMP prodotti in condizioni di scarso substrato hanno un elevato potenziale di fouling (Nagaoka et al., 2001). Sono state anche riscontrate influenze di composti tossici, delle condizioni idrodinamiche e delle sollecitazioni tangenziali sulle concentrazioni di EPS e SMP (Saroj et al., 2008; Wang et al., 2009).

Tra gli studi riportati in letteratura, si possono individuare comunque alcune contraddizioni: Yun et al. (2006) hanno misurato maggiori concentrazioni di polisaccaridi ad alte concentrazioni di ossigeno disciolto, anche se Le-Clech et al. (2006), Drews et al. (2007), Geilvoet et al. (2008) hanno provato che bassi livelli di ossigeno danno luogo a

concentrazioni di SMP più elevate. I motivi di tali contraddizioni potrebbero essere molteplici: interazioni complesse che non possono essere valutate indipendentemente l'una dall'altra attraverso studi a scala reale, e spesso difficili da distinguere anche in laboratorio. Inoltre, sono generalmente trascurati le concentrazioni influenti di SMP e l'effetto di parziale ritenzione della membrana (Drews et al., 2006). A dispetto del nome, ciò che è misurato come SMP non è necessariamente di origine microbica poiché anche i reflui sintetici possono contenerne quantità significative, variabili anche nel tempo (Drews et al., 2008).

I reflui reali contengono quantità e tipologie molto diverse di SMP in relazione alla provenienza e al tempo di permanenza in condizioni anaerobiche in fognatura. Il trascurare la quantità di SMP nell'influente e quella trattenuta dalle membrane potrebbe dar luogo alla percezione generale della produzione o del rilascio di SMP ogni volta che si osserva un aumento delle loro concentrazioni. Un semplice bilancio di massa, tuttavia, rivela una rimozione netta degli SMP generalmente pari a circa l'80%, e, solo in condizioni avverse, un rilascio netto (Drews et al., 2006, 2008).

Wang et al. (2009) hanno misurato un ampio spettro di pesi molecolari per gli SMP nella biomassa e nell'alimentato. Appare quindi appropriato parlare di rimozione netta, perché la rimozione di SMP per adsorbimento e biodegradazione può essere accompagnata dal rilascio di una quantità inferiore di prodotti diversi che possono causare un cambiamento nello spettro del peso molecolare.

Tale fenomeno può, d'altra parte, essere anche dovuto alla parziale ritenzione di alcune molecole rispetto ad altre: in genere, i carboidrati sono trattenuti in misura maggiore rispetto alle proteine e quindi si accumulano nella miscela liquida (Drews et al., 2007; Meng et al., 2009; Pan et al., 2009). Tale accumulo può essere anche favorito dalla maggiore velocità di bioeliminazione delle proteine (Meng et al., 2009). Uno studio di dieci mesi sul comportamento di carboidrati, proteine e sostanze umiche in un impianto MBR a scala pilota ha confermato che la DOM nell'alimentato è principalmente composta di materia facilmente biodegradabile, mentre le EPS legate sono prevalentemente costituite da materia lentamente biodegradabile.

L'analisi LC-OCD, insieme ai risultati di prove batch, indica le EPS legate quale fonte principale di DOM nella sospensione fangosa (Meng et al., 2009). La cromatografia a permeazione di gel ha mostrato che il surnatante della biomassa contiene composti a peso molecolare maggiore

rispetto all'alimentato (Charlery et al., 2009). La cromatografia a scambio ionico di campioni idrolizzati ha rivelato che, contrariamente al caso dei fanghi e dell'alimentato, sono pochi gli oligosaccaridi e polisaccaridi derivati dal glucosio e dal fruttosio presenti nel permeato. La cromatografia sullo strato sottile del materiale idrolizzato estratto dalla membrana conferma la ritenzione degli oligosaccaridi e dei polisaccaridi derivati dal glucosio, così come lo xilosio e, in misura minore, l'arabinosio, il ramnosio e i composti derivati dal fruttosio (Charlery et al., 2009).

Arabi e Nakhla (2008) hanno poi studiato l'influenza del rapporto proteine/carboidrati nell'alimentato sulle proprietà della biomassa e sulla formazione del fouling: all'aumentare di tale rapporto, è aumentata la quantità di SMP che include la frazione di carboidrati. Allo stesso tempo, la concentrazione di EPS è risultata inferiore, con conseguente riduzione delle dimensioni dei fiocchi e incremento della resistenza del cake.

Si è infine osservato il mutamento anche di altre proprietà. L'idrofobicità delle proteine nelle EPS è aumentata, mentre quella dei carboidrati è diminuita, ed è variata la distribuzione del loro peso molecolare. Da tali osservazioni, in parte contrapposte, è possibile concludere che la composizione e le proprietà degli SMP non sono direttamente correlate alla composizione dell'alimentato e sono influenzate da numerose condizioni ambientali e operative.

### 3.3.2 Età del Fango

L'età del fango (SRT) ha notevole influenza sulla concentrazione degli SMP (Lu et al., 2001; Jiang et al., 2008) essendo essa generalmente inferiore al crescere dell'SRT (Kimura et al., 2009; Malamis et al., 2009; Pan et al., 2009; Yang et al., 2009). In termini di propensione al fouling, si registrano resistenze più basse per un'età del fango maggiore (Le-Clech et al., 2006; Dong e Jiang, 2009; Trussell et al., 2009).

La SRT è un importante fattore anche in relazione ad altri parametri quali la temperatura (Miyoshi et al., 2009) e la concentrazione di polisaccaridi. In uno studio in cui sono state analizzate separatamente le influenze di SSML, HRT ed SRT, Grelier et al. (2006) hanno osservato che la velocità di fouling ed il contributo dei colloidali alla resistenza totale diminuiscono all'aumentare della SRT. Trussell et al. (2006), che hanno calcolato le velocità di fouling come riduzione della permeabilità per un periodo di oltre 10-14 d, confermano la stessa tendenza. Tuttavia, essi

hanno rilevato un contributo maggiore degli SMP alla resistenza totale incrementando la SRT da 2 a 10 d (Trussell et al., 2009).

Ahmed et al. (2007) hanno dimostrato che la resistenza specifica del cake diminuisce all'aumentare della SRT. In un MBR sequenziale batch, sono state determinate per diverse età del fango distribuzioni simili del peso molecolare degli SMP, pur essendone diminuita la reiezione all'aumentare della SRT (Dong e Jiang, 2009). Ciò si spiega con le diverse interazioni cake/biofilm ed, eventualmente, con un cambiamento nell'idrofobicità, dato che la SUVA nell'effluente aumenta con l'SRT.

Al-Halbouni et al. (2008) hanno confermato la decrescente importanza dei polimeri ad alte SRT analizzando la quantità di polimeri adesi alle membrane di due impianti pilota MBR operanti in parallelo. Per una SRT di 40 d, le proteine ed i polisaccaridi erano rispettivamente 40 e 5 volte inferiori a quelli registrati per una SRT di 23 d. I monosaccaridi sulla membrana erano diversi da quelli nel surnatante (Kimura et al., 2009): indipendentemente dalla SRT, sulla membrana sono stati riscontrati principalmente glucosio e ramnosio. La spettroscopia di fluorescenza EEM ha dimostrato che le proteine sono maggiormente presenti a basse SRT.

Dagli studi analizzati si evince pertanto che un'età del fango sufficientemente elevata potrebbe garantire ridotte velocità di fouling e assenza di correlazione con la concentrazione di polisaccaridi.

### 3.3.3 Temperatura

La temperatura influenza la viscosità del permeato, comunemente corretta per confrontare la permeabilità e le resistenze rilevate a diverse temperature. La temperatura influisce, tuttavia, anche in altri modi sulla filtrazione: dipendono da essa la viscosità di fanghi e le azioni tangenziali sulla superficie della membrana, la deflocculazione, il rilascio di EPS, la diffusività, la biodegradazione, l'adsorbimento.

Che la temperatura abbia effetti diversi sulla permeabilità è stato recentemente confermato da una sperimentazione di 2 anni condotta su un impianto a scala reale (Lyko et al., 2008). All'aumentare della temperatura, il CST (con  $\mu$  corretta a 20 °C) è diminuito, anche se allo stesso tempo la filtrabilità non ha evidenziato alcuna chiara tendenza. La concentrazione di carboidrati ha mostrato una lieve correlazione negativa con la temperatura, pur essendo l'altezza del picco macromolecolare correlata solo al CST e non all'indice di filtrazione.

Miyoshi et al. (2009) hanno esaminato l'influenza delle variazioni stagionali sul fouling reversibile ed irreversibile analizzando il comportamento di due MBR funzionanti in parallelo con SRT differenti per circa 200 d, compresi i periodi di alta e bassa temperatura. Variazioni stagionali nella formazione del fouling reversibile e irreversibile sono state osservate per l'MBR operante a bassa SRT (13 d). Il fouling reversibile è stato significativo nel periodo di bassa temperatura, mentre il fouling irreversibile si è sviluppato più rapidamente nel periodo di alta temperatura.

La velocità di fouling reversibile potrebbe essere soltanto correlato alla concentrazione di sostanza organica disciolta, le cui caratteristiche dipendono della temperatura. Al contrario, per l'MBR operante con SRT maggiore (50 d) non si sono osservate notevoli variazioni stagionali in entrambe le tipologie di fouling.

### 3.3.4 Apporto di ossigeno disciolto

Oltre che alla mineralizzazione degli SMP, l'ossigeno disciolto (OD) è necessario a mantenere i fanghi attivi in condizioni aerobiche. Bassi livelli di OD riducono l'idrofobicità cellulare e quindi provocano il deterioramento del fiocco (Le-Clech et al., 2006): ne conseguono la deflocculazione, l'aumento delle concentrazioni di SMP e la riduzione della filtrabilità.

Tali effetti, dovuti a condizioni anossiche prolungate, possono essere annullati con poche ore di aerazione (Geilvoet et al., 2008). Gli SMP nell'alimentato sono degradati in gran parte durante il trattamento biologico. In un MBR pilota alimentato con reflui domestici e caratterizzato dall'allontanamento casuale dei fanghi, la rimozione netta è stato di circa l'80% a condizione che la concentrazione di OD fosse superiore ad  $1 \text{ mg l}^{-1}$  (Drews et al., 2006).

Dalla modellazione della produzione e della degradazione degli SMP, Lu et al. (2001) hanno anche concluso che un livello di OD inferiore ad  $1 \text{ mg l}^{-1}$  conduce a più elevate concentrazioni di SMP. I nitrati possono inoltre essere utilizzati per l'ossidazione. Lu et al. (2001) hanno proposto, per la degradazione degli SMP, un meccanismo di inibizione non competitiva che tiene conto dell'azione inibitoria dell'ossigeno nei confronti dei nitrati per l'ossidazione.

L'OD influenza anche le proprietà delle EPS e degli SMP. In uno studio sulla distribuzione delle EPS nei fiocchi aerobici, Wang et al. (2005)

hanno osservato che il guscio aerobico esterno contiene EPS scarsamente solubili, non facilmente biodegradabili e piuttosto idrofobiche, mentre il nucleo anossico interno è ricco di EPS facilmente solubili e biodegradabili. Yun et al. (2006) e Yoon et al. (2006) hanno condotto studi sulla struttura del biofilm in un MBR aerobico/anossico ( $OD < 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ ) e hanno studiato la porosità e la superficie delle EPS mediante CLSM. Il tasso di sporcamento era 5 volte superiore nell'impianto MBR con bassa concentrazione di OD.

Possono influire sulla filtrabilità delle membrane non solo la quantità di EPS, ma anche la loro distribuzione spaziale nel biofilm. La quantità di polisaccaridi estratti dal biofilm aerobico è risultata maggiore di quella del biofilm anossico, nonostante il primo avesse una minore resistenza. Nell'impianto MBR operante con una maggiore concentrazione di OD, il rapporto tra proteine e polisaccaridi era superiore e le comunità microbiche differivano significativamente. Le immagini confocali del biofilm anossico dimostrano che la distribuzione dei polisaccaridi è più uniforme rispetto a quella riscontrata nel biofilm aerobico, in cui la porosità della loro struttura è elevata.

Min et al. (2008) hanno infine esaminato l'influenza della concentrazione di OD sul peso molecolare dei polimeri prevalenti. La frazione macromolecolare, circa il 60% a  $3,7 \text{ mg}_{OD} \text{ l}^{-1}$ , era ancora maggiore a  $0,2 \text{ mg}_{OD} \text{ l}^{-1}$  (80%), anche se la concentrazione complessiva di proteine era la stessa.

### 3.3.5 Nitrificazione/denitrificazione

In una popolazione microbica variegata, sono diverse le specie che contribuiscono al fouling. Per valutare l'effetto della nitrificazione, sono stati modificati in maniera graduale la concentrazione di OD e la temperatura in sperimentazioni di laboratorio, aggiungendo all'itiourea (ATU) alla miscela liquida al fine di inibire l'ossidazione dell'ammoniaca e quindi prevenire l'accumulo di nitrati (Drews et al., 2007).

La temperatura ha influenzato notevolmente la ritenzione degli SMP e il fouling: entrambi sono risultati superiori a basse temperature.

La concentrazione di OD non ha invece comportato alcuna influenza sulla filtrazione. La riduzione della temperatura ha provocato un aumento immediato della concentrazione di SMP nel surnatante, accompagnata da un aumento della reiezione: tale effetto è risultato reversibile quando la temperatura è aumentata.

L'inibizione dei nitrificanti ha, invece, comportato un aumento immediato della reiezione. Mentre la temperatura ha causato un cambiamento nella reiezione principalmente a causa della variazione della concentrazione nel surnatante, l'aggiunta di ATU ha modificato le concentrazioni sia nei fanghi che nel permeato. Dal momento che la reiezione è stata influenzata in maniera trascurabile dalla temperatura in presenza dell'ATU, si è concluso che la temperatura ha solo un effetto indiretto legato alla diminuzione dei tassi di nitrificazione alle basse temperature.

Ripetendo i test con l'aggiunta di ATU, si osserva un aumento nella reiezione dei polisaccaridi e degli SMP. La concentrazione di polisaccaridi nei fanghi non è sempre aumentata. È stata, inoltre, osservata una debole correlazione tra la velocità di ossidazione dell'ammoniaca e la reiezione delle proteine (Drews et al., 2007). In altri studi, tuttavia, questa tendenza non è stata confermata: è stata rilevata una notevole quantità di nitriti e una correlazione quasi lineare tra la loro concentrazione e la reiezione delle proteine. L'aumento della reiezione è dovuto principalmente ad una diminuzione della concentrazione nel permeato (Drews et al., 2007).

In un impianto pilota, durante un periodo di ridotta attività nitrificante, sono stati rilevate un'elevata reiezione e concentrazioni molto alte di polisaccaridi (fino a 150 mg l<sup>-1</sup>), pur risultando, allo stesso tempo, un fouling piuttosto ridotto (Drews et al., 2008). Ciò potrebbe indicare che in tali condizioni, gli SMP sono troppo grandi per provocare fouling interno, dando origine piuttosto ad un cake. L'inibizione dell'ossidazione dei nitriti sembra, dunque, essere rilevante per la mancanza di SMP sufficientemente piccoli per occludere i pori o per attraversare la membrana.

L'aumento tipico della ritenzione delle proteine col pH non si manifesta in presenza di nitriti (Drews et al., 2007): ciò rafforza l'ipotesi che l'ossidazione dei nitriti abbia un ruolo significativo nel determinare le proprietà degli SMP. Larsen et al. (2008) hanno osservato che i microrganismi responsabili dell'ossidazione dell'ammoniaca e dei nitriti formano resistenti microcolonie, con le colonie di *Nitrospira spp.* più forti rispetto a quelle di *Nitrosomonas oligotropha*. Anche con elevate sollecitazioni tangenziali, solo le più grandi colonie di *Nitrosomonas oligotropha* si frammentano per cui le frazioni deflocculate di entrambe le specie sono molto inferiori a quelle della restante biomassa. Gli autori

hanno ipotizzato che la ragione di queste elevate forze di adesione fosse dovuta un più forte intreccio delle EPS delle singole specie.

Trussell et al. (2009) hanno confrontato un impianto MBR (SRT di 2 d) in cui non si ha nitrificazione, ed uno operante con SRT di 10 d, ed hanno osservato che il fouling è maggiore nel primo impianto. Nel secondo impianto MBR sono stati rilevati meno proteine e più carboidrati con peso molecolare molto più basso. Nel primo MBR, sono state rilevate simili concentrazioni e distribuzioni di peso molecolare degli SMP nell'alimentato e nel surnatante, e sono state trattentate maggiori quantità.

Per frazionamento, Geilvoet et al. (2006) hanno dimostrato che le proteine e i polisaccaridi presenti nelle unità di denitrificazione, nitrificazione e di filtrazione a membrana possono avere dimensioni sostanzialmente diverse. Nell'impianto MBR di Monheim, si è verificato un fouling rilevante durante i periodi di elevata concentrazione di nitrati. In 3 anni di monitoraggio, la permeabilità ha seguito l'andamento dei nitrati maggiormente rispetto al profilo della temperatura (Kraume et al., 2009). Anche se non è ancora chiara l'esistenza di una correlazione, ciò dà un'altra indicazione sulla potenziale importanza dei composti dell'azoto anche a scala reale. Altre indagini, tuttavia, sono necessarie per sostenere questa ipotesi, soprattutto perché è in contrasto con i risultati forniti da Thanh et al. (2010), che hanno studiato le caratteristiche dei fanghi e dell'effluente di un Sequencing Batch Airlift Reactor (SBAR), con bioreattore aerobico granulare accoppiato alla filtrazione a membrana. Nel loro studio, la presenza di nitrati e di condizioni aerobiche/anossiche ha migliorato le caratteristiche dei fanghi, in termini di ritenzione della biomassa, la capacità di sedimentazione e il potenziale di fouling. La frazione solubile dell'effluente dallo SBAR era ricca di sostanze idrofile, soprattutto quando il refluo conteneva nitrati.

Kim e Nakhla (2010) hanno sottoposto i fanghi adattati alla rimozione dei nutrienti ed i fanghi di un impianto CAS a condizioni denitrificanti ed hanno confrontato le risultanti caratteristiche di filtrazione. In condizioni di denitrificazione, i fanghi adattati hanno provocato una minore occlusione dei pori. Le concentrazioni di SMP e il rapporto carboidrati/proteine erano inferiori ed era aumentata l'idrofobicità delle EPS legate. Nel fango CAS era aumentata la concentrazione di SMP.

### **3.3.6 Variazione contemporanea di differenti parametri operativi**

Sono state osservate improvvise variazioni di temperatura prima di riscontrare cambiamenti nella concentrazione degli SMP.

Yang e Li (2009) hanno studiato la risposta dei fanghi di un impianto CAS alla graduale variazione di alcuni parametri (SRT, fattore di carico organico o fonte di carbonio), ed hanno osservato un aumento immediato della quantità di EPS debolmente legate al variare della SRT, anche se la sedimentazione (SVI) è peggiorata. Tutte le modifiche hanno prodotto un improvviso aumento di solidi sospesi nell'effluente, così che sembra si sia verificata la deflocculazione. Nessuna correlazione è stata osservata tra le EPS fortemente o debolmente legate e la filtrazione specifica, la flocculazione e la sedimentazione. Alcuni cambiamenti sono risultati reversibili poiché dopo un paio di giorni la biomassa si è adeguata alla nuova situazione, anche se la biomassa utilizzata nello studio è stata alimentata solo una volta al giorno. Il tasso di cambiamento quindi potrebbe essere ancora più importante che la stessa nuova condizione, in quanto crea uno shock alla biomassa che necessita di qualche tempo per acclimatarsi attraverso la ristrutturazione del fiocco, cambiamenti metabolici o della popolazione.

Modificando il rapporto tra cationi monovalenti e cationi polivalenti nell'influenza, Van den Broeck et al. (2010) hanno indotto i fenomeni di deflocculazione-riflocculazione. Un rapporto alto ha provocato una severa deflocculazione dei fanghi ed un peggioramento delle caratteristiche di filtrabilità. Successivamente è stato ristabilito un basso rapporto nell'alimentato ed entro 3 settimane i fiocchi si sono ricostituiti e le caratteristiche della filtrazione sono sensibilmente migliorate.

## **3.4 INFLUENZA DELL'IDRODINAMICA**

Il campo di flusso idrodinamico in prossimità della membrana è il risultato di complesse interazioni tra flussi ortogonali e paralleli, e vortici turbolenti creati dalle bolle (Guglielmi et al., 2007).

### 3.4.1 Flusso subcritico e supercritico

L'equilibrio tra il trasporto dei foulants da e verso la membrana governa la tipologia e la portata del fouling. Grelier et al. (2006) non hanno riscontrato alcuna relazione tra la concentrazione di polisaccaridi e la resistenza o la velocità di fouling negli impianti a scala reale, ma ne hanno osservata una per test a piccola scala. Dal momento che queste prove sono state eseguite ad una pressione costante di 0,5 bar, i valori iniziali del flusso in questa cella con funzionamento dead-end sono probabilmente stati ben al di sopra del flusso critico, e ciò potrebbe aver accelerato il fouling da parte dei colloidi e quindi suggerito una relazione tra polisaccaridi e fouling.

Geilvoet et al. (2006) hanno determinato la filtrabilità dei fanghi provenienti da un impianto MBR con membrane a fibra cava col metodo DFCm ad una velocità di crossflow di  $1 \text{ m s}^{-1}$  ed un flusso di  $60 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Nonostante il flusso elevato, non è stata riscontrata una chiara correlazione tra le concentrazioni di SMP e la filtrabilità. Tuttavia, poiché entrambi i test sono stati effettuati senza insufflazione di aria al di sotto della membrana, i meccanismi di formazione del fouling potrebbero essere non del tutto paragonabili alle condizioni reali, perché i meccanismi di backtransport differiscono in modo significativo.

Da un bilancio tra le forze superficiali e idrodinamiche, è stata determinata una massa depositata critica capace di indurre la coagulazione delle particelle nello strato inferiore del deposito (Harmant e Aimar, 1996). Tale ipotesi è supportata da risultati sperimentali che evidenziano come il deposito di lattice formatosi sia divenuto irreversibile quando la massa depositata ha superato un valore soglia. Bessiere et al. (2005) hanno seguito questa linea di pensiero ed hanno osservato, nella filtrazione dead-end a flusso costante di colloidi, l'esistenza di un volume critico di filtrato al di sotto del quale il fouling rimane reversibile. Esso dipende dal flusso imposto e ha un significato analogo al flusso critico nella filtrazione crossflow. Kimura et al. (2008) hanno rilevato differenze tra i foulants accumulatisi sulla superficie di membrane a fibra cava di un impianto MBR pilota a seconda del flusso imposto: maggiori TOC e più carboidrati si sono accumulati per flussi più alti, mentre il comportamento delle proteine è stato incerto. Gli spettri FTIR del materiale desorbito mostrano maggiori quantità di composti contenenti gruppi ammidici a flussi maggiori. Inoltre, la distribuzione dei monosaccaridi, che potrebbero essere desorbiti dalla

membrana dopo l'uso, è nettamente diversa: a flussi più alti sono stati riscontrati più ramnosio e meno mannosio. Gli autori sostengono che il cambiamento nella distribuzione del peso molecolare della materia adsorbita a flussi maggiori si possa verificare come conseguenza di un aumento del flusso convettivo che supera il backtransport diffusivo di molecole più grandi. Con i flussi usati, tale fenomeno si registra tra 2,3 e  $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ .

Tale ipotesi, tuttavia, non può spiegare il comportamento del mannosio ( $180 \text{ g mol}^{-1}$ ) e del ramnosio ( $164 \text{ g mol}^{-1}$ ). Metzger et al. (2007) e Wu et al. (2008) hanno confrontato l'effetto delle diverse modalità di filtrazione allo stesso flusso netto o con la stessa produttività di permeato sul fouling e sulla struttura di deposito ed hanno osservato che il fouling dipende dal flusso istantaneo applicato, più che dalle modalità di filtrazione. La TMP ottenuta dopo 24 h è influenzata dai tassi di fouling registrati nelle prime ore. Gli strati del deposito sono stati frazionati mediante risciacquo, controlavaggio e pulizia chimica. La frazione superiore consisteva di materiale poroso debolmente legato, lo strato centrale conteneva principalmente carboidrati, e la parte inferiore, frazione irreversibile, aveva un contenuto più elevato di proteine. Poiché il controlavaggio rimuove lo strato superiore del deposito e quindi dà ai composti responsabili del fouling irreversibile una nuova opportunità per raggiungere la membrana, e richiede un flusso maggiore rispetto alla filtrazione continua per raggiungere la stessa produttività di permeato, gli autori hanno concluso che per la breve durata dei loro esperimenti il controlavaggio aveva una limitata capacità di mitigare il fouling.

In uno studio basato sull'impiego, a flussi di permeato diversi, di più moduli uguali di membrane nello stesso impianto MBR, Hwang et al. (2008) hanno analizzato l'architettura del biocake formatosi in termini di spessore, biomassa adesa, concentrazione di EPS legate nella biomassa adesa, così come la porosità delle cellule e dei polisaccaridi mediante CLSM. Come previsto, la biomassa adesa alla membrana operante a  $13 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  era inferiore a quella adesa alla membrana operante con flusso di  $27 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e la sua porosità era maggiore. Mentre la porosità delle cellule ha mostrato una riduzione lineare nel tempo in entrambi i casi (da 91 a 84 % per  $13 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e 94-92 % per  $27 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ), la porosità dei polisaccaridi ha manifestato un diverso comportamento. In contrasto con la diminuzione quasi lineare a  $27 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , a  $13 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  essa si è ridotta bruscamente fino alla comparsa del "TMP jump".

Tale cambiamento improvviso nella distanza tra le particelle è stata spiegata con la teoria di Harmant e Aimar (1996), anche se, osservando il lavoro di Hwang et al. (2008), la brusca variazione di pressione potrebbe essere legata alla quantità di cellule vive/morte nel biocake. I profili ottenuti a basso flusso sono molto meno omogenei, probabilmente a causa della scarsità di substrato, di nutrienti e di ossigeno a flussi più bassi. Le cellule batteriche nella parte inferiore, soggette a carenza di nutrienti ed ossigeno, vanno incontro alla morte con il conseguente rilascio di SMP. Il rapporto tra cellule vive e morte rimane ben al di sopra di 1 a  $27 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , ma a  $13 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  scende al di sotto di 1 non appena la TMP comincia a salire.

I risultati degli studi indicano che il forte aumento della TMP ai flussi più alti è dovuto esclusivamente alla filtrazione del cake ed agli effetti di occlusione dei pori suggeriti dallo sviluppo lineare della TMP nel tempo, mentre i cambiamenti biologici nello strato di fondo e, di conseguenza, la riduzione della porosità dei polisaccaridi sembrano essere responsabili del fouling a flussi più bassi.

#### 3.4.2 Filtrazione a flusso costante e a TMP costante

A causa della semplicità operativa, molte prove di laboratorio sono condotte a TMP costante anziché a flusso costante. Elevati flussi istantanei inducono alla rapida formazione del fouling e ad una struttura diversa del cake. Il fouling sembra essere più lento per il funzionamento a flusso costante, ma il deposito potrebbe essere meno reversibile poiché leggermente diverso da quello ottenuto dal funzionamento a pressione costante e perché lo strato di fouling è ulteriormente compattato all'aumentare della TMP durante la filtrazione (Le-Clech et al., 2006; Schaller et al., 2006).

Finora sono poche le sperimentazioni a TMP costante con bassi valori di TMP, o a basso flusso istantaneo. Wang e Waite (2008) hanno osservato anche un'altra differenza: in uno studio basato sull'utilizzo di diverse combinazioni di foulants, per il funzionamento a flusso costante, soltanto l'aggiunta di alginato di calcio (composto gelificante) ha comportato l'aumento della velocità di fouling di una sospensione di lievito, mentre nella filtrazione a pressione costante, la velocità si è accresciuta sia in seguito all'aggiunta dell'alginato di calcio che dell'alginato di sodio.

### 3.4.3 Flusso bi-fasico

Il flusso bi-fasico gas/liquido migliora significativamente le performance dei diversi processi a membrana (Cui et al., 2003). Pur essendo applicato estensivamente sin dagli anni '90, le peculiarità di questa tipologia di flusso negli impianti MBR sono ancora sconosciute e sperimentalmente di difficile riproduzione. Di conseguenza, l'aerazione è normalmente progettata solo sulla base di precedenti esperienze e raccomandazioni delle case produttrici.

La richiesta di aerazione è spesso espressa in termini di valori specifici: portata d'aria per unità di superficie della membrana ( $SAD_m$  in  $m^3 m^{-2} h^{-1}$ ) o volume d'aria per unità di volume di permeato prodotto ( $SAD_p$  in  $m^3 m^{-3}$ ). Per caratterizzare l'idrodinamica del sistema, tuttavia, il parametro più appropriato è la velocità superficiale dell'aria (flusso di aria per unità di area della sezione trasversale del canale).

In impianti MBR a scala reale, i valori di  $SAD_m$  oscillano tra 0,18 e 1,28  $Nm^3 m^{-2} h^{-1}$  ed i valori di  $SAD_p$  tra 10 e 65 (Judd, 2006). Le membrane piane hanno generalmente una maggiore  $SAD_m$  ma più bassi valori di  $SAD_p$  poiché operano comunemente a flussi maggiori.

Risparmi significativi sono stati raggiunti con l'air-cycling o l'immissione intermittente di aria (Germain et al., 2005; Nywening e Zhou, 2009) pur essendo l'ottimizzazione dei parametri di aerazione non ancora terminata. Oltre al tasso di aerazione e alle dimensioni delle bolle, la geometria dei moduli e del reattore hanno effetti determinanti sulle velocità di crossflow raggiungibili, gli sforzi tangenziali e il contatto bolle-membrane. Sarebbe quindi necessaria un'indagine sistematica delle condizioni idrodinamiche per esaminare alcune proprietà fondamentali del flusso gas/liquido, a partire dal movimento della singola bolla tra i moduli sommersi fino ad arrivare al moto dell'insieme di bolle e infine del flusso gas/liquido nel reattore.

Cui et al. (2003) hanno esaminato l'azione delle bolle nei processi a membrana concentrandosi, in particolare, sull'utilizzo delle bolle di gas nella microfiltrazione e nell'ultrafiltrazione con flusso interno a tubi e fibre, e fornendo inoltre informazioni sul flusso in geometrie meno circoscritte e quindi meno definite come le membrane piane e le fibre esterne.

La letteratura scientifica propone studi relativi al flusso gas/liquido in membrane tubolari (Taha e Cui, 2002; Cui e Taha, 2003) o intorno alle membrane a fibra cava (Germain et al., 2005; Fane et al., 2005; Bérubé et

al., 2006; Yeo et al., 2007). Le indagini pubblicate mostrano spesso carenze derivanti da semplificazioni apportate per consentire un'indagine sperimentale o numerica del sistema complesso. In generale, le altezze del set-up sono troppo ridotte per consentire alla bolla terminale di raggiungere una velocità o un flusso circolante tale da consentirne il pieno sviluppo, sono usati sistemi aria/acqua o sono effettuate solo simulazioni 2D che non tengono conto della tensione tangenziale alla parete.

#### *Aerazione delle membrane piane*

Per canali piuttosto distanziati, Nagaoka et al. (2001) hanno misurato una sollecitazione tangenziale alla parete riconducibile al flusso bi-fasico circa doppia rispetto a quella relativa al solo flusso liquido. Ducom et al. (2002, 2003) hanno riscontrato un aumento ancora maggiore della sollecitazione tangenziale alla parete (fino al 420%), ed un accrescimento del flusso di permeato fino al 70% all'aumentare dell'azione tangenziale media. In uno spazio di 5 mm, sono state osservate bolle da 15,9 mm con velocità di 18-38 cm s<sup>-1</sup> (Essemiani et al., 2001). Queste dimensioni potrebbero essere imputate alla bassa altezza del set-up che non consentirebbe l'aumento della velocità di risalita terminale, o attribuite al fatto che sono stati riportati valori di velocità comprendenti movimenti laterali, invece della velocità di pura risalita.

In uno studio sulla singola bolla in cui sono state variate la larghezza del canale e le dimensioni della bolla stessa, si è riscontrato che, a causa dell'attrito alla parete, le bolle piccole si spostano più lentamente di quelle in ambienti non confinati (Drews et al., 2008). Al di sopra di un certo diametro della bolla, tuttavia, la presenza delle pareti provoca un drastico cambiamento della forma della bolla stessa.

Come conseguenza della diminuzione della superficie di proiezione le bolle raggiungono quindi velocità di risalita addirittura superiori a quelle rilevate in ambienti non confinati. A causa della maggiore rigidità delle loro superfici, le bolle sono più lente del 15-20% nei fanghi attivi che in acqua (Drews et al., 2008).

Zhang et al. (2009) hanno esaminato l'influenza delle dimensioni delle bolle e la loro frequenza sulla sollecitazione di taglio in un canale da 20 mm ed hanno osservato un aumento iniziale e poi un plateau per il coefficiente di trasferimento di massa rappresentato in funzione delle dimensioni della bolla e della frequenza.

Prieske et al. (2010) hanno effettuato studi di fluidodinamica computazionale (CFD), in combinazione con il metodo del volume di liquido (VOF) sul massimo sforzo di taglio alla parete esercitato dalle bolle in risalita in canali di diversa dimensione. Per consentire un movimento parallelo alla membrana, è stata simulata la metà di una bolla, circondata da una maglia che si muoveva con la bolla per facilitare la risoluzione dei calcoli. Le velocità simulate differivano al massimo del 5,5% da quelle sperimentali. Come atteso, i più alti sforzi di taglio sono stati ottenuti nei canali più piccoli.

Un aumento della dimensione delle bolle al di sopra di un certo diametro non produce uno sforzo di taglio più alto. Ciò è in accordo con quanto osservato da Ndinisa et al. (2006): all'aumentare delle dimensioni della bolla, cresce l'effetto pulente. Tuttavia, quando le bolle divengono più grandi della larghezza del canale, un ulteriore aumento delle dimensioni ha un effetto solo marginale sul controllo del fouling. La tensione di taglio massima (0,7 Pa) misurata da Ndinisa et al. (2006) in corrispondenza del maggiore flusso d'aria è stata notevolmente inferiore ai valori rilevati dai Prieske et al. (2010) (circa 4 Pa).

Considerando le addizionali velocità di crossflow del liquido, i valori risultanti del taglio non erano pari alla somma di quelli indotti dai flussi monofase e dalle bolle risalenti nell'acqua stagnante (Prieske et al., 2010). Nella maggior parte dei casi, il risultato è stato più elevato, il che potrebbe essere attribuito all'assenza d'inversione del flusso nel film liquido quando vi è un movimento generale verso l'alto (Cui e Taha, 2003). Ciò è in accordo con la constatazione di Bérubé et al. (2006), in cui le azioni tangenziali medie e di picco per un flusso bi-fasico circondante le membrane a fibra cava erano, rispettivamente, di circa tre e sette volte superiori a quelle osservate per flusso monofase.

#### *Flusso bi-fasico nel reattore*

Numerosi studiosi hanno cercato di applicare l'approccio proposto da Chisti et al. (1988) per predire le velocità del liquido tra i moduli immersi degli impianti MBR (Sofia et al., 2004; McAdam et al., 2005). Sofia et al. (2004) hanno ottenuto buoni risultati, ma il loro set-up sperimentale prevedeva l'utilizzo di una sola membrana in modo da minimizzare qualsiasi resistenza riconducibile alla presenza del modulo. Tale resistenza ha, però, un impatto non trascurabile sulla forza necessaria al moto del liquido e sul flusso stesso per aumentare l'attrito alla parete.

Entrambi questi aspetti sono stati superati modificando il modello di Chisti et al. (1988). I reattori MBR hanno tipicamente rapporti larghezza/altezza significativamente diversi, con la conseguente necessità di modificare la relazione tra due elementi di calcolo: l'attrito del gas nel tubo di caduta e nel montante. L'attrito alla parete della membrana è stato stimato mediante il metodo di Lockhart e Martinelli (1949) con un fattore di attrito monofase calcolato utilizzando la legge di Hagen-Poiseuille per il moto laminare e l'equazione di Blasius per il flusso turbolento.

L'equazione ottenuta contiene parametri geometrici del reattore e del modulo e quindi permette l'ottimizzazione geometrica del reattore. Il modello predice correttamente la tendenza, ma supera la velocità sperimentale del liquido di ca. il 10% (Prieske et al., 2010). Ciò può essere attribuito al fatto che non è stato ancora incluso nel modello l'effetto di decelerazione dovuto ai tubi di aerazione utilizzati nel set-up sperimentale. Il modello modificato dovrebbe essere adattato anche ad altre dimensioni delle bolle giacché si constata che, a parità dell'intensità di aerazione, le bolle più piccole inducono velocità di crossflow del liquido superiori (fino a  $0,7 \text{ m s}^{-1}$ ) rispetto a quelle grossolane (Sofia et al., 2004). Gli studi CFD, semplificati con l'uso di mezzi porosi al posto di distinti canali di membrana, hanno rilevato velocità dell'aria e del liquido nel modulo inferiori per più del 50 % rispetto ai valori misurati, nonostante i buoni risultati ottenuti a scala pilota (Kang et al., 2009).

#### *Effetto dell'aerazione sulla permeabilità delle membrane*

L'efficacia del flusso bi-fasico deve essere giudicata sulla base dell'incremento della permeabilità raggiungibile. Con riferimento a dati d'impianti a scala pilota e reale, Judd (2006) ha osservato che la  $SAD_m$  è una funzione quasi lineare del flusso netto. È stato riscontrato un incremento circa lineare della permeabilità sostenibile con il tasso di aerazione (Le-Clech et al., 2003; Judd, 2007). Per velocità superficiali dell'aria comprese tra di  $0,028$  e  $0,043 \text{ m s}^{-1}$  (moduli a fibra cava), Nywening e Zhou (2009) hanno osservato che la resistenza dovuta al fouling reversibile diminuisce in modo esponenziale al crescere dell'intensità dell'aerazione.

Superando una velocità del flusso superficiale di gas ( $u_{G,r} = V_{air}/A_r$ ) di  $0,04 \text{ m s}^{-1}$ , non si ottengono ulteriori effetti sulle velocità del liquido in un MBR a membrane piane (Prieske et al., 2010). La velocità media del gas

tra i vuoti del modulo ( $u_{G,g} = V_{air}/A_g$ ) è variata tra 0,04 e 0,1 m s<sup>-1</sup> in numerosi impianti pilota e a scala reale.

È stato spesso rilevato che la permeabilità tende a stabilizzarsi o a raggiungere un massimo per un fissato tasso di aerazione (Le-Clech et al., 2006; Guglielmi et al., 2007), per cui ulteriori incrementi della quantità d'aria fornita non migliorano la circolazione del liquido e la struttura del biocake può risultare meno permeabile.

Dalle misurazioni della distribuzione dimensionale transitoria delle particelle nel retentato, Foley et al. (1992) hanno documentato sulle membrane una deposizione preferenziale delle particelle più piccole durante la filtrazione di sospensioni microbiche. Questo effetto, più pronunciato all'aumentare della velocità di crossflow, è stato confermato in test di flux-stepping utilizzando la miscela liquida d'impianti MBR reali (Drews et al., 2008) e da analisi di sensitività di un modello rigoroso di filtrazione per MBR (Busch et al., 2007).

Ciò è in accordo con i risultati di Le-Clech et al. (2006) che hanno osservato come il cake, in condizioni di crossflow, aveva una più alta resistenza specifica e che l'aumento delle sollecitazioni tangenziali aveva comportato soltanto la riduzione del fouling reversibile, mentre la parte irreversibile era rimasta costante. Delgado et al. (2008) hanno anche osservato che l'air sparging non ha effetti significativi sulla resistenza residua del fouling e che in condizioni di elevata turbolenza, la formazione del fouling non dipende dalla concentrazione di SSML ma solo dal materiale più fine presente nella miscela liquida. Oltre ad indurre l'isolamento delle particelle o la loro classificazione, l'aumento del taglio può comportare un ulteriore rilascio di EPS e SMP (Wang et al., 2009; Thanh et al., 2010), con il conseguente incremento della viscosità e del fouling.

Con riferimento alle dimensioni delle bolle, Fane et al. (2005) hanno osservato che alla stessa velocità del flusso d'aria, le bolle più piccole favoriscono la più lenta formazione del fouling per membrane a fibre cave sommerse, e ciò potrebbe essere dovuto ad una maggiore velocità del liquido.

Nel tentativo di individuare un parametro chiave, Delgado et al. (2008) hanno espresso l'effetto di air sparging in termini di intensità di taglio  $G$ . L'intensità di taglio si basa sulla dissipazione di potenza ed include diversi parametri idrodinamici come la viscosità, la portata d'aria e la superficie di aerazione. Il tasso di sporramento ( $dTMP/dt$ ) risulta una funzione esponenziale dell'intensità di taglio negativo e di un fattore di

sensibilità che aumenta al diminuire del flusso e della concentrazione di SSML.

Rochex et al. (2008) hanno studiato l'effetto della sollecitazione da taglio sul biofilm: nel range analizzato (0,055-0,27 Pa), all'aumentare dello stress di taglio, la biodiversità si riduce. Ciò dimostra ancora una volta come i fattori fisico-chimici che incidono sul fouling non possano essere considerati indipendentemente dai fattori biologici. Tali risultati sono evidenti anche in uno studio che ha visto l'impiego di due MBR paralleli sottoposti a diverse intensità di aerazione (Menniti et al., 2009). Nel campo d'indagine, la sollecitazione tangenziale non ha influenzato le concentrazioni di SMP e di EPS, ma tuttavia, quando è apparso l'*Aeolosoma hemprichi* e si è verificata la predazione, esse sono improvvisamente aumentate.

### **3.5 STRATEGIE OPERATIVE PER IL CONTENIMENTO DEL FOULING**

Sulla base dei recenti progressi nella comprensione di fouling, e dei pressanti problemi economici ed ecologici ad esso connessi, sono state elaborate diverse strategie di mitigazione basate su di una varietà di conoscenze biochimiche, meccaniche o idrodinamiche, tra cui l'aggiunta di additivi (Yoon et al., 2005; Iversen et al., 2007, 2009) e di elementi di supporto (Ngo et al., 2008), la granulazione dei fanghi (Li et al., 2005), la presedimentazione della biomassa nella miscela liquida (Ivanovic e Leiknes, 2008), la modifica della superficie delle membrane (Yu et al., 2008). Vengono inoltre sistematicamente ottimizzati metodi tradizionali tra cui il controlavaggio con aria compressa, l'immissione di aria, il design dei moduli (Ndinisa et al., 2006; Prieske et al., 2010). Negli ultimi anni, le ricerche si sono concentrate anche sul controllo avanzato del processo per migliorare l'efficienza dei metodi antifouling e ridurre al minimo i consumi energetici (Geissler et al., 2005; Smith et al., 2005; Drews et al., 2009).

#### **3.5.1 Il monitoraggio**

Il controllo a posteriori dell'alimentato può indurre perdite di produttività, alti consumi energetici ed effetti negativi a causa dell'errato

dosaggio degli additivi. La definizione d'intervalli prefissati di filtrazione comporta inoltre un eccessivo spreco di permeato per il controlavaggio se applicato con eccessiva frequenza e durata. Qualora il controlavaggio/rilassamento sia applicato troppo tardi o con ridotta durata, si favorisce il fouling irreversibile. Data la varietà di reflui, delle geometrie dei reattori e dei flussi applicati, è impossibile determinare a priori la durata ottimale delle operazioni di pulizia, essendo essa soggetta a continui mutamenti legati alla variazione delle proprietà dei fanghi durante la filtrazione.

Anche il tasso di aerazione è tipicamente settato su valori e durate arbitrari, provocando uno spreco di energia quando non è richiesto un eccessivo scuotimento delle membrane (Yang et al., 2006) o una scarsa rimozione del fouling nei periodi di maggiore formazione delle incrostazioni.

Un gran numero di studi è rivolto all'ottimizzazione delle condizioni operative d'impianti MBR: Li et al. (2003) hanno osservato che brevi cicli on/off di filtrazione comportano un minor fouling irreversibile. Smith et al. (2005) hanno invece ottimizzato la successione di cicli di filtrazione. Tale strategia, tuttavia, non è universalmente applicabile, ma va adattata alla singola combinazione fango/modulo/aerazione/flusso ed al mutare delle condizioni operative.

Tra le strategie di ottimizzazione, vanno considerati l'applicazione della logica fuzzy (Brauns, 2003) e il tentativo di correlare l'attivazione e la durata delle operazioni di controlavaggio alla riduzione della permeabilità (Smith et al., 2006). Riferendo l'avvio e l'arresto del controlavaggio rispettivamente all'aumento e al raggiungimento di un andamento costante della TMP, si è osservata una riduzione del 40% dei controlavaggi per test di breve durata (20 h) in cui erano utilizzati fanghi provenienti da un impianto ibrido PAC MBR, ed una riduzione del 25% della durata complessiva del controlavaggio.

Geissler et al. (2005) hanno definito un modello per descrivere la riduzione della permeabilità di un modulo sommerso a fibre cave basato su un approccio semi-empirico e calibrato con dati di impianti a scala reale. Busch et al. (2007) lo hanno sviluppato ulteriormente ottenendo un modello rigoroso, con un elevato livello di dettaglio, in cui sono compresi fenomeni come la polarizzazione per concentrazione, la crescita microbica nel biofilm, la riduzione di pressione nel permeato, ecc. Il modello contiene, però, un gran numero di parametri fisici ed empirici soggetti a incertezza e l'idrodinamica dal lato dell'alimentato è

trattata con forti semplificazioni, il che introduce una potenziale fonte di errore.

Nello sviluppo di strategie avanzate di controllo, si rilevano spesso limitazioni pratiche al loro utilizzo poiché non tutte le variabili decisionali possono essere controllate a scala reale.

La ricerca è spesso effettuata a scala di laboratorio o con fluidi modello, così i valori numerici non possono essere trasferiti ad impianti a scala reale. Anche qualora siano state ottimizzate le condizioni operative e i modelli siano stati calibrati per impianti a scala reale, occorre tener conto delle fluttuazioni di carico, dei cambiamenti stagionali per cui le condizioni sono destinate a cambiare in modo permanente nel tempo. L'ottimizzazione operativa deriva pertanto da un monitoraggio affidabile del fouling (indicatori fisici) o di composti che abbiano una chiara correlazione con esso (indicatori chimici).

#### *Monitoraggio del fouling con indicatori fisici*

La TMP ed il flusso sono normalmente misurati in continuo negli impianti a scala reale. Joss et al. (2009) hanno proposto un metodo di controllo online della permeabilità che, oltre al flusso medio e alla TMP, considera anche la TMP a flusso nullo. Testato in un impianto pilota per oltre 250 d, questo metodo è più affidabile di un modello semplice che prevede esclusivamente l'utilizzo dei dati relativi alla produzione del permeato. Gli autori hanno anche discusso le imprecisioni in fase di acquisizione dei dati, soprattutto per flussi molto bassi o molto alti e hanno fornito indicazioni pratiche per la progettazione e il corretto posizionamento del condotto del permeato e del trasduttore di pressione. I dati ottenuti non consentono in ogni caso una distinzione tra fouling e intasamenti, o tra un fango con maggiore attitudine al fouling e una membrana che sta avvicinandosi al "TMP jump".

Tra i dispositivi in situ utilizzati per valutare la propensione al fouling della miscela liquida, va considerata l'applicazione del sistema MBR-VFM (Huyskens et al., 2009), con il suo protocollo automatizzato costituito da un alternarsi di fasi di filtrazione e di pulizia fisica. In un impianto MBR pilota, il dispositivo ha rilevato un imminente evento di fouling della membrana circa 2 d prima che esso si verificasse, rendendo tale approccio adatto per il monitoraggio, come sensore in linea per un controllo avanzato (Brauns et al., 2009).

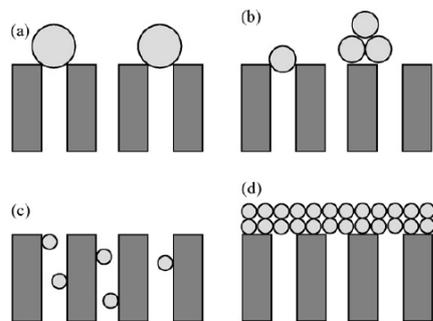
Un'accurata selezione dei parametri da monitorare sarebbe possibile qualora fosse nota l'esatta ubicazione del fouling, sia sul modulo, sia con

riferimento alla superficie o ai pori della membrana: un deposito interno ai pori non può, ad esempio, essere rimosso incrementando la sollecitazione tangenziale sulla superficie della membrana.

Non è attualmente utilizzata alcuna tecnica di osservazione in situ, ed un semplice monitoraggio basato su dati di permeabilità non può consentire la distinzione tra meccanismi e posizioni. Wicaksana et al. (2009) hanno applicato la tecnica dell'anemometria a temperatura costante (CTA) per determinare la distribuzione del flusso tra i fasci di membrane a fibre cave. In una matrice di punti sopra il fascio erano stati posizionati 5 sensori CTA in modo da rilevare il contributo individuale di ogni regione al flusso netto di permeato.

Esistono alcuni modelli meccanicistici di cake filtration e pore blocking che descrivono i meccanismi di fouling, ma essi non sono stati ancora pienamente sfruttati per il controllo del processo. I modelli di cake formation possono essere statici o dinamici e sono formulati sia per filtrazione dead-end (Hlavacek e Bouchet, 1993) che crossflow (Chudacek e Fane, 1984; Elmaleh e Ghaffor, 1996). Oltre al cake formation, Hermia (1982) ha definitoto tre ulteriori meccanismi di fouling (Figura 2.2):

- occlusione standard (standard pore blocking);
- occlusione completo (complete pore blocking);
- occlusione intermedia (intermediate pore blocking).



**Figura 3.6** Illustrazione dei principali meccanismi di fouling: (a) occlusione completa, (b) occlusione intermedia, (c) occlusione standard, (d) cake formation (Vela et al., 2008).

Il modello di occlusione standard presuppone che il diametro dei pori si riduca progressivamente nel tempo a causa dell'adsorbimento di materiale solido all'interno dei pori stessi (Grace, 1956; Hermia, 1982).

La resistenza alla filtrazione può essere espressa rispettivamente in funzione del volume processato o del tempo mediante le espressioni:

$$R = R_0 \left(1 - \frac{K_S V}{2}\right)^{-2} \quad (2)$$

$$R = R_0 \left(1 + \frac{K_S J_0 t}{2}\right)^2 \quad (3)$$

Il volume è calcolato come funzione del tempo mediante l'equazione:

$$V = \left(\frac{1}{J_0 t} - \frac{K_S}{2}\right)^{-1} \quad (4)$$

in cui  $J_0$  è il flusso iniziale e  $K_S$  la costante di occlusione standard [ $m^{-1}$ ]. Nei casi di filtrazione a flusso costante e a pressione costante, l'espressione (4) si traduce rispettivamente nelle relazioni (Grace 1956; Bowen et al., 1995):

$$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} + K_S t \quad (5)$$

$$\frac{TMP}{TMP_0} = \left(1 - \frac{K_S J t}{2}\right)^{-2} \quad (6)$$

Quando la membrana è caratterizzata da meccanismi di occlusione completa o intermedia, parte dei pori non è più attraversabile dal permeato. Le espressioni di seguito riportate descrivono rispettivamente, per il modello di occlusione completa e intermedia, la diminuzione della superficie filtrante disponibile col volume di permeato:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \frac{K_b}{J_0} V \quad (7)$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp(-K_i V) \quad (8)$$

La costante  $K_b$  è misurata in  $s^{-1}$ ,  $k_i$  in  $m^{-1}$ .

Le equazioni sono valide sia a flusso che a pressione costante. Per la filtrazione a pressione costante, le equazioni, inserite nell'espressione della legge di Darcy, possono essere integrate per ottenere funzioni del volume di permeato nel tempo:

$$V = \frac{J_0}{K_b} (1 - \exp(-K_b V)) \quad (9)$$

$$V = \frac{1}{K_i} \ln(1 + K_i J_0 t) \quad (10)$$

Per la stima del flusso di permeato, si ricorre inoltre alle relazioni (Lim et al., 2003; Mohammadi et al., 2003):

$$\ln J = \ln J_0 - K_b t \quad (11)$$

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} + K_i t \quad (12)$$

Tali espressioni, inserite nelle precedenti, definiscono la dipendenza della superficie filtrante dal tempo:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - K_b t \quad (13)$$

$$\frac{A}{A_0} = \exp(-K_i J_0 t) \quad (14)$$

Per il funzionamento a flusso costante, l'inserimento delle precedenti equazioni nella formulazione della legge di Darcy consente di esprimere l'andamento temporale della pressione (Grace, 1956; Bolton et al., 2006):

$$\frac{\text{TMP}}{\text{TMP}_0} = \frac{1}{1 - K_b t} \quad (15)$$

$$\frac{\text{TMP}}{\text{TMP}_0} = \exp(K_i J_0 t) \quad (16)$$

Nel modello di cake formation, la resistenza complessiva può essere ottenuta rispettivamente in funzione del volume di permeato o del tempo mediante le espressioni:

$$\frac{R}{R_0} = 1 + K_c J_0 V \quad (17)$$

$$\frac{R}{R_0} = (1 + 2 K_c J_0^2 t)^{0,5} \quad (18)$$

in cui  $K_c$  è espressa in  $s\ m^{-2}$ .

La successiva espressione descrive il volume di permeato in funzione del tempo:

$$V = \frac{1}{K_c J_0} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \quad (19)$$

Nei casi di filtrazione a flusso costante e a pressione costante, ci si riferisce rispettivamente alle relazioni (Grace 1956; Lim et al., 2003):

$$\frac{1}{J^2} = \frac{1}{J_0^2} + K_c t \quad (20)$$

$$\frac{TMP}{TMP_0} = 1 + K_c J_0^2 t \quad (21)$$

Per considerare l'effetto combinato della riduzione di superficie filtrante e della formazione di un cake sulla superficie della membrana, sono state poi sviluppate combinazioni dei tradizionali modelli di fouling, correlando la perdita di superficie filtrante predetta dal modello di occlusione completa con l'aumento della resistenza alla filtrazione descritto dal modello di cake formation. La resistenza derivante dalla formazione del cake può essere descritta sia in termini di volume di permeato che in dipendenza dal tempo: in tali condizioni la prima espressione è tuttavia non valida poiché il volume di permeato è relativo alla superficie filtrante che si riduce progressivamente nel tempo.

**Tabella 3.1 Modelli di fouling (Bolton et al., 2006).**

Meccanismi di fouling	Equazione	Parametri
Cake filtration, occlusione completa	$V = \frac{J_0}{K_b} \left( 1 - \exp \left( - \frac{K_b}{K_c J_0^2} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) \right) \quad (24)$	$K_c [s\ m^{-2}]$ $K_b [s^{-1}]$
Cake filtration, occlusione intermedia	$V = \frac{1}{K_i} \ln \left( 1 + \frac{K_i}{K_c J_0} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) \quad (25)$	$K_c [s\ m^{-2}]$ $K_i [m^{-1}]$
Occlusione completa, occlusione standard	$V = \frac{J_0}{K_b} \left( 1 - \exp \left( - \frac{2 K_b t}{2 + K_s J_0 t} \right) \right) \quad (26)$	$K_b [s^{-1}]$ $K_i [m^{-1}]$
Occlusione intermedia, occlusione standard	$V = \frac{1}{K_i} \ln \left( 1 + \frac{2 K_i J_0 t}{2 + K_s J_0 t} \right) \quad (27)$	$K_s [m^{-1}]$ $K_i [m^{-1}]$

Meccanismi di fouling	Equazione	Parametri
Cake formation, occlusione standard	$V = \frac{2}{K_s} \left( \beta \cos \left( \frac{2\pi}{3} - \frac{1}{3} \arccos(\alpha) \right) + \frac{1}{3} \right) \quad (28),$ $\alpha = \frac{8}{27\beta^3} + \frac{4 K_s}{3\beta^3 J_0 K_c} - \frac{4 K_s^2 t}{3\beta^3 K_c},$ $\beta = \sqrt{\frac{4}{9} + \frac{4 K_s}{3 J_0 K_c} + \frac{2 K_s^2 t}{3 K_c}}$	$K_c$ [s m <sup>-2</sup> ] $K_s$ [m <sup>-1</sup> ]

La riduzione della superficie filtrante può essere definita sia in funzione del volume di permeato che del tempo. L'occlusione completa dei pori avviene però con una velocità inferiore rispetto a quella necessaria all'incremento di resistenza dovuto al cake, per cui la seconda espressione non può essere utilizzata. L'equazione del flusso deriva in tal modo dall'espressione:

$$\frac{J}{J_0} = 1 - \frac{R_0 A}{R A_0} \quad (22)$$

e risulta:

$$\frac{J}{J_0} = \left( 1 - \frac{K_b V}{J_0} \right) (1 + 2 K_c J_0^2 t)^{-0,5} \quad (23)$$

Tale espressione può essere integrata per ottenere il volume come funzione del tempo:

$$V = \frac{J_0}{K_b} \left( 1 - \exp \left( - \frac{K_b}{K_c J_0^2} \left( \sqrt{1 + 2 K_c J_0^2 t} - 1 \right) \right) \right) \quad (24)$$

Lo stesso procedimento può essere utilizzato per combinare tutti i modelli descritti in precedenza (Tabella 3.1).

Quando il flusso di permeato è costante, la pressione cresce all'aumentare del fouling e la legge di Darcy si riduce all'equazione:

$$\frac{TMP}{TMP_0} = \frac{R A_0}{R_0 A} \quad (29)$$

Il fouling è correlato sia alla riduzione della superficie filtrante attraverso il meccanismo di occlusione completa, sia ad una maggiore resistenza a causa della deposizione di un cake sulla membrana.

Il flusso attraverso la superficie non occlusa aumenterà nel tempo. Un'equazione in grado di descrivere il comportamento del flusso nel

tempo può essere ottenuta inserendo l'equazione di occlusione completa in funzione del tempo (13) nell'equazione del flusso (1):

$$J' = \frac{J_0}{1 - K_b t} \quad (30)$$

Questa equazione può essere integrata per ottenerne una capace di descrivere il volume di permeato che attraversa la superficie filtrante disponibile nel tempo:

$$V' = -\frac{J_0}{K_b} \ln(1 - K_b t) \quad (31)$$

$J'$  e  $V'$  sono rispettivamente il flusso ed il volume di permeato relativi superficie filtrante disponibile, e non a quella totale della membrana.

La formazione del cake sarà osservata come aumento della resistenza della superficie filtrante:

$$\frac{R}{R_0} = (1 + K_c J_0 V') \quad (32)$$

L'equazione (26) può essere inserita nella (27) per determinare la resistenza in funzione del tempo. Questa equazione e quella che descrive l'area in funzione del tempo (9) sono poi introdotte nell'equazione (24) per determinare la pressione in funzione del tempo:

$$\frac{TMP}{TMP_0} = \frac{1}{(1 - K_b t)} \left( 1 - \frac{K_c J_0^2}{K_b} \ln(1 - K_b t) \right) \quad (33)$$

Questa equazione si riduce a quella di occlusione completa quando  $K_c$  è piccolo e a quella di cake formation quando  $K_b$  è trascurabile.

Per la combinazione dei modelli di cake formation e occlusione standard, la resistenza aumenta nel tempo e la superficie filtrante rimane costante. La pressione può essere calcolata in funzione del tempo utilizzando l'espressione (29):

$$\frac{TMP}{TMP_0} = \left( \left( 1 - \frac{K_s J_0 t}{2} \right)^{-2} + K_c J_0^2 t \right) \quad (34)$$

L'equazione (30) permette di calcolare la pressione in funzione del tempo usando il modello combinato occlusione intermedia/cake formation:

$$\frac{TMP}{TMP_0} = \exp(K_i J_0 t) \left( 1 - \frac{K_c J_0}{K_i} \exp(K_i J_0 t) - 1 \right) \quad (35)$$

L'andamento temporale della pressione nel modello combinato occlusione standard/occlusione completa sarà descritto dall'equazione (31):

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{(1 - K_b t) \left( 1 - \frac{K_s J_0}{2K_b} \ln(1 - K_b t) \right)^2} \quad (36)$$

La pressione come funzione del tempo nel modello combinato occlusione standard/ occlusione intermedia sarà descritta dall'equazione (32):

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\exp(K_i J_0 t)}{\left( 1 - \frac{K_s}{2K_i} (\exp(K_i J_0 t) - 1) \right)^2} \quad (37)$$

Altri modelli cercano invece di interpretare l'influenza delle condizioni idrodinamiche sul comportamento delle particelle e dei colloidi nella filtrazione crossflow. Essi sono stati sviluppati in primo luogo per spiegare il fenomeno noto come "paradosso del flusso" (Green e Belfort, 1980), e riproducono i valori del flusso di permeato registrati durante la microfiltrazione di sospensioni di particelle o colloidi, notevolmente superiori a quelli previsti dai classici modelli di concentrazione per polarizzazione basati sulla diffusione browniana. Questi ultimi prevedono infatti una riduzione della diffusività molecolare e quindi del flusso all'aumentare della dimensione delle particelle in sospensione. Tuttavia, tale diminuzione non è osservata nella pratica (Belfort et al., 1994). La formazione di un cake legata alla deposizione di fiocchi di fango dipende in primo luogo dall'equilibrio, in corrispondenza della membrana, tra il flusso di particelle dovuto alla permeazione attraverso la membrana e lo spostamento delle stesse dipendente dai differenti meccanismi di trasporto. Belfort et al. (1994) hanno riportato tre diversi modelli per descrivere il trasporto di particelle o colloidi:

- diffusione indotta dal taglio;
- sollevamento inerziale;
- trasporto superficiale.

Il modello di diffusione indotta dal taglio è basato sulle interazioni casuali tra una particella e le altre, che provocano spostamenti delle particelle nell'intorno delle linee di flusso (Eckstein et al., 1977). La diffusività indotta dal taglio, proporzionale alla sollecitazione tangenziale alla parete ed al quadrato del diametro delle particelle, può essere introdotta nell'espressione classica del modello di trasporto in sostituzione della diffusività browniana (Zydney e Colton, 1986).

Il sollevamento inerziale deriva dai termini inerziali non-lineari delle equazioni di Navier-Stokes, che descrivono le interazioni convettive tra le particelle ed il circostante campo di flusso indisturbato in prossimità della membrana. Esse diventano importanti quando il numero di Reynolds dipendente dalle dimensioni delle particelle è significativo.

I modelli di trasporto superficiale tengono conto della possibilità delle particelle di rotolare o scivolare sulla superficie della membrana a causa del flusso tangenziale, in un approccio continuo o discreto (Belfort et al., 1994).

Per la filtrazione a TMP costante, tali modelli descrivono il flusso stazionario in funzione della dimensione dei composti in sospensione e delle condizioni idrodinamiche (Tabella 3.2). Tali espressioni del flusso possono essere considerate anche come espressioni delle velocità di trasporto, per cui tutte le dimensioni dei composti per le quali la velocità di trasporto è inferiore a quella di permeazione, sono suscettibili alla deposizione sulla superficie della membrana.

**Tabella 3.2 Modelli di trasporto (Tardieu et al., 1997)**

Modello	Flusso in condizioni stazionarie [m s <sup>-1</sup> ]
Diffusione browniana	$J = 2,91 \times 10^{-3} \ln\left(\frac{C_w}{C_b}\right) L^{-1/3} \gamma_0^{1/3} a^{-2/3}$
Diffusione indotta dal taglio	$J = 0,078 \ln\left(\frac{C_w}{C_b}\right) L^{-1/3} \gamma_0 a^{4/3}$
Sollevamento inerziale	$J = 0,036 \left(\frac{\rho}{\eta}\right) \gamma_0^2 a^3$

in cui:

- $C_w$  è la concentrazione della sospensione in corrispondenza della superficie della membrana
- $C_b$  è la concentrazione della sospensione nel reattore
- $L$  è la lunghezza della membrana
- $a$  è il raggio medio delle particelle in sospensione [m]
- $\gamma_0$  è la sollecitazione tangenziale alla superficie della membrana
- $\rho$  è la densità della sospensione
- $\eta$  è la viscosità della sospensione

Inoltre, maggiore è la differenza, più forte sarà l'impatto di tali composti sul fouling (Tardieu et al., 1998). Al contrario, se il trasporto è maggiore della velocità di permeazione, i composti hanno solo una possibilità limitata di raggiungere la superficie della membrana. I modelli di diffusione indotta dal taglio e sollevamento inerziale rivelano il carattere discriminante, in funzione della dimensione delle particelle, dell'influenza della convezione sulla velocità di trasporto: più grande è il composto, maggiore è la sua velocità di trasporto, e quindi minore è la probabilità che esso si depositi. Allo stesso modo, maggiore è la velocità di ricircolo, minore è la probabilità di depositarsi di un composto di dimensioni più elevate. Le condizioni idrodinamiche (velocità di crossflow, flusso di permeato, numero di Reynolds, ecc.) influenzano pertanto le dimensioni dei composti responsabili della formazione del fouling (Tardieu et al., 1998).

Gli studiosi calibrano i propri modelli sulla base di dati di impianti a scala pilota. Tradizionalmente, i grafici dei dati di filtrazione sono creati dopo il test con l'obiettivo di identificare il meccanismo di fouling dominante. Se il fouling corrisponde ad un dato meccanismo, l'andamento risulta lineare. Al fine di utilizzare tali modelli meccanicistici per il monitoraggio e il controllo, è necessario che essi forniscano, nel corso della filtrazione, informazioni sul meccanismo di fouling al momento in atto, o quando un altro meccanismo stia prendendo il sopravvento. A tal proposito risulta necessaria la stima in automatico dei parametri (Broeckmann et al., 2006). È stata pertanto sviluppata una ricognizione automatizzata del modello (AMR) per il controllo del fouling sulla base dei modelli meccanicistici di cui sopra (Arellano-Garcia et al., 2008; Drews et al., 2009), che comprende l'identificazione e la stima dei parametri. Sulla base di tale approccio, la cui convalida deriva da test su impianti MBR a scala di laboratorio e pilota, è possibile individuare gli intervalli di tempo in cui un certo modello è valido o più appropriato. Il modello ha consentito il riconoscimento in automatico del meccanismo di fouling in quel momento dominante così come gli istanti in cui iniziavano a prevalere altri meccanismi o quando i parametri del modello cambiavano quantitativamente. Pertanto, con l'aiuto del modello proposto, possono essere adottate le azioni di controllo più adatte ad aumentare la permeabilità.

Se l'AMR viene applicata senza interruzioni dall'inizio della filtrazione, essa può anche consentire di superare l'incapacità di distinguere tra

fouling ed intasamento. Tuttavia, poiché nel modo in cui è in genere misurata, essa fornisce solo un valore integrale sull'intero modulo, l'AMR non è ancora applicabile agli MBR a scala reale. Field (2008) ha sottolineato che, utilizzando le equazioni del modello nella loro forma integrale (Herminia, 1982), la sensibilità del metodo aumenta perché la distinzione di una forma di fouling sulla base dei dati di  $J(t)$  può essere problematica. Sebbene l'uso dei dati di  $dJ/dt$  dovrebbe, in linea di principio, essere molto importante, il loro rumore tipico è un problema non trascurabile.

#### *Monitoraggio del fouling con indicatori chimici*

Poiché la presenza degli SMP è, almeno in determinate circostanze, correlata al fouling, Mehrez et al. (2007) hanno sviluppato la tecnica di analisi ad iniezione sequenziale (SIA), derivante dall'automazione dei test di Lowry e Dubois ed utilizzabile come sensore in linea per monitorare la concentrazione di SMP in un impianto MBR.

Il test di Lowry è preferito al metodo di Bradford perché esso provoca precipitazioni nelle tubazioni (Mehrez et al., 2007). Il metodo automatizzato di Lowry mostra una sensibilità leggermente inferiore a quello manuale, pur fornendo risultati in accordo con la concentrazione di proteine misurata manualmente. Il campionamento periodico di un impianto pilota MBR ha mostrato concentrazioni degli SMP e delle proteine con notevoli fluttuazioni nel tempo (Ernst et al., 2007). Anche se le concentrazioni di SMP non presentano correlazioni con la velocità di fouling, è comunque dimostrato che l'analisi ad iniezione sequenziale è un valido strumento per le analisi di laboratorio, perché l'automazione garantisce la riproducibilità dei risultati ed un maggiore rendimento rispetto al metodo manuale.

### **3.5.2 Esaltatori di flusso**

Da quando Yoon et al. (2005) hanno osservato il miglioramento della filtrabilità in seguito all'aggiunta di un polimero cationico alla miscela liquida di un impianto MBR, è notevolmente aumentato l'interesse verso alcuni composti in grado di prolungare le performance delle membrane. Per valutare l'effetto di una vasta gamma di composti chimici, è stato pertanto compiuto uno studio che include sperimentazioni pilota a lungo termine e indagini degli effetti sulla biomassa (Koseoglu et al., 2008; Iversen et al., 2009a; Iversen et al., 2009b).

Gli additivi possono essere organici o inorganici, in forma solubile o come particolato, e possono agire secondo meccanismi diversi tra cui l'adsorbimento degli SMP, la coagulazione, la creazione di reticoli tra fiocchi e/o tra SMP, o una combinazione di essi.

Utilizzando un polimero cationico, Lee et al. (2007) hanno osservato che i foulants solubili erano intrappolati nei fiocchi di fango durante il processo di flocculazione. Analizzando la porosità e il volume del biofilm formatosi sulla superficie della membrana, essi hanno dimostrato che l'aggiunta del polimero cationico ha prodotto un biofilm più poroso e, conseguentemente, una migliore filtrazione.

Diversi studi hanno valutato gli effetti del carbone attivo in polvere (PAC), del polialluminio cloruro (PACl) e dei sali di ferro sulle prestazioni degli impianti MBR. Tali adsorbenti e coagulanti sono noti per la loro capacità di migliorare la filtrazione nella produzione di acqua potabile e sono quindi probabilmente efficaci nella riduzione del fouling degli MBR.

Zhang et al. (2004) hanno studiato gli effetti del prerivestimento della membrana con idrossido ferrico e della flocculazione dei fanghi con cloruro ferrico ed hanno verificato il grande potenziale di riduzione del fouling, osservando tuttavia, con un aumento del dosaggio, una forte diminuzione del pH ed una riduzione delle attività microbiche.

Risultati simili sono stati presentati da Song et al. (2008), che hanno studiato l'effetto coagulante dell'allume e del cloruro di ferro. Sebbene entrambi gli additivi siano stati in grado di migliorare la rimozione del fosforo e la resistenza alla filtrazione, gli autori hanno escluso il cloruro ferrico da ulteriori test poiché responsabile di una forte riduzione del pH. L'aggiunta di carbone attivo può avere diversi effetti positivi sulle prestazioni dei reattori MBR: la rimozione degli inquinanti può essere migliorata o resa più stabile, l'attività microbica può essere accelerata ed il fouling risulta inferiore (Guo et al., 2006; Munz et al., 2007; Sagbo et al., 2008).

Da quanto esposto, gli additivi possono anche avere un effetto sul trasferimento di massa e sull'ambiente biochimico. Considerati i costi, va però determinato il dosaggio ottimale. Nello screening di test in cui sono state valutate varie sostanze sulla base di criteri diversi, Koseoglu et al. (2008) hanno dimostrato che la quantità di SMP nel surnatante dei fanghi si è ridotta in modo significativo quando il fango è stato trattato con alcuni polimeri o sali. Ai loro dosaggi ottimali, si sono raggiunte rispettivamente rimozioni degli SMP del 33, 45, 51, 36, 38, 54 e 56 %

utilizzando rispettivamente l'MPL30, l'MPE50 (polimeri cationici prodotti dalla Nalco Chemical Company, USA), il KD452 (polimero cationico prodotto da Adipap, Francia), FeCl<sub>3</sub>, PACl, il chitosano e l'amido (Koseoglu et al., 2008). Tra i sette additivi esaminati, il KD452 presenta le migliori performance in termini di rimozione degli SMP e di dosaggio necessario. Anche il flusso critico ha subito un incremento del 46 % con l'MPE50 e del 38 % con il KD452. Gli effetti collaterali legati al loro eccesso o scarso dosaggio sono stati osservati per FeCl<sub>3</sub> e il chitosano: usandone troppo o troppo poco si è rilevata una diminuzione del cosiddetto flusso critico rispetto al valore corrispondente al dosaggio ottimale. La riduzione delle performance di filtrazione causata dal sovradosaggio è stata attribuita alla deflocculazione, accompagnata da una riduzione delle rimozioni degli SMP (Koseoglu et al., 2008).

I tre additivi che hanno mostrato i risultati più promettenti (KD452, MPE50 e amido) sono stati poi testati su impianti pilota. Sono stati utilizzati in parallelo due MBR identici (volume di 1,6 m<sup>3</sup>) dotati di moduli a membrane piane con superficie filtrante di 22 m<sup>2</sup> (PVDF 0,2 µm, A3 Water Solutions, Germania) e alimentati con reflui civili. Solo un impianto ha visto l'impiego degli additivi, somministrati per 3 mesi. Tra due somministrazioni successive, è stato necessario un periodo di 3 SRT per la rimozione dell'additivo residuo.

La pulizia chimica delle membrane è stata effettuata in entrambi gli impianti prima del successivo ciclo di dosaggio (Iversen et al., 2009b). I polimeri cationici (KD452 e MPE50) hanno ridotto il tasso di fouling ed il KD452 ha ritardato significativamente il "TMP jump".

Diversi studi hanno già convalidato l'efficacia dell'MPE50 anche a scala reale (Yoon et al., 2006; Thiemig et al., 2008; Wozniak, 2009). Iversen et al. (2009b) hanno osservato un effetto più evidente soprattutto quando, verso la fine del ciclo di dosaggio, è stato aumentato il flusso. Il recupero della permeabilità raggiunto con la pulizia chimica è stato molto più alto per l'impianto in cui era utilizzato l'MPE50 (72 % della permeabilità originale rispetto al 18 % per l'impianto di riferimento), anche applicando la stessa procedura di pulizia. Anche se residui di polimeri sono stati rilevati nel surnatante durante le prove di jar test a breve termine, negli impianti pilota non è stato trovato alcun residuo di additivo per lo stesso dosaggio (Iversen et al., 2009b).

Sebbene gli effetti positivi dell'amido non possano essere confermati nei test a scala pilota, la cromatografia a permeazione di gel ha rilevato composti a più alto peso molecolare nell'impianto di riferimento rispetto

a quello trattato con amido. Le concentrazioni di polisaccaridi e di proteine nel surnatante non sono state influenzate dall'aggiunta di additivi, a differenza di quanto previsto dalle prove di jar test a breve termine, forse a causa della diversa miscelazione. Con riferimento agli effetti degli additivi sulla biologia, l'eliminazione dell'azoto totale, circa pari all'86%, non è stata influenzata dall'aggiunta di una qualsiasi delle tre sostanze. In questo caso, i risultati a scala di laboratorio (Iversen et al., 2009c) sono stati confermati dall'esercizio a lungo termine di un impianto a scala reale.

### 3.5.3 Nanomateriali

Con l'avvento delle nanotecnologie, hanno avuto luogo le prime indagini sugli effetti dei nanomateriali sul biofilm e sul fouling. Si è rilevato che il fullerene C60, come rivestimento delle membrane in ceramica o in forma di aggregati colloidali in sospensione, inibisce l'attività respiratoria e l'attaccamento degli *Escherichia coli* (Chae et al., 2009).

Il C60 diminuisce il potenziale zeta ed aumenta l'idrofobicità, anche se la formazione del biofilm è stata ridotta oltre il valore atteso per il solo aumento dell'idrofobicità.

Gli autori sostengono che, in contrasto con quanto accade in presenza di una coltura pura, nella miscela liquida le EPS possono ostacolare il contatto tra batteri e C60, per cui è necessario ripetere i test con altre tipologie di microrganismi. Recentemente studiate per i loro effetti antimicrobici e antifouling, le nanoparticelle d'argento interagiscono con l'acido fulvico nella mutazione del biofilm di *Pseudomonas putida* (Fabrega et al., 2009). L'ossido di magnesio o titanio e nanoparticelle a base di rame rappresentano altre valide opzioni (Chae et al., 2009).

### 3.5.4 Ottimizzazione dell'idrodinamica

Appare ancora lontana la definizione di criteri di ottimizzazione per tutti i parametri geometrici ed operativi che influenzano l'idrodinamica degli impianti MBR (dimensioni del reattore, altezza idrica, spaziatura tra le membrane, altezza del modulo, dimensioni ed ubicazione degli aeratori, dimensioni delle bolle, tasso di aerazione) da cui potrebbero derivare regole di progettazione. A causa della complessità del sistema, pur essendo state finora effettuate numerose ipotesi semplificative nel corso

delle indagini sperimentali e numeriche, sono state recentemente proposte in tal senso alcune misure costruttive e strategie operative.

*Progettazione del reattore/modulo e ottimizzazione del crossflow multifase*

Nel tentativo di ottimizzare la progettazione del sistema di diffusione dell'aria alla base dei moduli, Fane et al. (2005) e Yeo et al. (2006) stimando le sollecitazioni tangenziali mediante Particle Image Velocimetry, ritengono che sia da privilegiare l'aerazione a bolle fini.

Al contrario, Phattaranawik et al. (2007) hanno osservato una riduzione del 20% della richiesta di aria aumentando le dimensioni delle bolle.

Negli MBR sommersi, la cattiva distribuzione delle bolle desta grande preoccupazione. Lee et al. (2009) hanno suggerito il posizionamento dei diffusori nelle vicinanze del punto di aspirazione perché lì la TMP è più alta e quindi la porosità del cake è inferiore.

A causa della cattiva distribuzione dell'aria per i moduli di membrane piane, Ndinisa et al. (2006) hanno introdotto deflettori capaci di aumentare la superficie interessata dall'aria, inducendo però una diminuzione della velocità di circolazione a causa della resistenza supplementare dovuta ai deflettori.

In un'indagine relativa al trattamento di reflui tessili con reattore a membrana, Hai et al. (2008) hanno raggiunto una buona prevenzione del fouling utilizzando moduli costruiti avvolgendo intorno ad essi un distanziale rigido tale da evitare l'eccessiva intrusione dei fanghi e consentire una più efficace pulizia. Ulteriori riduzioni del consumo di aria e di prodotti chimici si sono registrate quando il modulo è stato posto all'interno di una gabbia di prefiltrazione a grande porosità (50-200  $\mu\text{m}$ ). Ivanovic e Leiknes (2008) hanno seguito un approccio simile, realizzando un comparto di sedimentazione della biomassa prima della filtrazione, al fine di ridurre la concentrazione di SSML direttamente a contatto con la membrana.

Al fine di incrementare l'abrasione del cake, alcuni studiosi hanno introdotto nella miscela liquida supporti del biofilm o particelle abrasive circolanti. Aggiungendo spugne in poliestere-uretano in quantità pari al 10% del volume del reattore, Ngo et al. (2008) hanno ottenuto un miglioramento della permeabilità e della qualità dell'effluente. Una minore quantità di biomassa sospesa ha, inoltre, incrementato la filtrabilità (Leiknes et al., 2006; Lee et al., 2006). Anche quando i supporti non sono venuti a diretto contatto con la membrana, il fouling è risultato comunque inferiore (Sombatsompop et al., 2006), nonostante la

biomassa adesa abbia un potenziale di fouling molto superiore a quello dei fanghi attivi (Lee et al., 2001).

L'aumento della permeabilità può essere ottenuto negli MBR aerobici anche mediante granulazione dei fanghi, perché a causa della bassa compressibilità dei granuli, la permeabilità del cake è maggiore (Li et al., 2005; Tay et al., 2007). Tuttavia, il fouling irreversibile appare più severo rispetto agli MBR convenzionale a causa dei colloidali e soluti generati (Zhou et al., 2007).

Molta attenzione è stata inoltre riposta nel miglioramento delle condizioni nelle immediate vicinanze del modulo. Il brusco cambiamento di direzione del flusso dalla regione discendente a quell'ascendente causa significative perdite di energia per attrito: è stato così progettato un bordo liscio del tubo per ottenere basse perdite di curvatura e di conseguenza maggiori velocità di circolazione (Prieske et al., 2010). Altro miglioramento è stato ottenuto disponendo gli aeratori sul fondo del reattore piuttosto che all'ingresso del tubo dove comportano soltanto la riduzione della sezione e il rallentamento del flusso.

Il flusso ottimale, capace di ridurre al minimo il costo globale, è maggiore del flusso ottimizzato per l'input minimo di energia (Fane et al., 2005). Verrecht et al. (2008) hanno presentato un modello semplice, basato su una combinazione di dati empirici per quanto riguarda lo scuotimento delle membrane e modellazioni biocinetiche per ridurre al minimo il fabbisogno energetico derivante dall'aerazione, assumendo una relazione lineare tra la permeabilità della membrana e l'aerazione della stessa fino ad un valore soglia. Il modello è stato validato prendendo a riferimento due impianti a scala reale.

È dimostrato che si possono ottenere riduzioni significative dei consumi energetici per l'aerazione operando a basso flusso di permeato e diminuendo di conseguenza il fabbisogno di aria della membrana. La velocità superficiale dell'aria all'interno del modulo è un parametro fondamentale con riferimento agli sforzi di taglio alla parete ed alla velocità di circolazione del liquido e quindi alla tensione di taglio globale esercitata. Per lo scuotimento delle membrane è attualmente utilizzato il solo movimento verso l'alto dell'aria; il prossimo passo per l'ottimizzazione energetica sarà quello di sfruttare anche il flusso discendente (Drensla et al., 2010).

#### *Start-up della filtrazione*

La filtrazione ciclica, con interruzioni dovute al controlavaggio o al rilassamento, è una strategia consolidata per la mitigazione del fouling. Quando la filtrazione è riavviata, si forma un nuovo strato di deposito la cui struttura dipende dalle condizioni idrodinamiche in prossimità della membrana. Al fine di proteggere la membrana dalle particelle fini, dai colloidi o polimeri che si tradurrebbero in un'elevata resistenza idraulica, Wu et al. (2008) hanno proposto una nuova modalità di filtrazione con elevati flussi istantanei ( $60 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) per brevi periodi (1-2 minuti) seguiti da un flusso inferiore. Tale procedura limita il fouling irreversibile perché si forma un grosso strato reversibile che protegge la membrana. I benefici di tale operazione sono stati confermati anche dall'osservazione di minori quantità di SMP e SSML sulla membrana.

Susanto et al. (2008) hanno analizzato la quantità di polimeri che si diffondono verso la membrana o sono adsorbiti ad essa senza un flusso imposto, e sono giunti a una conclusione simile, riferendo che flussi troppo bassi favoriscono la formazione di strati resistenti di fouling costituiti dai composti più piccoli.

#### **3.5.5 L'inibizione del quorum sensing**

Il quorum sensing è un mezzo di comunicazione batterica attraverso molecole segnale come l'N-acil omo-serina lattone (AHL) danno inizio alla formazione del biofilm (Lee et al. 2009).

Yeon et al. (2009a) hanno evidenziato l'attività di quorum sensing negli MBR e l'hanno correlata al fouling delle membrane. L'attività dell'AHL, ridotta nelle prime fasi della filtrazione, si è intensificata intorno al punto in cui la TMP ha mostrato andamento crescente di tipo esponenziale e si è interamente sviluppata quando il fouling è divenuto severo. Per questi motivi, gli studiosi hanno proposto l'aggiunta di acilasi, capace di inattivare l'AHL attraverso la scissione dei legami ammidici, come strategia di controllo del fouling.

Dopo aver dimostrato la fattibilità del metodo impiegando enzimi liberi in un MBR da laboratorio attrezzato con moduli Zenon, Yeon et al. (2009a) hanno superato i limiti tecnologici dell'utilizzo di enzimi liberi mediante l'applicazione degli enzimi su supporti magnetici. Tali enzimi possono essere facilmente trattiene dalla membrana e recuperati mediante un magnete, e mostrano un'elevata stabilità, capace di un significativo ritardo nella formazione del fouling (Drews, 2010).

## 4 MATERIALI E METODI

Le attività sperimentali condotte durante il dottorato sono state svolte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università degli Studi di Salerno. Ulteriori test di laboratorio sono stati effettuati presso i laboratori della Scuola di Scienze Applicate della Cranfield University (UK), nel corso del progetto Erasmus svolto tra i mesi di ottobre 2010 e gennaio 2011.

Di seguito è proposta una sintetica descrizione delle tipologie di test effettuati, delle strumentazioni adottate, dei reattivi impiegati e delle procedure di esecuzione delle prove sperimentali.

### 4.1 CHEMICALS

Sebbene la filtrazione a flusso costante delle proteine, quali principali componenti delle EPS, sia ampiamente analizzata in letteratura scientifica (Ye et al., 2005 b), è alquanto esiguo il numero di esperienze relative alla filtrazione dei polisaccaridi. Il ruolo dei polisaccaridi nel fouling delle membrane è rilevante non soltanto in riferimento all'incidenza percentuale di tali composti nell'ambito delle EPS, ma anche al maggiore peso molecolare ed alla sua più ampia distribuzione rispetto a quella delle sospensioni a base di proteine (Ye et al., 2005b). I polisaccaridi ad elevato peso molecolare presentano buone capacità gelificanti e d'ispessimento che incidono fortemente sulla formazione d'idrogel viscoso sulla superficie delle membrane (Frank e Belfort, 2003; Harscoat et al., 1999).

Nel tentativo di approfondire le conoscenze riguardanti il comportamento dei polisaccaridi nel fouling, limitando l'influenza dei solidi sospesi e dei fiocchi biologici, il presente lavoro vede l'esecuzione di test di filtrazione su sospensioni sintetiche di 5 carboidrati comunemente rilevati nella miscela liquida di MBR a scala reale:

- gomma di xantano (CAS-N° 11138-66-2);
- $\beta$ -1,3-glucano (CAS-N° 9051-97-2);
- alginato di sodio (CAS-N° 9005-38-3);

- alginato di calcio (CAS-N° 9005-35-0);
- destrano solfato sale sodico (CAS-N° 9011-18-1).

La gomma di xantano è un polisaccaride extracellulare ad elevato peso molecolare (circa 3 MD) ottenuto dalla fermentazione di un carboidrato (glucosio o saccarosio) da parte di ceppi di batteri del gruppo *Xanthomonas* (Rosalam e England, 2006). La gomma di xantano è un polielettrolita anionico con catena principale composta da (1-4)  $\beta$ -D-glucano cellulosa. La struttura del polimero è sostituita in C-3 sugli alternati residui di glucosio da una catena laterale di trisaccaride, costituita da  $\beta$ -D-mannopiranosil-(1-4)-(D- $\alpha$ -lucropiranosil)-(1-2)- $\beta$ -D-mannopiranoside-6-acetato (Nataraj et al., 2008). Un residuo di acido piruvico è collegato alle posizioni 4 e 6 tra il 31% ed il 56% dei residui terminali di D-mannosio (Robert et al., 1982). Si presenta come polvere color crema, solubile in acqua ed insolubile in etanolo. La capacità di dar luogo a soluzioni neutre di elevata viscosità per basse sollecitazioni tangenziali, fortemente pseudoplastiche, rendono tale polisaccaride un foulant particolarmente severo (Kang e Pettitt, 1993; Yoshida e Tanner, 1993). L'ultrafiltrazione delle soluzioni di xantano è pertanto possibile solo ad elevate velocità di pompaggio (Lo et al., 1996). Il  $\beta$ -1,3-glucano è composto da catene di polisaccaridi a base di D-glucosio, collegati tra loro da legami  $\beta$ -glicosidici. Una delle fonti più comuni è la parete cellulare del lievito di birra (*Saccharomyces cerevisiae*); può essere estratto dalla crusca di alcuni cereali (avena e orzo), e, in misura molto minore dalla segale e dal frumento. Il  $\beta$ -1,3-D-glucano prodotto dal lievito è spesso insolubile. Tra le altre fonti vi sono alcuni tipi di alghe (Teas, 1983), e varie specie di funghi (Reishi, Shiitake, e Maitake) (Wasser e Weis, 1999).

Gli alginati, copolimeri lineari costituiti da catene di omopolimeri ed eteropolimeri di 1-4  $\beta$ -D-acido mannuronico e  $\alpha$ -L-acido guluronico, sono tra i principali polisaccaridi microbici (Nagaoka et al., 1996).

Sono prodotti da alghe brune (*Laminaria digitata*, *Laminaria Iperborea*, *Macrocystis pyrifera*) (Mayer et al., 1999; Van der Brink et al., 2009) e dai batteri *Azotobacter vinelandii* (Flemming e Wingender, 2001) e *Pseudomonas aeruginosa* (Ye et al., 2005b) la cui presenza è facilmente rilevabile nei reflui (Van de Ven et al., 2008). L'alginato di sodio è ampiamente utilizzato nell'industria farmaceutica ed alimentare per la produzione di idrogel e come composto indicatore nello studio della filtrazione a membrane (Ye et al., 2005b). Le macromolecole di alginato, con

diametro di circa 0,01-0,1  $\mu\text{m}$ , esercitano notevole influenza sulla filtrazione (Sethi et al., 2001). Studi recenti provano che il pH e l'ambiente ionico, in cui le macromolecole di alginato sono disciolte, influenzano significativamente le loro proprietà. A pH neutro, l'elevata carica negativa dell'alginato di sodio dovuta ai gruppi funzionali carbossilici deprotonati induce forze elettrostatiche repulsive inter- ed intramolecolari; il mutamento della forza ionica della soluzione ha un effetto significativo sull'estensione della catena polimerica (Draget et al., 2005). È infine documentato l'effetto degli ioni monovalenti e bivalenti sulla crescita strutturale e sulle proprietà viscoelastiche degli strati di alginato (Draget et al., 2005; De Kerchove ed Elimelech, 2006). In presenza di cationi bivalenti, quali  $\text{Ca}^{2+}$ , gli alginati formano complessi di struttura unica composta da un network gelatinoso altamente compattato. Tale fenomeno è spiegato dal modello "egg-box", secondo cui gli ioni calcio si legano preferenzialmente ai gruppi carbossilici dell'alginato formando ponti tra molecole di alginato adiacenti (Katsoufidou et al., 2007).

Il destrano è un polisaccaride idrofilo con una buona solubilità in acqua, bassa tossicità e relativa inattività. Notevole è l'impiego in campo industriale, ad esempio nella produzione di zucchero di canna (Steels et al., 2001; Singleton, 2002) e nelle applicazioni mediche (Barker e Vlachogiannis, 1984). È inoltre utilizzato per la caratterizzazione della reiezione delle membrane di ultrafiltrazione, anche in termini di cut-off (De Balmann e Nobrega, 1989). Gli studi sino ad oggi condotti sul fouling dovuto al destrano evidenziano qualche incertezza circa le interazioni tra il polisaccaride e la membrana. Nobrega et al. (1989) hanno osservato come il destrano non provochi il fouling delle membrane. Risultati differenti sono descritti da Gekas et al. (1992): è stata rilevata una riduzione del flusso di permeato nell'ultrafiltrazione del destrano sia per le membrane in polisulfone, sia per quelle in triacetato di cellulosa con cut-off nominale di  $20 \text{ kg mol}^{-1}$ . Nelle stesse condizioni, il destrano comporta la formazione di un deposito sulla superficie della membrana (Mochizuki e Sidney, 1992). Mulherkar e van Reis (2004) hanno dimostrato l'esistenza d'interazioni significative tra una membrana in cellulosa rigenerata a carica neutra e il destrano fluorescente caricato positivamente, e tra la stessa membrana caricata positivamente e il destrano fluorescente a carica neutra, con riduzione della permeabilità e conseguente variazione della reiezione della membrana. Gli stessi autori non hanno, tuttavia, individuato chiaramente le cause di tali interazioni

(la struttura macromolecolare del destrano, l'idrofobicità della molecola coniugata fluorescente o la carica associata alla fluorescenza) (Susanto e Ulbricht, 2005; Susanto et al., 2007).

Tali composti, utilizzati nelle prove di flux-stepping e di filtrazione, sono stati forniti da Sigma Aldrich (Poole, UK).

Le sospensioni sono state preparate utilizzando acqua deionizzata (18,2 MΩ) prodotta con sistema MilliQ (Millipore, USA). La forza ionica è stata modificata con l'aggiunta di NaCl (20 mM, Fisher Scientific CAS-N° 7647-14-5), utilizzando l'NaHCO<sub>3</sub> (1 mM, Fisher Scientific CAS-N° 97328-76-2) come buffer (Katsoufidou et al., 2007).

## 4.2 DETERMINAZIONE DEL FLUSSO CRITICO

Al fine di valutare la stabilità del fouling prodotto da ciascun polisaccaride e determinarne il flusso critico, sono stati effettuati test di flux-stepping incrementando progressivamente, nel corso della filtrazione, il flusso di permeato di 5-10 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> ad intervalli regolari di 10 min. Le prove sono state eseguite in modalità crossflow e dead-end utilizzando i set-up sperimentali di seguito descritti (Paragrafi 0 e 0) e le sospensioni dei polisaccaridi con concentrazione iniziale di 20 mg l<sup>-1</sup>.

Nel corso dei test, per ciascun incremento del flusso di permeato, sono stati riportati 2 valori di TMP: la TMP iniziale (TMP<sub>i</sub>) conseguente all'incremento del flusso, e la TMP finale (TMP<sub>f</sub>) registrata al termine di ciascun intervallo.

**Tabella 4.1 Grandezze utilizzate nella stima del flusso critico secondo il metodo del flux-stepping.**

Grandezza	Formulazione
Incremento di TMP	$\Delta P_0 = TMP_i^n - TMP_f^{n-1}$
Velocità d'incremento della TMP	$\frac{dP}{dt} = \frac{TMP_f^n - TMP_i^n}{t_f^n - t_i^n}$
Permeabilità K	$k = \frac{J}{P_{ave}} = \frac{2J}{TMP_f^n + TMP_i^n}$

Nella pratica, la TMP<sub>i</sub> è stata assunta pari al valore di pressione misurato quando erano trascorsi 30 s dall'incremento del flusso di permeato. Al

fine di valutare il valore del flusso critico, dalle misure di pressione sono state ricavate tre differenti grandezze (Tabella 4.1) (Le Clech et al., 2003). Il flusso critico è stato assunto, per ciascun polisaccaride, pari al più piccolo valore del flusso di permeato per cui si registra una variazione significativa nell'andamento di una delle grandezze precedentemente descritte.

Con particolare riferimento alla permeabilità  $K$ ,  $J_c$  è stato assunto coincidente con il flusso massimo per cui  $K > 0,9 K_0$ , essendo  $K_0$  la permeabilità relativa al primo incremento del flusso di permeato.

Tutti gli esperimenti sono stati ripetuti tre volte per verificare la riproducibilità delle informazioni registrate.

### 4.3 PROVE DI FILTRAZIONE

Prove di filtrazione in modalità crossflow e dead-end sono state effettuate allo scopo di valutare i meccanismi di fouling dominanti nella filtrazione delle sospensioni dei polisaccaridi precedentemente descritti, ed analizzare l'influenza esercitata della concentrazione iniziale del composto nell'alimentato e dalla distribuzione dimensionale delle sue particelle sull'incremento temporale della TMP.

Sono state, a tal proposito, impiegate sospensioni sintetiche di polisaccaridi con concentrazione iniziale equivalente a  $20 \text{ mg l}^{-1}$  di D-glucosio, tipica delle EPS presenti nella miscela liquida di MBR a scala reale (Judd, 2011), valutata secondo il metodo spettrofotometrico di Dubois et al. (1956), così come modificato da Chaplin (1986). Tale metodo prevede l'utilizzo, quali reattivi, di acido solforico puro (96 %, CAS-N° 7664-93-9) e di una soluzione di fenolo (5 % in peso, CAS-N° 108-95-2). In una provetta colorimetrica è stato dapprima versato il campione (400  $\mu\text{l}$ ) della soluzione di polisaccaride di cui si voleva valutare la concentrazione, a cui sono stati poi aggiunti 400  $\mu\text{l}$  della soluzione di fenolo e 2 ml di acido solforico, rivolgendone il flusso contro la superficie del liquido per garantire una buona miscelazione. Dopo circa 30 minuti, le soluzioni ottenute, di colore giallo-arancio, sono state analizzate spettrofotometricamente per valutarne l'assorbanza a 480 nm. I bianchi sono stati preparati utilizzando acqua distillata in luogo della soluzione di polisaccaride.

La concentrazione è stata infine determinata mediante curva di calibrazione costruita per il carboidrato d'interesse (Figura 4.1).

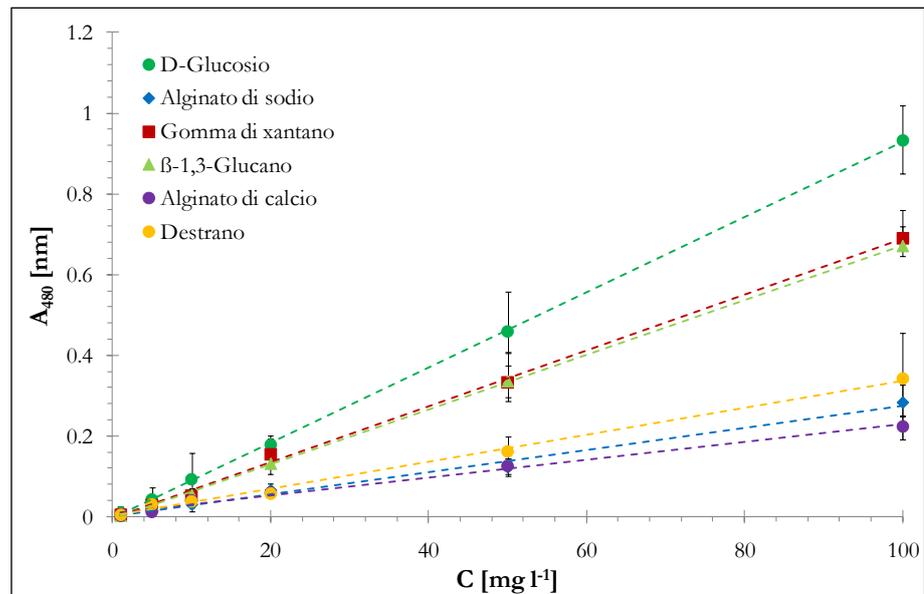


Figura 4.1 Curve di calibrazione dei polisaccaridi utilizzati nei test di laboratorio.

Ciò detto, risultano le concentrazioni iniziali riportate in Tabella 4.2. Per ogni composto, la sospensione in alimento è stata sottoposta, dopo la preparazione, ad agitazione per almeno 1 h. Ciascun test ha avuto durata di 180 min, durante i quali il flusso di permeato è stato mantenuto costante, pari a  $20 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , e la TMP è stata monitorata in continuo. Prima dell'inizio della prova, la membrana è stata lavata con acqua deionizzata al fine di rimuovere i prodotti chimici utilizzati in fase di produzione. La linea del permeato è stata inoltre riempita con acqua deionizzata per consentire la corretta stima del flusso di permeato sin dall'inizio della filtrazione. Campioni di alimentato e di permeato (20 ml) sono stati prelevati prima dell'inizio e, poi, ogni dieci minuti fino al termine della prova: per ciascuno è stata stimata due volte la concentrazione di polisaccaride secondo il metodo di Dubois et al. (1956), misurando l'assorbanza a 480 nm con uno spettrofotometro UV/VIS e calcolandone il valore medio.

**Tabella 4.2 Rette di calibrazione e concentrazioni iniziali dei polisaccaridi utilizzate nei test di filtrazione.**

Polisaccaride	Retta di calibrazione	Concentrazione equivalente (20 mg l <sup>-1</sup> di D-Glucosio)
Gomma di xantano	$A_{480} = 0.0069 X - 0.0041$	26,3
$\beta$ -1,3-glucano	$A_{480} = 0.0068 X - 0.0053$	26,9
Destrano	$A_{480} = 0.0033 X + 0.0017$	53,2
Alginato di sodio	$A_{480} = 0.0028 X + 0.0007$	63,1
Alginato di calcio	$A_{480} = 0.0022 X + 0.0092$	76,4

La quantità di polisaccaride depositatasi sulla membrana è stata poi determinata come risultato del bilancio di massa applicato all'intero sistema di filtrazione, considerando la massa di polisaccaride inizialmente presente nell'alimentato e quella rilevata nei campioni prelevati ogni 10 min, oltre alla riduzione del volume di sospensione per effetto della permeazione attraverso la membrana.

Al fine di determinare variazioni nella stabilità della sospensione, per tutti i campioni sono stati inoltre stimati il potenziale zeta e la distribuzione dimensionale delle particelle (PSD).

Gli esperimenti sono stati replicati tre volte per appurare la riproducibilità dei dati rilevati.

#### 4.4 SET-UP SPERIMENTALE PER TEST DI FILTRAZIONE TANGENZIALE

Il set-up sperimentale adoperato nei test di filtrazione crossflow è schematicamente rappresentato in Figura 4.2.: attraverso tubazioni in materiale plastico (diametro 6 mm), la sospensione di polisaccaride raggiungeva la cella di filtrazione in plexiglas, in cui era alloggiata la membrana piana in PVDF, per poi fuoriuscirne ed essere nuovamente raccolta nel serbatoio di alimentazione.

L'area della sezione trasversale superiore alla membrana, libera all'attraversamento da parte del concentrato, era di  $6,65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ; la superficie filtrante effettiva era pari a  $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ . Il serbatoio di

alimentazione, da 2 l in Pyrex (Schott Duran, Germania), era dotato di agitatore con velocità di rotazione di 200 rpm.

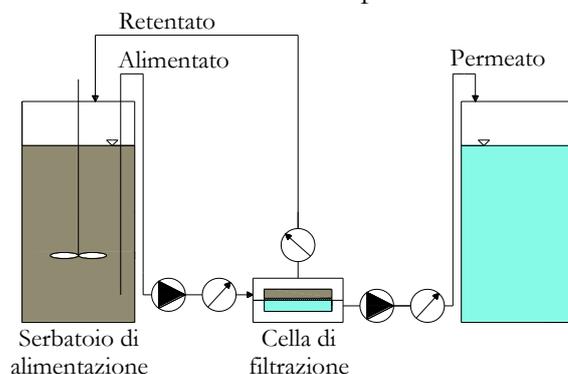


Figura 4.2 Set-up dell'impianto di filtrazione tangenziale.

L'alimentazione della cella di filtrazione e l'estrazione del permeato erano garantite da 2 pompe peristaltiche Watson Marlow 520Du. La TMP è stata valutata analizzando il segnale fornito da tre trasduttori di pressione situati all'ingresso e all'uscita della cella di filtrazione e sul canale del permeato.

Nei test sono state utilizzate membrane in PVDF con dimensione nominale dei pori di 80 nm. La velocità di crossflow è stata fissata pari a  $1,24 \text{ cm s}^{-1}$ .

Il potenziale zeta e la concentrazione di polisaccaride nei campioni di alimentato e di permeato prelevati nel corso dei test sono stati rispettivamente determinati con l'ausilio dello ZetaSizer 2000 (Malvern, Figura 4.3(a)) e di uno spettrofotometro UV/VIS (Jenway 6715, Figura 4.3(b)).



Figura 4.3 Strumentazione analitica: (a) Malvern ZetaSizer 2000; (b) Spettrofotometro Jenway 6715; (c) NanoSight LM20.

La PSD è stata inoltre stimata utilizzando un analizzatore di nanoparticelle (NanoSight LM20, Figura 4.3(c)), dotato di camera di visione con volume di 0,3 ml, in cui il campione è stato iniettato. Le particelle contenute nel campione sono state visualizzate sfruttandone la capacità di dispersione della luce quando illuminate da laser. Il tempo di analisi è stato assunto pari a 90 s (2700 immagini in sequenza a 30 fps). La luce diffusa dalle particelle è stata catturata da una telecamera scientifica digitale, rintracciando il movimento di ciascuna particella da un fotogramma all'altro. L'entità dello spostamento delle particelle è stata poi correlata al raggio idrodinamico della sfera equivalente, calcolato con l'equazione di Stokes-Einstein.

#### 4.5 SET-UP SPERIMENTALE PER TEST DI FILTRAZIONE ORTOGONALE

Il set-up sperimentale utilizzato nei test di filtrazione dead-end (Figura 4.4) era costituito da un serbatoio di alimentazione da 6 l in Pyrex (Schott Duran, Germania) provvisto di agitatore, settato ad una velocità di 200 rpm, da un reattore da 2 l in Pyrex (Schott Duran, Germania) contenente il modulo di filtrazione a membrane, da un serbatoio di raccolta del permeato e dalle relative tubazioni di collegamento in materiale plastico (diametro 6 mm).

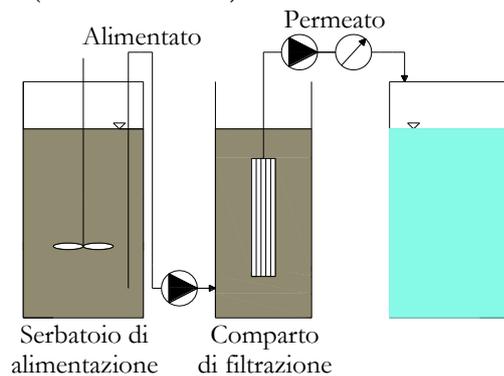


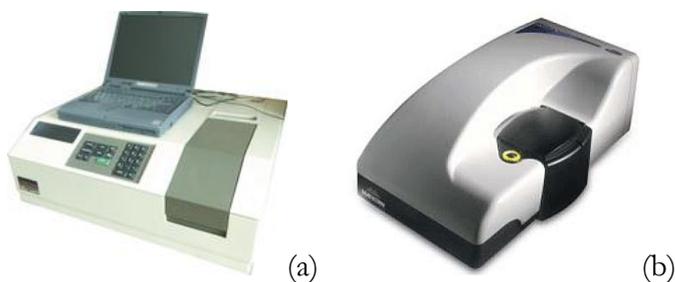
Figura 4.4 Set-up sperimentale dell'impianto di filtrazione ortogonale da laboratorio.

L'alimentazione del comparto di filtrazione e l'estrazione del permeato erano garantite da 2 pompe peristaltiche Watson Marlow 323. Nei test, la TMP è stata valutata analizzando il segnale fornito da un trasduttore di pressione (PCE-932, PCE Italia s.r.l.) situato sul canale di raccolta del permeato.

Il modulo di membrane a fibra cava per ultrafiltrazione (Zenon ZeeWeed 1) utilizzato nei test, avente una dimensione nominale dei pori di 40 nm ed una superficie filtrante effettiva di 0,047 m<sup>2</sup>, era caratterizzato da un flusso di permeato per l'acqua pulita di 63,83 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e da una resistenza della membrana pulita  $R_m$  pari a  $9,59 \cdot 10^{11}$  m<sup>-1</sup>.

Per ciascun campione di alimentato e di permeato sono stati esaminati il potenziale zeta mediante il Malvern Zetasizer (Figura 4.5 (b)) e la concentrazione di polisaccaride secondo il metodo di Dubois et al. (1956), utilizzando uno spettrofotometro UV/VIS (Perkin Elmer Lambda 12 (Figura 4.5 (a))).

La PSD è stata inoltre stimata mediante un analizzatore di nanoparticelle (Malvern Zetasizer, Figura 4.5 (b)) il cui funzionamento è basato sulla tecnica di Dynamic Light Scattering.



**Figura 4.5** Strumentazione analitica: (a) Spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 12; (b) Malvern Zetasizer.



## 5 RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel presente capitolo sarà analizzato l'andamento temporale della pressione transmembranale (TMP) nella filtrazione tangenziale ed ortogonale di sospensioni sintetiche di polisaccaridi al fine di caratterizzare i principali meccanismi di fouling riconducibili alle EPS in impianti MBR a scala di laboratorio. Le prove di flux-stepping e le classiche leggi di fouling descritte in letteratura scientifica saranno pertanto utilizzate per esaminare i meccanismi di fouling in atto. Sarà inoltre valutata l'influenza della concentrazione iniziale di polisaccaride nell'alimentato, del valore del flusso di permeato applicato e della distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione sulle performance della filtrazione.

### 5.1 PROVE DI FLUX-STEPPING IN MODALITÀ CROSSFLOW

Per valutare la differente propensione al fouling dei polisaccaridi impiegati quali model foulant, si è proceduto in primo luogo all'esecuzione di prove di flux-stepping su sospensioni sintetiche dei singoli composti con concentrazione iniziale di 20 mg l<sup>-1</sup>.

I dati di TMP rilevati nel tempo, per fissati valori del flusso di permeato, evidenziano chiaramente come l'alginato di calcio sia responsabile della maggiore resistenza alla filtrazione (Figura 5.1).

Si osserva, infatti, per tale composto un incremento significativo del fouling già per valori del flusso inferiori a 30 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. La permeabilità, inoltre, si riduce gradualmente dal valore iniziale di 0,913 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup> a 0,131 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup> per un flusso di permeato di 80 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>.

Differente tendenza esibiscono il destrano e il β-1,3-glucano: per tali composti, la permeabilità si mantiene pressoché costante all'aumentare del flusso di permeato, oscillando rispettivamente tra 1,552 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup> e 1,542 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup>, e tra 2,403 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup> e 2,349 l m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> mbar<sup>-1</sup>.

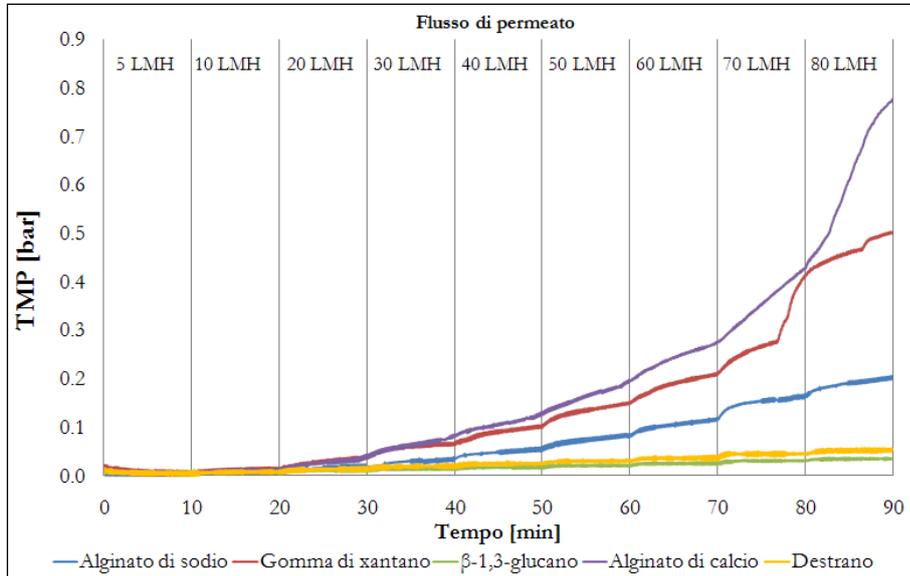


Figura 5.1 Filtrazione crossflow: risultato dei test di flux-stepping.

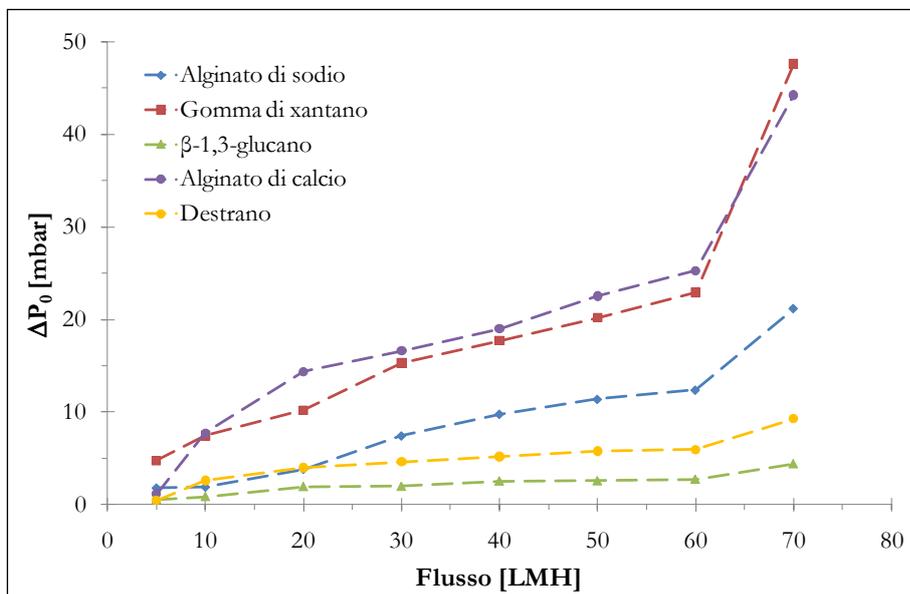


Figura 5.2 Filtrazione crossflow: incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato.

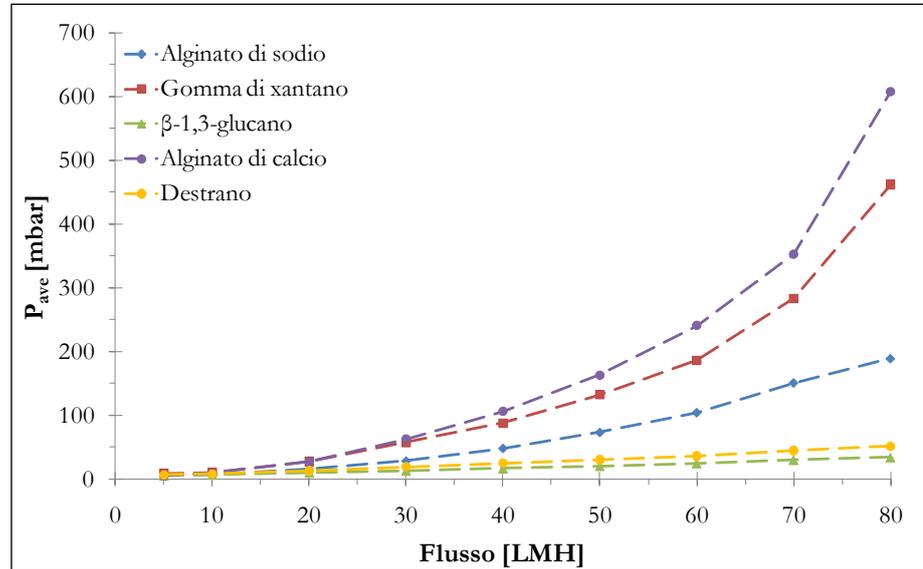


Figura 5.3 Filtrazione crossflow: andamento della TMP media all'aumentare del flusso di permeato.

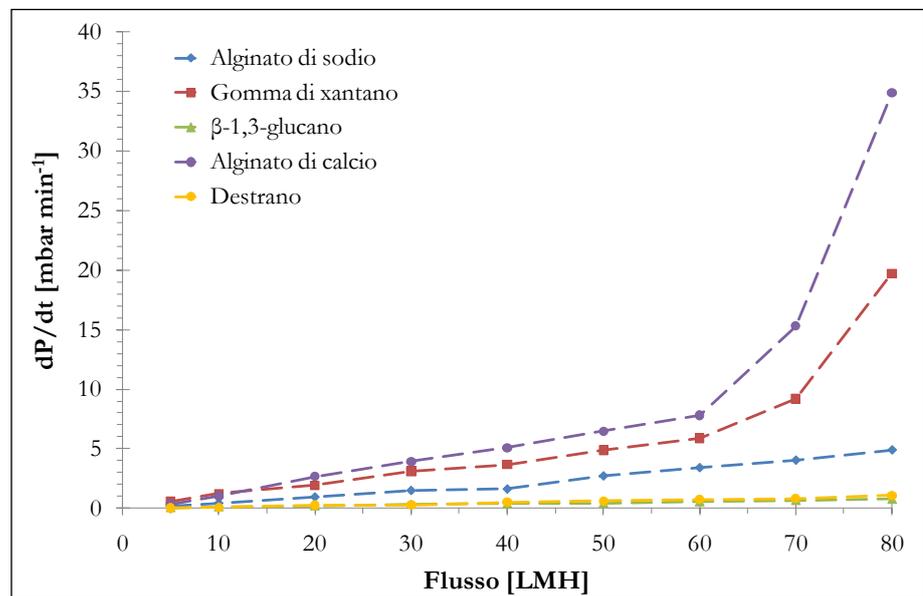


Figura 5.4 Filtrazione crossflow: andamento velocità d'incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato.

Trend intermedio presentano infine la gomma di xantano e l'alginato di sodio per i quali l'incremento temporale della TMP, comunque inferiore rispetto all'alginato di calcio, diviene sempre più rilevante all'aumentare del flusso di permeato applicato (Figura 5.2).

Il comportamento degli alginati di calcio e di sodio, già osservato da Ye et al. (2005), è principalmente correlato alla formazione d'idrogel responsabile del fouling. Il più elevato tasso di crescita della TMP (Figura 5.1) misurato per l'alginato di calcio è tuttavia imputabile al suo maggiore potenziale di gelificazione (Wang e Waite, 2008) a causa della più alta valenza.

In riferimento ai valori assunti dalle grandezze  $\Delta P_0$ ,  $P_{ave}$  e  $dP/dt$  rispetto agli incrementi praticati del flusso di permeato (Figura 5.2, Figura 5.3, Figura 5.4), i valori del flusso critico per i polisaccaridi analizzati sono quelli riportati in Tabella 5.1.

**Tabella 5.1 Stima del flusso critico (filtrazione crossflow).**

Polisaccaride	Flusso critico		
	[l m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	$\Delta P_0$	$P_{ave}$	$dP/dt$
Alginato di calcio	30	30	30
Alginato di sodio	40	40	40
$\beta$ -1,3-glucano	-	-	-
Destrano	-	-	-
Gomma di xantano	40	30	30

## 5.2 PROVE DI FLUX-STEPPING IN MODALITÀ DEAD-END

I dati di TMP rilevati nelle prove di flux-stepping condotte in modalità dead-end (Figura 5.5), pur significativamente maggiori, confermano quanto in precedenza descritto per test analoghi di filtrazione crossflow. L'incremento di TMP all'aumentare del flusso di permeato può essere spiegato esaminando le caratteristiche delle sospensioni alimentate e della membrana. Nel processo di filtrazione, numerose forze agiscono sulle molecole. Il flusso di permeato facilita il trasporto convettivo di materia verso la superficie filtrante, comportando un incremento locale della concentrazione che agevola la retrodiffusione dipendente dalla polarizzazione per concentrazione (van de Ven et al., 2008). L'equilibrio

tra il trasporto convettivo, correlato al flusso imposto, e la retrodiffusione dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione. Per gli alginati di calcio e di sodio, a causa dell'ampia distribuzione dimensionale delle particelle, il trasporto convettivo degli aggregati più grandi verso la superficie filtrante è più rilevante all'aumentare del flusso di permeato, con conseguente formazione di un deposito sempre crescente sulla membrana. Ciò si traduce in un incremento rilevante della viscosità locale e in una maggiore influenza della polarizzazione per concentrazione sulla resistenza alla filtrazione per valori elevati del flusso (van de Ven et al., 2008).

È pertanto ancora l'alginato di calcio ad esibire il maggiore potenziale di fouling, evidenziato dalla repentina riduzione della permeabilità, da  $0,154 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  sino a  $0,073 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  per un flusso di permeato di  $70 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , che rende impossibile la prosecuzione delle prove.

Valori di pressione confrontabili si registrano per l'alginato di sodio e la gomma di xantano, così come per il destrano e il  $\beta$ -1,3-glucano. Come già osservato precedentemente, per gli ultimi due polisaccaridi l'incremento di TMP appare strettamente correlato al solo incremento del flusso di permeato, con valori di permeabilità quasi costanti, oscillanti rispettivamente tra  $0,285 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  e  $0,261 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ , e tra  $0,283 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  e  $0,254 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ .

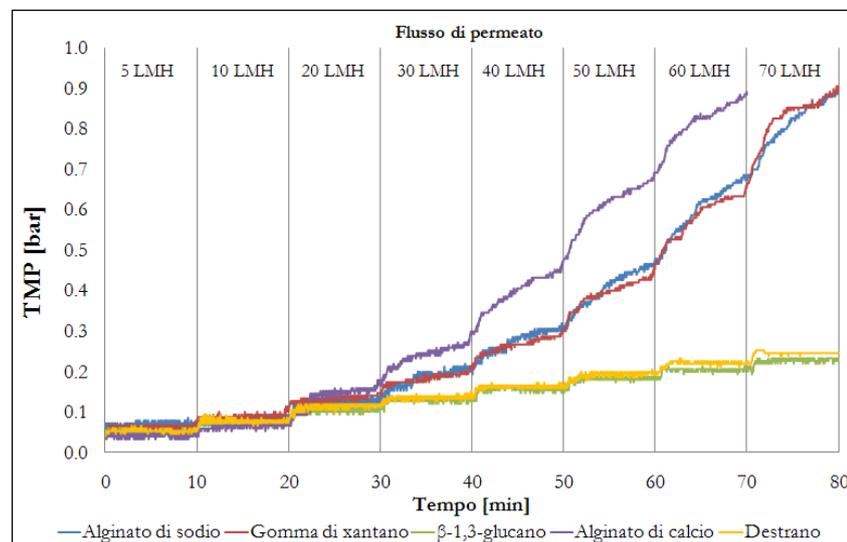


Figura 5.5 Filtrazione dead-end: risultato dei test di flux-stepping.

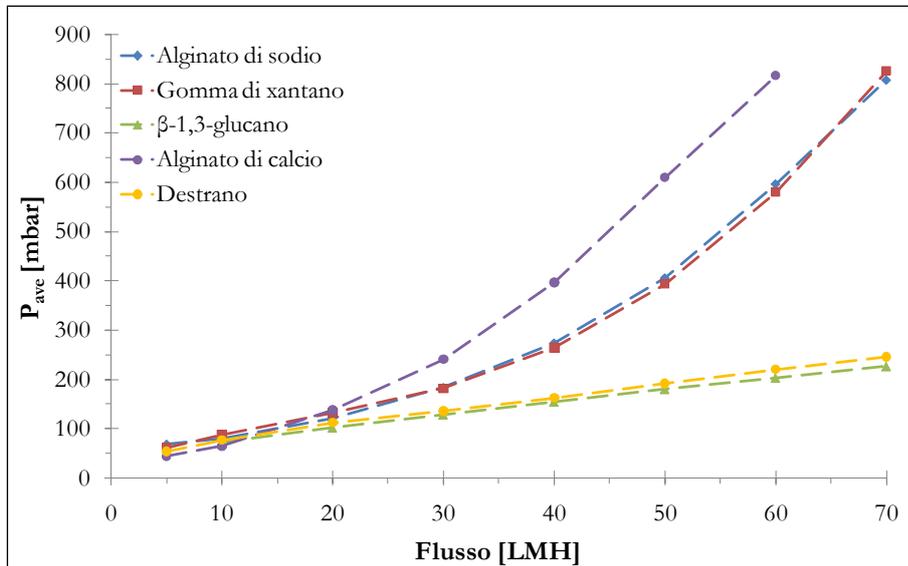


Figura 5.6 Filtrazione dead-end: andamento della TMP media all'aumentare del flusso di permeato.

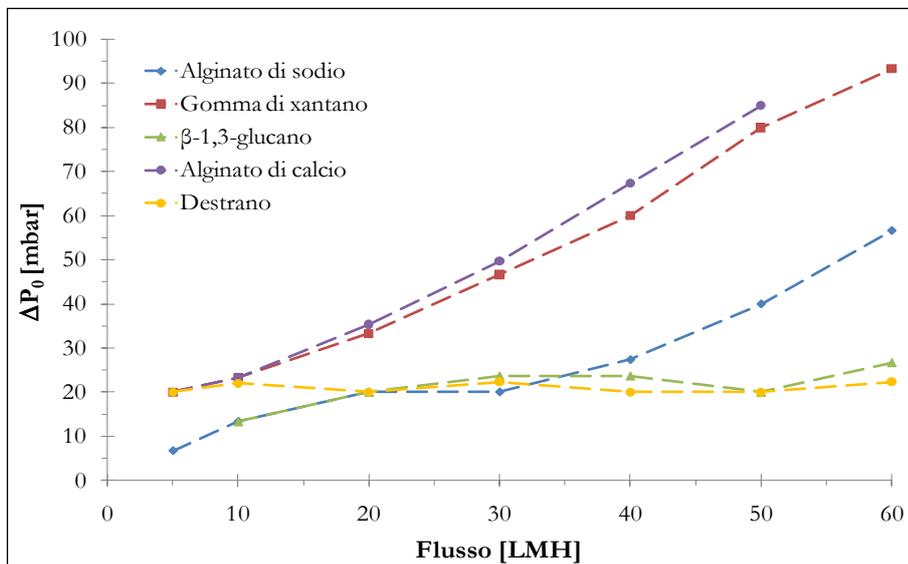


Figura 5.7 Filtrazione dead-end: incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato.

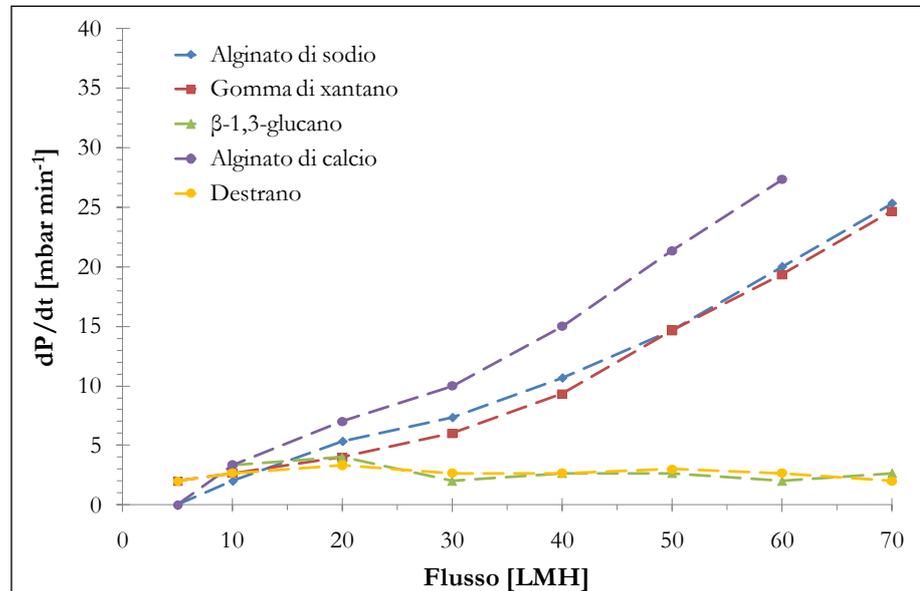


Figura 5.8 Filtrazione dead-end: andamento velocità d'incremento della pressione transmembranale all'aumentare del flusso di permeato.

In riferimento ai valori assunti dalle grandezze  $P_{ave}$ ,  $\Delta P_0$  e  $dP/dt$  rispetto agli incrementi praticati del flusso di permeato (Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8), i valori del flusso critico, inferiori a quelli descritti nel paragrafo precedente, sono quelli riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Stima del flusso critico (filtrazione dead-end).

Polisaccaride	Flusso critico [l m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	$\Delta P_0$	$P_{ave}$	$dP/dt$
Alginato di calcio	20	20	20
Alginato di sodio	30	30	30
β-1,3-glucano	-	-	-
Destrano	-	-	-
Gomma di xantano	30	30	30

### 5.3 PROVE DI FILTRAZIONE TANGENZIALE

L'andamento temporale della TMP nella filtrazione crossflow delle sospensioni sintetiche contenenti i polisaccaridi a diversa concentrazione iniziale è illustrato in Figura 5.9.

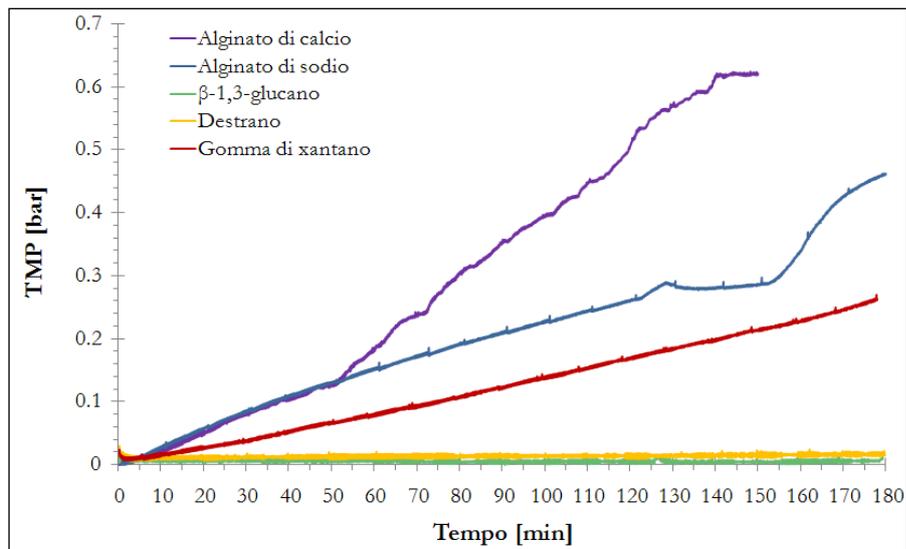


Figura 5.9 Filtrazione crossflow: andamento temporale della TMP.

Con le sole eccezioni del destrano e del  $\beta$ -1,3-glucano, la TMP cresce in maniera rilevante all'aumentare della quantità di polisaccaride nell'alimentato, probabilmente a causa della più marcata propensione del composto alla deposizione sulla superficie della membrana a formare un cake.

La variazione della TMP iniziale, inferiore a 0,05 bar per tutti i composti analizzati, è correlabile al progressivo cambiamento della concentrazione di carboidrato nel flusso alimentato ed al mutamento delle caratteristiche superficiali della membrana per via del contenuto adsorbimento di materiale sulla superficie e nei pori della stessa.

La presenza nell'alimentato di particelle di dimensioni paragonabili ai pori rende, infatti, possibili i meccanismi di restrizione e occlusione degli stessi, dando luogo al cosiddetto fouling interno (Nataraj et al., 2008).

A differenza di quanto riscontrato per il destrano e il  $\beta$ -1,3-glucano, per cui la TMP assume valori contenuti pressoché costanti per l'intera durata dei test, per l'alginato di calcio, l'alginato di sodio e la gomma di xantano,

la TMP aumenta progressivamente nel tempo senza mostrare alcuna tendenza verso un valore costante.

Benché il flusso di concentrato eserciti una sollecitazione tangenziale non trascurabile sulle particelle in sospensione, appare comunque evidente dai diagrammi di TMP la loro tendenza a formare aggregati di dimensioni variabili nel tempo che, trattenuti dalla membrana, fungono a loro volta da siti disponibili alla deposizione delle particelle di polisaccaride. La concavità verso il basso dell'andamento temporale della TMP è, nel caso dell'alginato di calcio, più pronunciata rispetto all'alginato di sodio ed alla gomma di xantano, a conferma del più severo fouling esterno, imputabile ai meccanismi di cake formation/cake build-up.

### 5.3.1 Analisi dei meccanismi di fouling in atto

Al fine di individuare il meccanismo di fouling dominante, si è poi proceduto alla rappresentazione opportunamente linearizzata dei dati di pressione secondo i modelli di occlusione completa, occlusione intermedia, occlusione standard e formazione del cake riportati in letteratura scientifica (Bolton et al., 2006). Sebbene non sia possibile individuare il meccanismo di fouling dominante nella filtrazione crossflow delle sospensioni di destrano e  $\beta$ -1,3-glucano, l'andamento lineare crescente della TMP rilevato per la gomma di xantano testimonia la prevalente formazione di un cake sulla superficie della membrana: la correlazione dei dati sperimentali con l'andamento lineare è soddisfacente essendo  $R^2 > 0,99$  (Tabella 5.3).

**Tabella 5.3 Individuazione dei meccanismi di fouling dominanti.**

Polisaccaride	Concentrazione equivalente (20 mg l <sup>-1</sup> di D- Glucosio)	Meccanismo di fouling dominante	R <sup>2</sup>
Gomma di xantano	26,3	Formazione del cake	0,997
$\beta$ -1,3-glucano	26,9	n.d.	
Destrano	53,2	n.d.	
Alginato di sodio	63,1	Formazione del cake (primi 120 min) Formazione del cake/occlusione dei pori	0,992
Alginato di calcio	76,4	Formazione del cake (primi 55 min) Formazione del cake/occlusione dei pori	0,991

Nella filtrazione dell'alginato di sodio, al trend crescente lineare esibito dalla TMP nei primi 120 minuti ed indicativo della formazione del cake, si sostituisce un andamento tendenzialmente esponenziale, rappresentativo della coesistenza dei meccanismi di formazione del cake e di occlusione dei pori. In tali condizioni, le particelle sospese nell'alimentato tendono, sedimentando, a ridurre la porosità del deposito di materiale sulla membrana, incrementando di conseguenza la resistenza offerta dalla membrana all'attraversamento da parte del permeato. Comportamento simile esibisce l'alginato di calcio, pur essendo l'andamento lineare della TMP limitato ai primi 55 minuti di filtrazione. Tali considerazioni sono congruenti con quanto osservato da Nataraj et al. (2008) secondo cui la formazione del cake è il meccanismo principale nella filtrazione di sospensioni a più basse concentrazioni di polisaccaride; per concentrazioni più elevate, è invece evidente la combinazione dello stesso meccanismo con quelli di occlusione dei pori.

### **5.3.2 Quantificazione della massa del deposito sulla superficie della membrana**

L'incremento di TMP registrato nei test di filtrazione crossflow è attribuibile alla deposizione di materiale nei pori e sulla superficie della membrana. La massa del deposito per unità di superficie è stata valutata mediante un bilancio che tiene conto della quantità di polisaccaride inizialmente presente nell'alimentato, delle concentrazioni dello stesso composto nei flussi di retentato e di permeato e dei volumi in gioco.

Dalle misure di concentrazione dei polisaccaridi nel retentato (Figura 5.10), appare evidente come la massa in sospensione di tali composti tenda a mantenersi costante nel tempo o a discostarsi solo leggermente dal valore iniziale. La concentrazione nel permeato (Figura 5.11), trascurabile rispetto alla quantità di polisaccaride presente nell'alimentato, è pressoché invariabile nel tempo ed assume valori simili per tutti i composti investigati.

Nella stima delle concentrazioni col metodo colorimetrico di Dubois, occorre analizzare il particolare comportamento delle sospensioni di gomma di xantano. A causa della natura fortemente pseudoplastica della sospensione, nel corso della filtrazione le sollecitazioni tangenziali prevalgono sulle forze browniane provocando l'allineamento delle molecole e l'alterazione del movimento casuale di particelle (Rodd et al., 2000). Date la semi-flessibilità dello xantano e la tendenza delle sue

molecole ad aggregarsi già a basse concentrazioni, è quindi ancora più complicato determinarne la concentrazione.

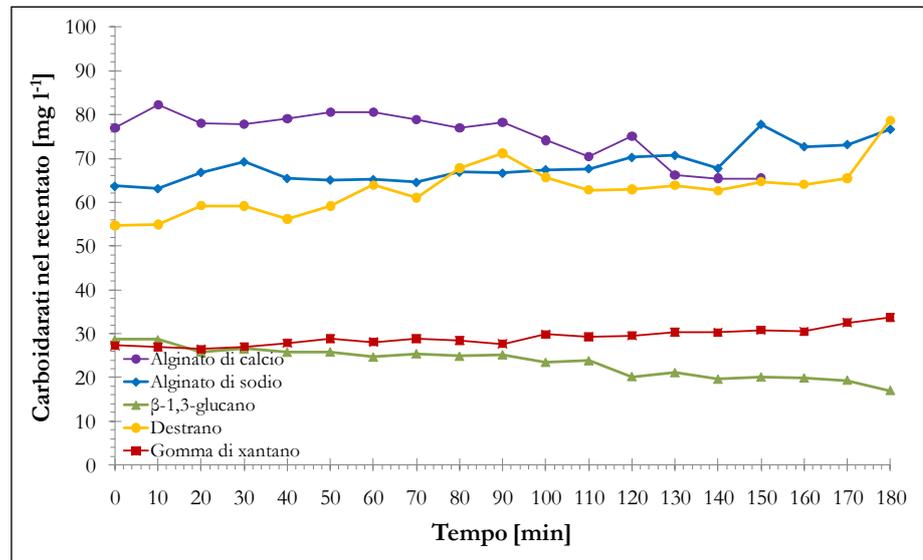


Figura 5.10 Filtrazione crossflow: concentrazione di polisaccaride nel retentato.

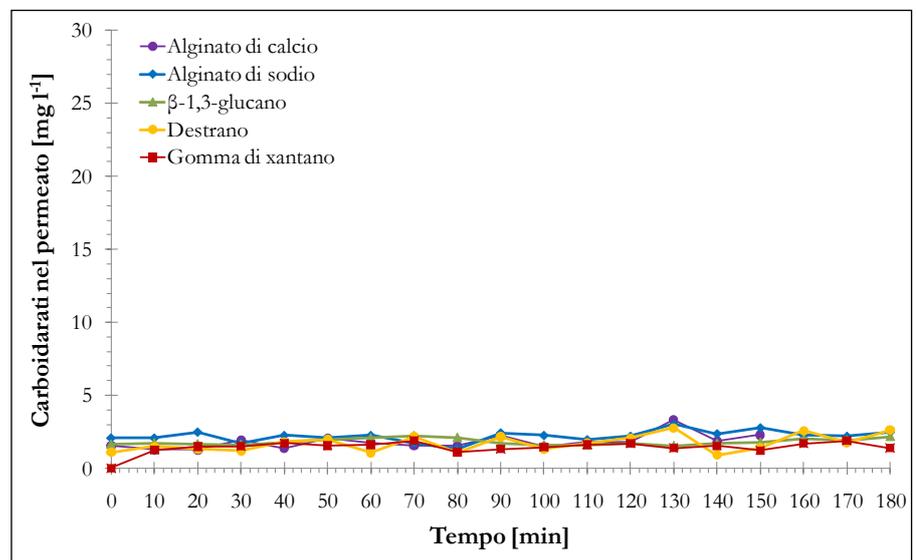


Figura 5.11 Filtrazione crossflow: concentrazione di polisaccaride nel permeato.

Le maggiori interazioni molecolari dovute alle sollecitazioni tangenziali possono comportare un aumento della diffusione della luce e quindi una sovrastima del composto con le misure spettrofotometriche (Nataraj et al., 2008).

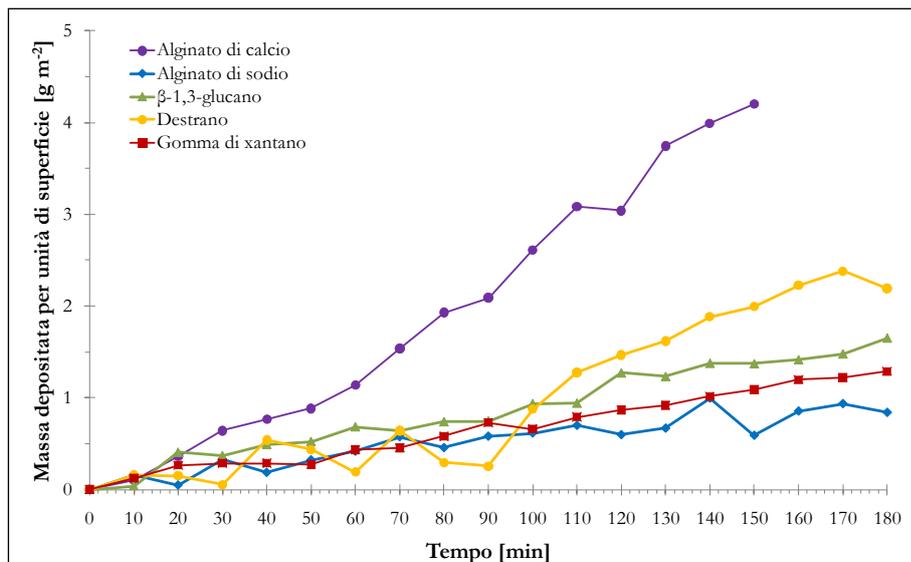


Figura 5.12 Filtrazione crossflow: stima della massa di polisaccaride depositatosi sulla superficie della membrana.

La struttura cellulosa dello xantano presenta inoltre buona resistenza all'idrolisi, per cui è limitata la produzione di molecole di glucosio rilevabili con il metodo colorimetrico. Ciò detto, tale procedura è stata comunque utilizzata per la valutazione delle concentrazioni di tutti i polisaccaridi, essendo essa quella maggiormente adoperata per MBR a scala reale (Judd, 2011).

Nella filtrazione crossflow, la deposizione di materia sulla superficie filtrante dipende strettamente dall'azione di trascinamento fornita dal permeato, dalla retrodiffusione legata alla polarizzazione per concentrazione, e dalla convezione correlata al flusso del retentato tangenzialmente alla membrana (Ye et al., 2005). Per tutti i polisaccaridi, la massa depositata, stimata a intervalli di 10 minuti, aumenta progressivamente nel tempo (Figura 5.12). Il deposito di maggior entità si registra per l'alginate di calcio, che è anche il composto con la più alta concentrazione iniziale nell'alimentato. Tale grandezza non è, tuttavia, la

sola a governare l'attitudine alla deposizione dei singoli polisaccaridi: la massa per unità di superficie assume, per gli altri composti, valori confrontabili nel tempo pur essendo le relative concentrazioni iniziali alquanto differenti, indice ciò di una più marcata influenza delle caratteristiche chimico-fisiche delle molecole impiegate. Interpretando inoltre i grafici in Figura 5.12 anche in riferimento ai dati di pressione precedentemente illustrati, risulta il comportamento anomalo del destrano e del  $\beta$ -1,3-glucano: la presenza del deposito sulla membrana non si traduce, per tali composti, in un incremento rilevante della TMP, probabilmente a causa di una maggiore porosità del deposito stesso.

### 5.3.3 Analisi dimensionale dei polisaccaridi nelle sospensioni testate

Il diametro relativo alla mediana delle dimensioni delle particelle rilevate ( $d_{50}$ ) è stato calcolato analizzando la luce diffusa dalle particelle illuminate da laser e catturata da una telecamera scientifica digitale. Rintracciando il movimento di ciascuna particella da un fotogramma all'altro, l'entità dello spostamento è stata poi correlata al raggio idrodinamico della sfera equivalente, determinato con l'equazione di Stokes-Einstein.

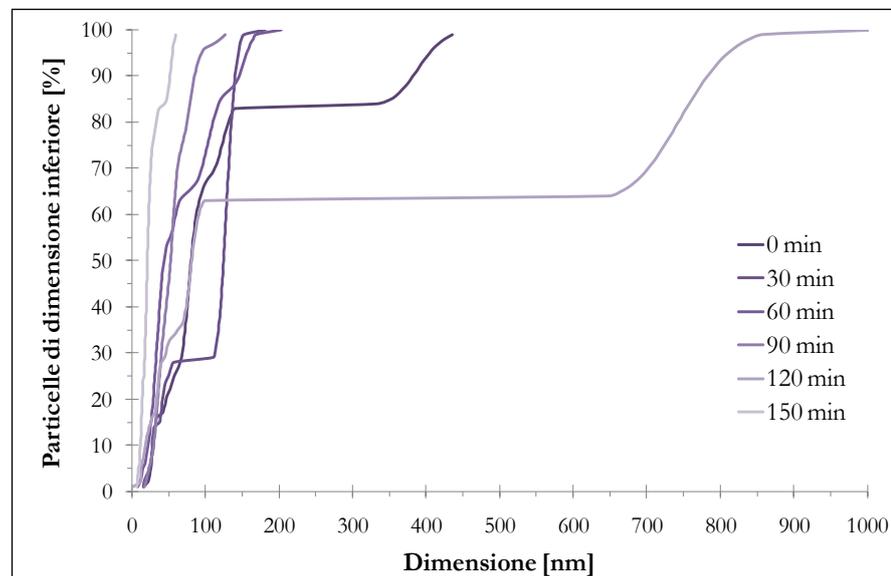


Figura 5.13 Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di calcio nei campioni di retentato.

Dalle curve di PSD riferite a ciascun polisaccaride (Figura 5.13, Figura 5.14, Figura 5.15, Figura 5.16, Figura 5.17), il  $d_{50}$  coincide, per ciascun intervallo temporale, con la dimensione rispetto cui il 50% delle particelle in sospensione risulta inferiore.

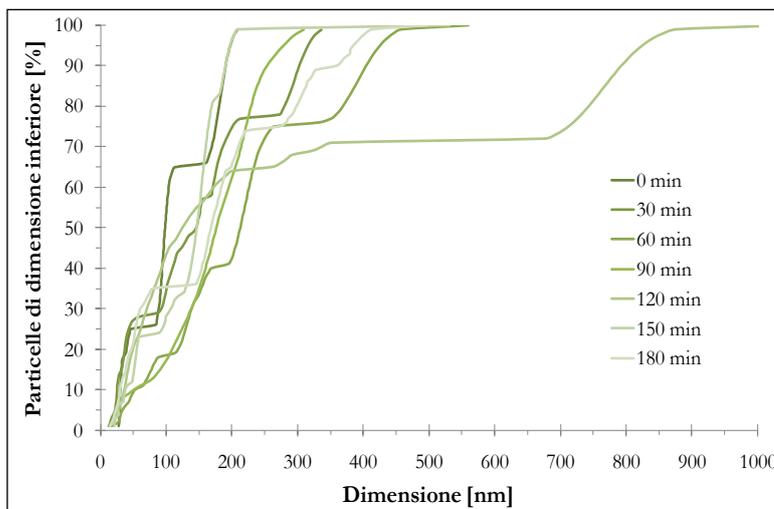


Figura 5.14 Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di  $\beta$ -1,3-glucano nei campioni di retentato.

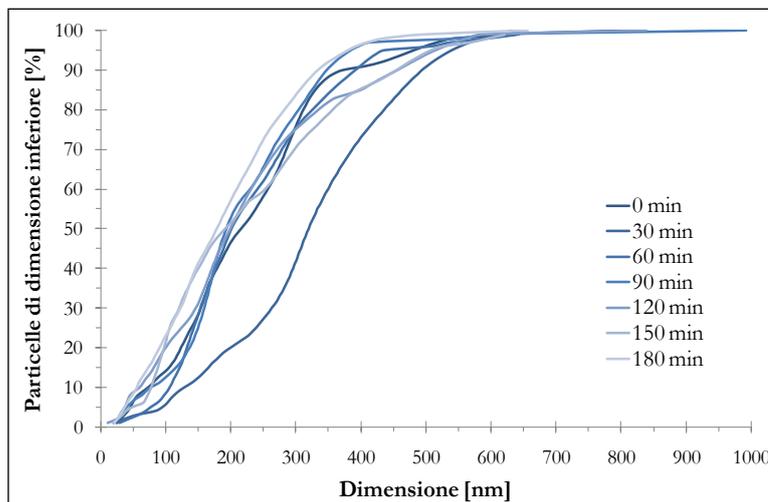


Figura 5.15 Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di sodio nei campioni di retentato.

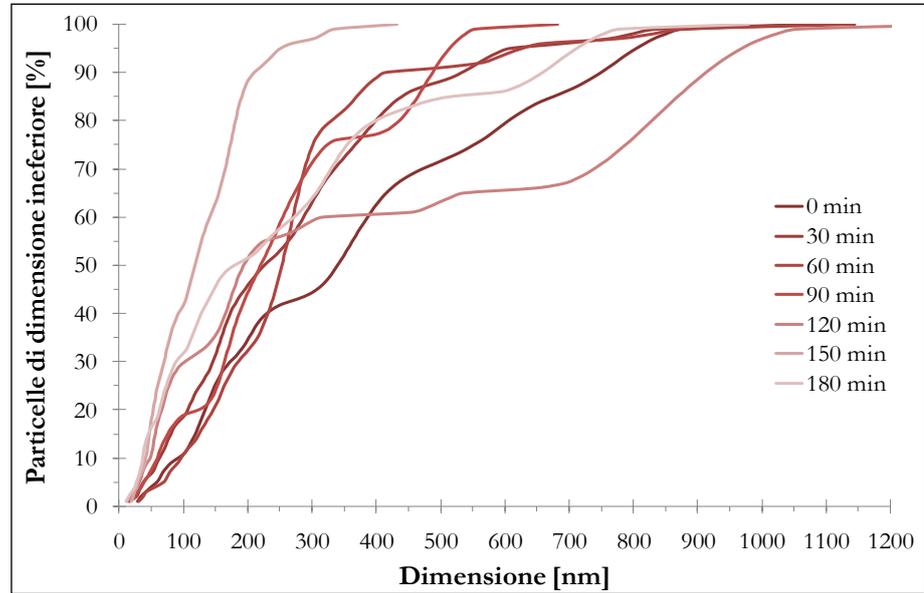


Figura 5.16 Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di gomma di xantano nei campioni di retentato.

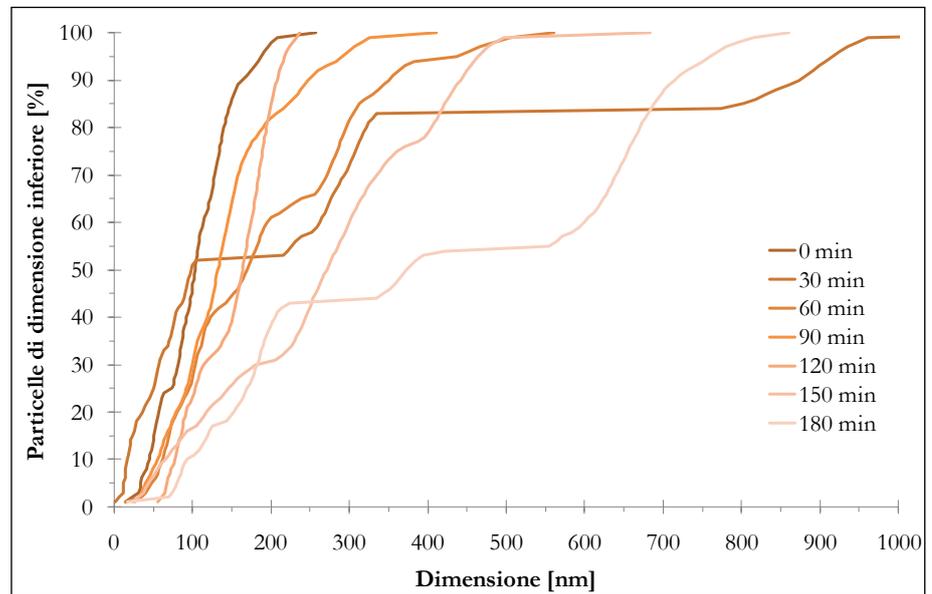


Figura 5.17 Filtrazione crossflow: distribuzione dimensionale delle particelle di destrano nei campioni di retentato.

Dato il ruolo rilevante nell'evoluzione del fouling delle membrane, la distribuzione dimensionale delle particelle è stata analizzata nei campioni di retentato e di permeato ad intervalli regolari di 10 minuti (Figura 5.18). A causa delle azioni tangenziali sviluppatasi in seguito al continuo ricircolo del retentato, il diametro medio delle particelle contenute nelle sospensioni di xantano mostra un rapido decremento nei primi 30 minuti di filtrazione, per poi subire una riduzione più graduale nel tempo. Andamento simile presentano le distribuzioni dimensionali delle particelle degli alginati di sodio e di calcio: in seguito all'iniziale incremento del  $d_{50}$ , relativo ai primi 20 minuti di filtrazione, si osserva una graduale riduzione dello stesso, più marcata per l'alginato di calcio. Il  $d_{50}$ , pur con qualche oscillazione, si mantiene pressoché costante nel corso dei test per le sospensioni di  $\beta$ -1,3-glucano. Trend differente esibiscono le sospensioni di destrano, per le quali si registra il continuo incremento delle dimensioni medie degli aggregati, in maniera graduale nei primi 100 minuti e sempre più netta col procedere della filtrazione sino al termine dei test (Figura 5.18).

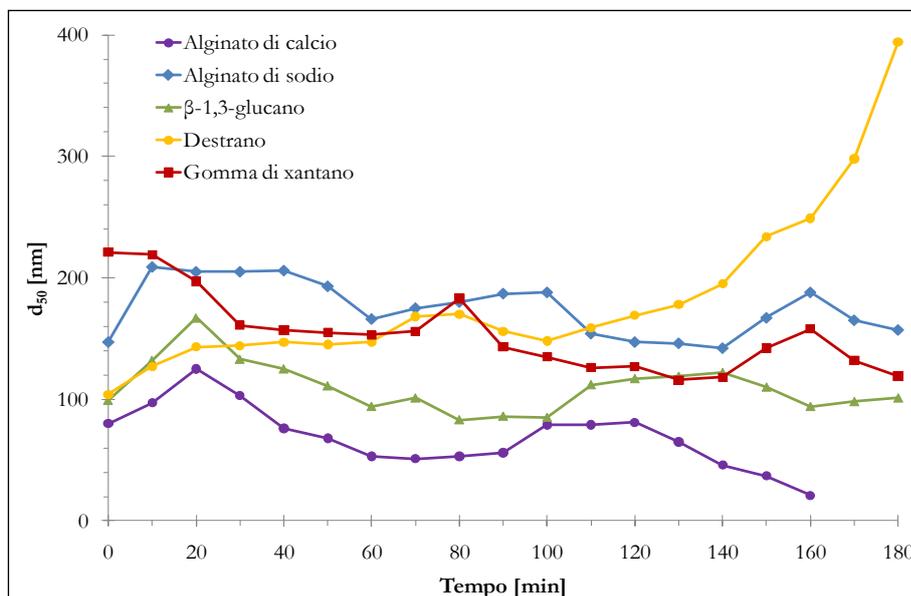


Figura 5.18 Filtrazione crossflow: andamento temporale del  $d_{50}$  per le particelle di polisaccaride rilevate nei campioni di retentato.

I risultati delle misure effettuate confermano la formazione di microaggregati in tutte le sospensioni analizzate, anche quelle a bassa concentrazione iniziale di polisaccaride. Il mutamento della distribuzione dimensionale delle particelle nel corso della filtrazione evidenzia inoltre la stretta corrispondenza tra la PSD ed il fouling delle membrane. Nel caso dello xantano e degli alginati di calcio e di sodio, la progressiva riduzione delle dimensioni degli aggregati in sospensione, correlabile alla sedimentazione sulla membrana degli aggregati più grandi o alla loro rottura ad opera del flusso di retentato, conferma la formazione di un cake di spessore crescente nel tempo. La deposizione di aggregati di dimensioni via via inferiori, che tendono ad occupare i vuoti tra quelli più grandi, contribuisce inoltre ad accrescere la compattezza del cake ed a ridurre progressivamente la permeabilità (Nataraj et al., 2008). Quanto detto concorda inoltre con i dati rilevati di TMP: come già analizzato in precedenza, per gli alginati di calcio e di sodio, all'iniziale meccanismo di formazione del cake si sostituisce la combinazione dei meccanismi di cake formation e di occlusione dei pori. Tale fenomeno è particolarmente evidente per l'alginato di sodio, anche se i maggiori valori di TMP si registrano per l'alginato di calcio, che è il polisaccaride costituito dalle particelle di più ridotte dimensioni. Per il  $\beta$ -1,3-glucano ed il destrano, la costanza della TMP rilevata nelle prove di filtrazione potrebbe essere attribuita rispettivamente alla scarsa variabilità ed all'aumento delle dimensioni delle particelle in sospensione, formanti depositi porosi che si oppongono scarsamente al flusso di permeato.

Allo scopo di interpretare l'influenza delle condizioni idrodinamiche sul comportamento delle particelle nella filtrazione crossflow, le grandezze misurate sono state infine interpretate attraverso i classici modelli di trasporto descritti in letteratura scientifica (Belfort et al., 1994; Tardieu et al., 1998).

La diffusione indotta dalla sollecitazione tangenziale, basata su interazioni casuali tra le particelle responsabili di spostamenti nell'intorno delle linee di flusso, appare dominante per le sospensioni di xantano e degli alginati di sodio e di calcio (Eckstein et al., 1977). Per il destrano è invece prevalente la diffusione browniana legata al fenomeno della polarizzazione per concentrazione.

Anche per i campioni di permeato prelevati nel corso della filtrazione sono state effettuate misure di PSD. L'intensità della luce diffusa rilevata risultava, però, troppo bassa per la stima della PSD a causa della presenza di un ridottissimo numero di particelle.

## 5.4 PROVE DI FILTRAZIONE ORTOGONALE

L'andamento temporale della TMP nella filtrazione dead-end delle sospensioni sintetiche di polisaccaridi, con concentrazione iniziale equivalente a  $20 \text{ mg l}^{-1}$  di D-glucosio, è illustrato in Figura 5.19. Come già in precedenza descritto per i test di filtrazione tangenziale, la TMP cresce nel tempo in maniera più marcata all'aumentare della quantità di polisaccaride nel flusso alimentato, con le sole eccezioni del destrano e del  $\beta$ -1,3-glucano. I valori di TMP registrati per i singoli polisaccaridi nei test condotti in modalità dead-end sono inoltre superiori rispetto a quelli propri della filtrazione tangenziale, principalmente a causa della sostanziale calma in prossimità della membrana, dovuta alla limitatezza delle sollecitazioni tangenziali per l'assenza del flusso di retentato, che acconsente alla formazione di depositi di maggiori spessore e compattezza.

L'iniziale incremento della TMP, inferiore a 0,09 bar per tutti i composti analizzati, è attribuibile al progressivo cambiamento della concentrazione di carboidrato nel flusso alimentato ed al mutamento delle caratteristiche superficiali della membrana per via del contenuto adsorbimento di materiale sulla superficie ed all'interno dei pori.

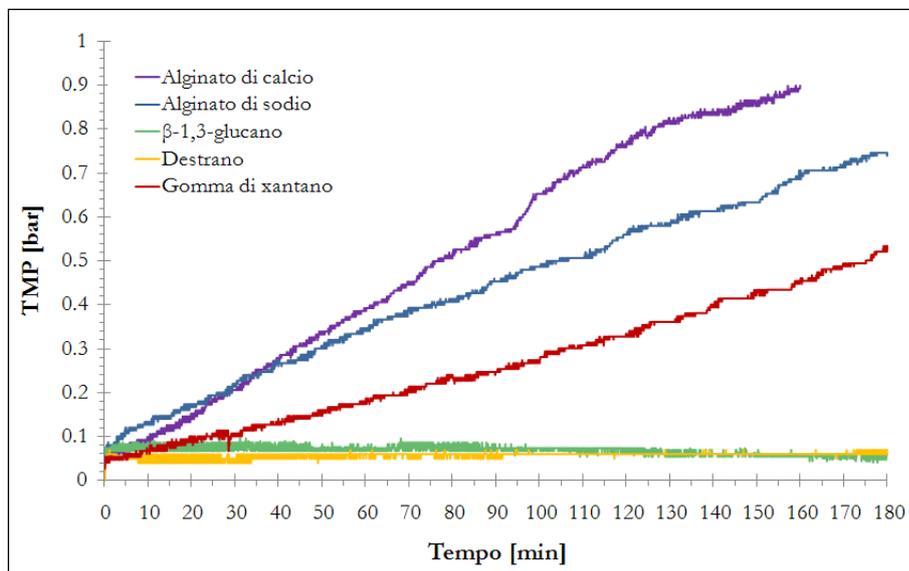


Figura 5.19 Filtrazione dead-end: andamento temporale della TMP.

A differenza di quanto riscontrato per il destrano e il  $\beta$ -1,3-glucano, per cui la TMP assume valori pressoché simili a quelli iniziali per l'intera durata dei test, per l'alginato di calcio, l'alginato di sodio e la gomma di xantano, la TMP aumenta progressivamente nel tempo senza tendere ad un valore costante. Nella filtrazione dell'alginato di calcio, la durata dei test è stata ridotta a 160 minuti, poiché, a causa del severo fouling testimoniato dagli elevati valori di TMP, è stato impossibile, per il particolare set-up utilizzato, garantire la costanza del flusso di permeato incrementando ulteriormente il numero di giri della pompa di suzione.

#### 5.4.1 Analisi dei meccanismi di fouling in atto

Al fine di individuare il meccanismo di fouling dominante, si è poi proceduto alla linearizzazione dei dati di pressione secondo i modelli di occlusione completa, occlusione intermedia, occlusione standard e formazione del cake riportati in letteratura scientifica (Hermia et al., 1982; Bolton et al., 2006). Sebbene non sia ancora possibile individuare il meccanismo di fouling dominante nella filtrazione dead-end delle sospensioni di destrano e  $\beta$ -1,3-glucano, l'andamento lineare crescente della TMP rilevato per la gomma di xantano e per gli alginati di sodio e di calcio ( $R^2 > 0,99$ ) testimonia la presenza di un deposito sulla superficie della membrana (Tabella 5.4).

**Tabella 5.4 Individuazione dei meccanismi di fouling dominanti (filtrazione dead-end).**

Polisaccaride	Concentrazione equivalente (20 mg l <sup>-1</sup> di D-Glucosio)	Meccanismo di fouling dominante	R <sup>2</sup>
Gomma di xantano	26,3	Formazione del cake	0,997
$\beta$ -1,3-glucano	26,9	n.d.	
Destrano	53,2	n.d.	
Alginato di sodio	63,1	Formazione del cake	0,991
Alginato di calcio	76,4	Formazione del cake	0,991

A causa della ridotta turbolenza in prossimità della membrana, le particelle sospese nell'alimentato tendono, sedimentando, ad accrescere ulteriormente lo spessore di tale deposito, incrementando di

conseguenza la resistenza offerta dalla membrana all'attraversamento da parte del permeato.

### 5.4.2 Quantificazione della massa del deposito sulla superficie della membrana

L'incremento di TMP registrato nei test di filtrazione dead-end è attribuibile alla deposizione di materiale nei pori e sulla superficie della membrana. La massa del deposito per unità di superficie è stata, anche in tal caso, valutata mediante un bilancio che ha tenuto conto della quantità di polisaccaride inizialmente presente nell'alimentato, delle concentrazioni dello stesso composto nel permeato e dei volumi trattati. La variazione della concentrazione dei polisaccaridi nell'alimentato (Figura 5.20) conserva la tendenza già osservata nella filtrazione crossflow per le concentrazioni rilevate nel retentato, pur con oscillazioni più contenute rispetto al valore iniziale.

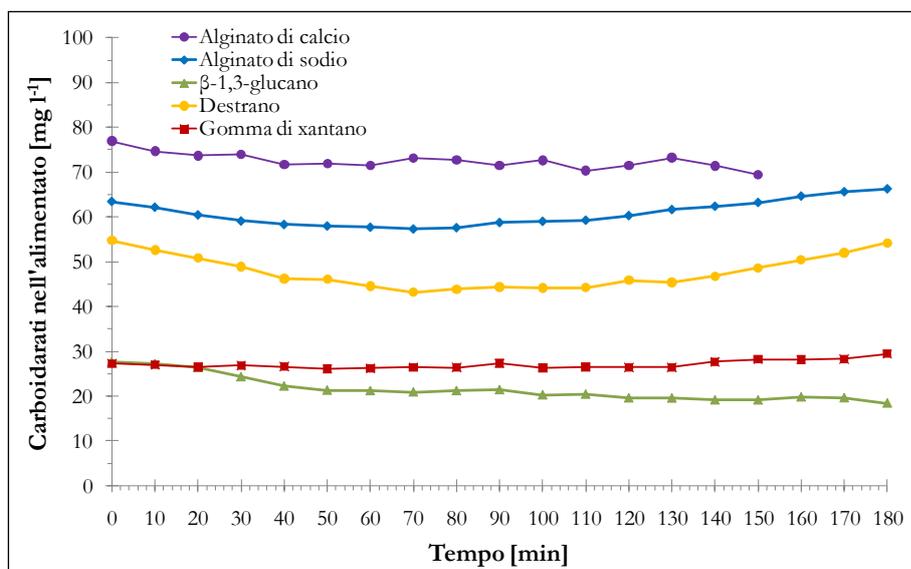


Figura 5.20 Filtrazione dead-end: concentrazione di polisaccaride nell'alimentato.

Analogo andamento manifesta la concentrazione di tali composti nel permeato (Figura 5.21), trascurabile rispetto alla quantità di polisaccaride presente nell'alimentato e pressoché costante nel tempo.

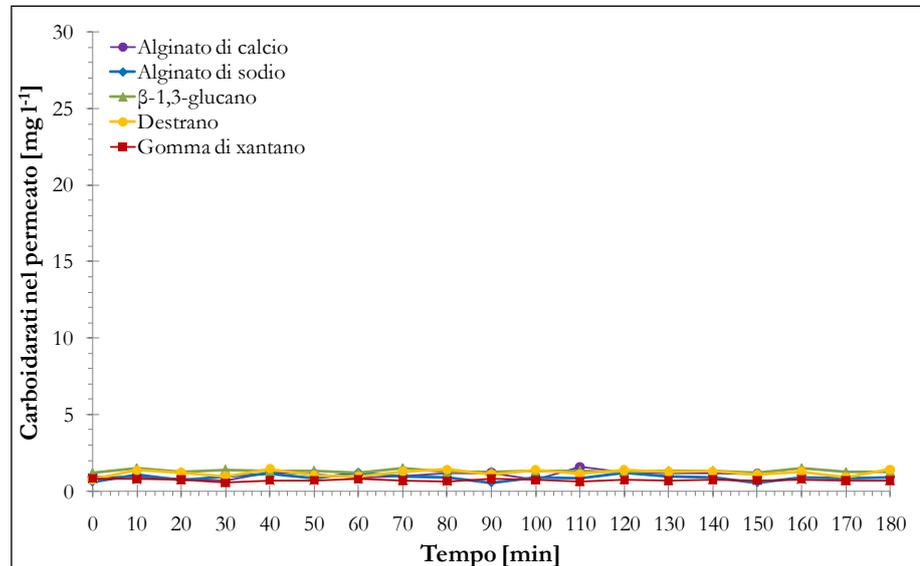


Figura 5.21 Filtrazione dead-end: concentrazione di polisaccaride nel permeato.

Per il destrano, l'alginato di sodio e lo xantano, la massa depositata, stimata ad intervalli di 10 minuti, aumenta progressivamente nel tempo sino al valore massimo, oltre il quale essa si mantiene pressoché costante o si riduce lievemente; conserva invece andamento sempre crescente per le sospensioni di alginato di calcio e  $\beta$ -1,3-glucano (Figura 5.22). Il deposito di maggior entità si registra per l'alginato di calcio, che è anche il composto con la più alta concentrazione iniziale nell'alimentato. Tale grandezza non è, tuttavia, la sola a governare l'attitudine alla deposizione dei singoli polisaccaridi. L'entità dei depositi, confrontabile per tutti i composti investigati, evidenzia, infatti, una più marcata influenza delle caratteristiche chimico-fisiche delle molecole impiegate.

Occorre inoltre considerare che nella filtrazione dead-end operata con membrane a fibra cava, solo in una ristretta parte del modulo, generalmente coincidente con l'estremità delle membrane, si registrano condizioni reali di filtrazione ortogonale (van de Ven et al., 2008). La ridotta velocità di crossflow sulla restante parte del modulo può influenzare localmente lo sviluppo del fouling. Panglish et al. (2004) hanno, infatti, dimostrato che le particelle non browniane possono depositarsi in differenti zone della membrana a seconda delle dimensioni delle particelle e delle caratteristiche fisiche dei reflui e delle membrane.

Tale fenomeno comporta la formazione di un cake non uniforme sulla superficie filtrante. Interpretando poi le tendenze riportate in Figura 5.22 in riferimento ai dati di pressione precedentemente illustrati, risulta ancora il comportamento anomalo del destrano e del  $\beta$ -1,3-glucano: la presenza del deposito sulla membrana non si traduce, per tali composti, in un incremento consistente della TMP, probabilmente a causa di una maggiore porosità dello stesso.

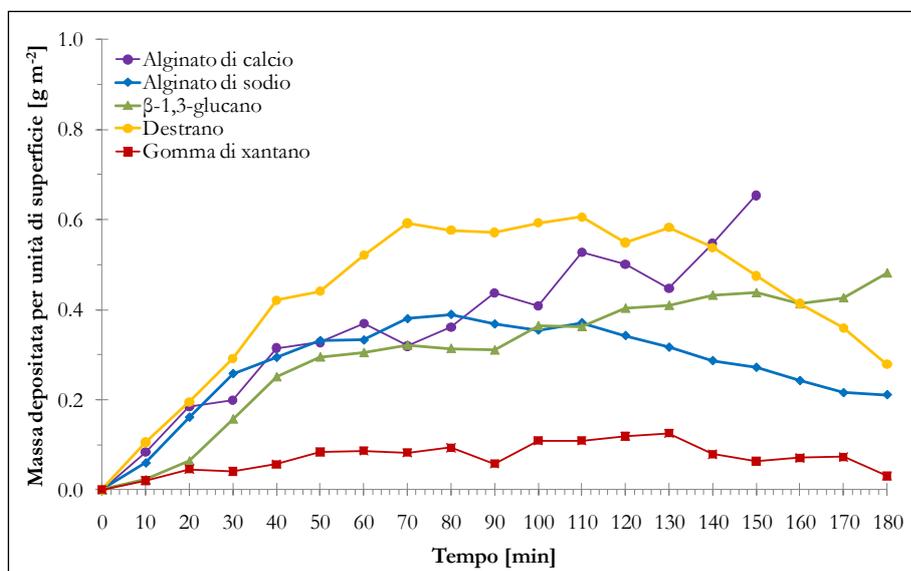


Figura 5.22 Filtrazione dead-end: stima della massa di polisaccaride depositatosi sulla superficie della membrana.

### 5.4.3 Analisi dimensionale dei polisaccaridi nelle sospensioni testate

Le misure di Dynamic Light Scattering (DLS) forniscono informazioni riguardanti la distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione. Il diametro medio  $d_{50}$ , corrispondente al diametro idrodinamico della singola particella nel campione analizzato, è calcolato pesando le misure di DLS rispetto all'intensità della luce diffusa dalla particella stessa, fortemente influenzata dalle dimensioni e tendente ad aumentare nel caso di aggregati. Dalle curve di PSD riferite a ciascun polisaccaride (Figura 5.23, Figura 5.24, Figura 5.25, Figura 5.26, Figura 5.27), il  $d_{50}$

coincide, per ciascun intervallo temporale, con la dimensione rispetto cui il 50% delle particelle in sospensione risulta inferiore.

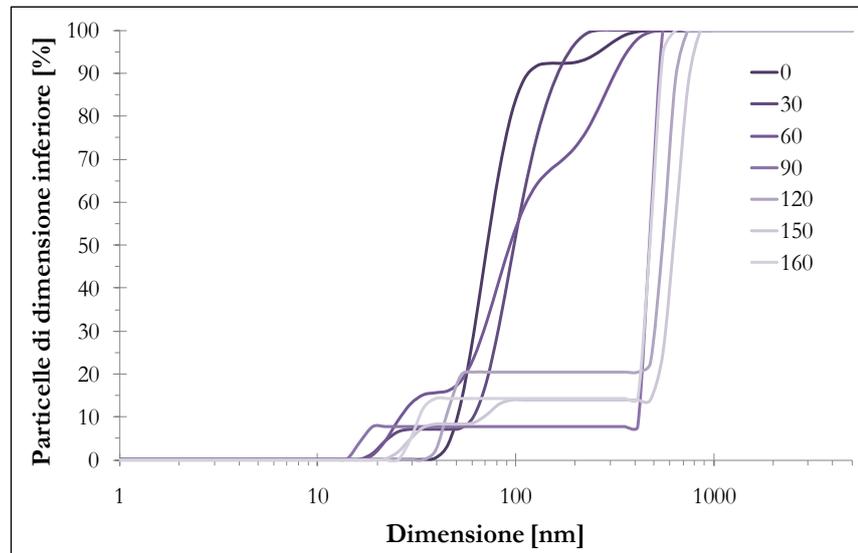


Figura 5.23 Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di calcio nei campioni di alimentato.

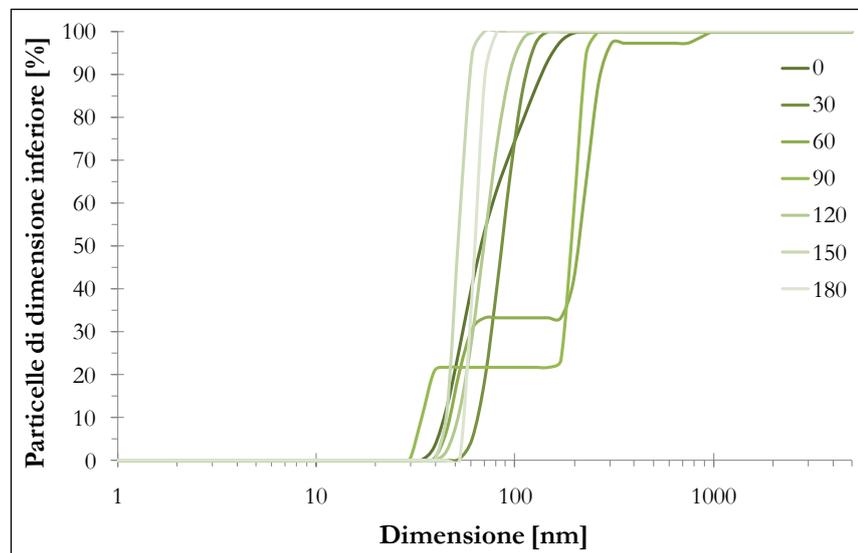


Figura 5.24 Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di  $\beta$ -1,3-glucano nei campioni di alimentato.

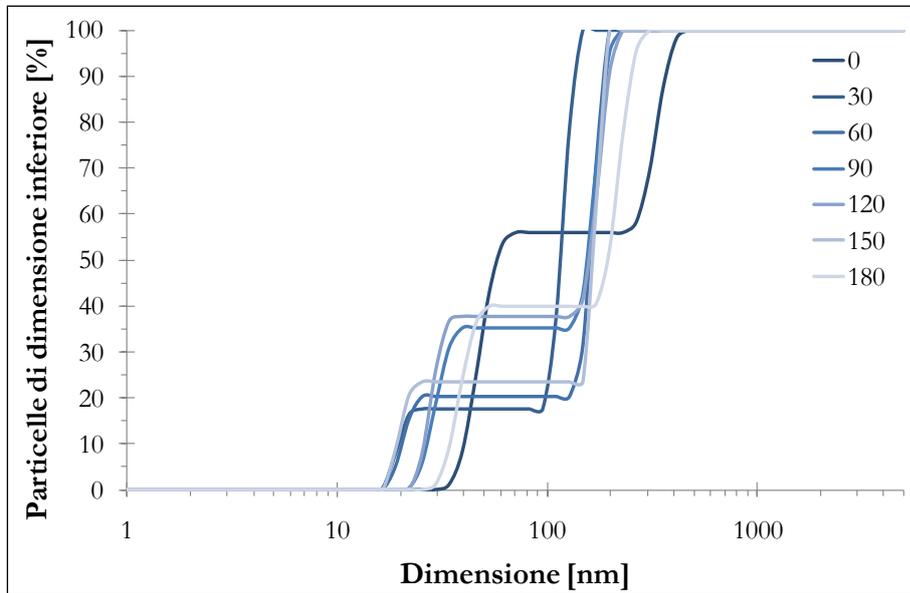


Figura 5.25 Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di alginato di sodio nei campioni di alimentato.

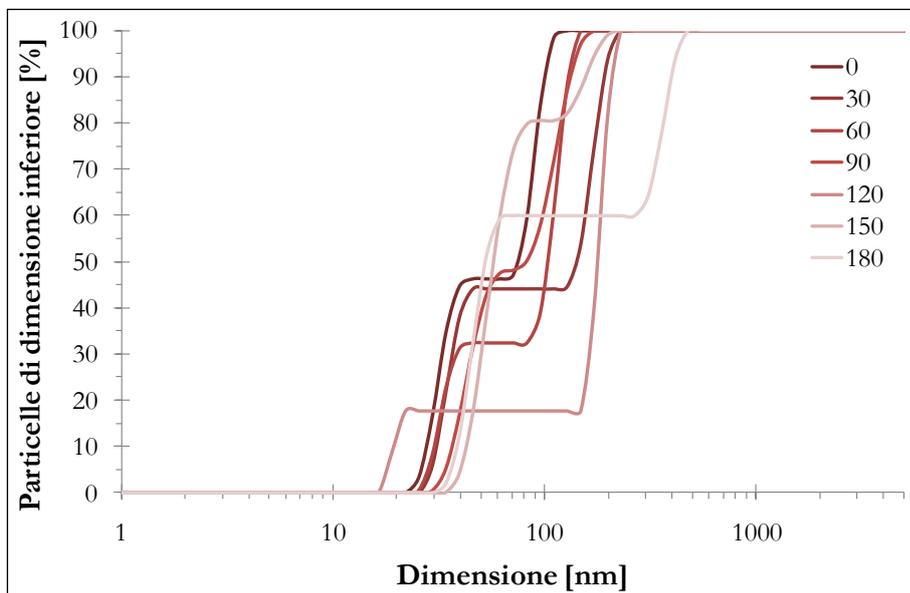


Figura 5.26 Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di gomma di xantano nei campioni di alimentato.

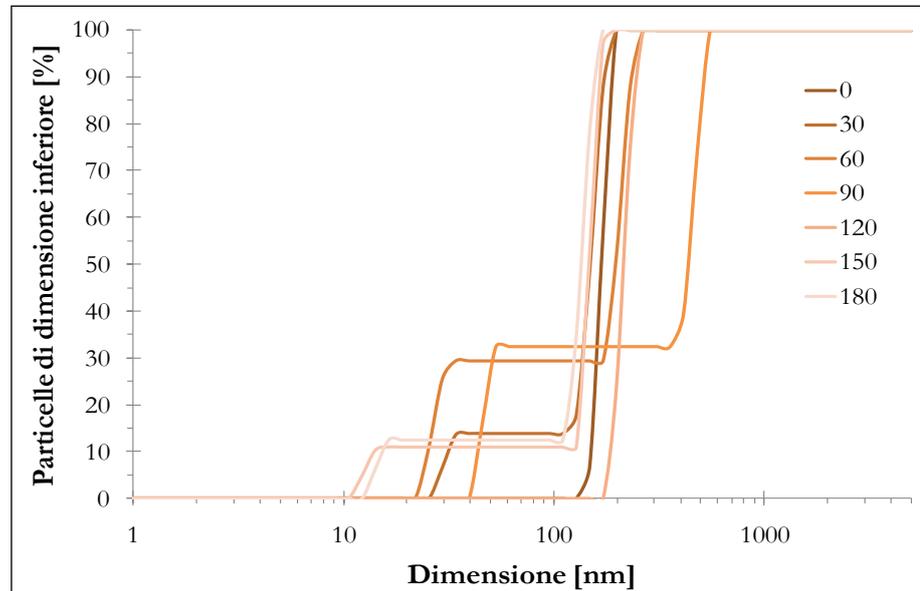


Figura 5.27 Filtrazione dead-end: distribuzione dimensionale delle particelle di destrano nei campioni di alimentato.

Dato il ruolo rilevante nell'evoluzione del fouling delle membrane, la distribuzione dimensionale delle particelle è stata caratterizzata nei campioni di alimentato e di permeato ad intervalli regolari di 10 minuti (Figura 5.28).

A causa delle limitate sollecitazioni tangenziali sviluppatesi nel reattore contenente il modulo filtrante, legate esclusivamente all'agitazione con magneti, il diametro medio delle particelle contenute in tutte le sospensioni analizzate esibisce una progressiva crescita nel corso dei test. Tale incremento appare più contenuto per le sospensioni di xantano e di alginato di sodio; per le sospensioni di alginato di calcio,  $\beta$ -1,3-glucano e destrano, gli aggregati rilevati al termine dei test presentano dimensioni tre o quattro volte superiori rispetto a quelle misurate all'inizio delle prove.

Come già rilevato per la filtrazione crossflow, il mutamento della distribuzione dimensionale delle particelle nel corso dei test testimonia ancora la dipendenza dalla PSD del fouling delle membrane. Nel caso dello xantano e degli alginati di calcio e di sodio, i dati dimensionali relativi agli aggregati in sospensione contrastano con quanto rilevato

nelle prove di filtrazione tangenziale, pur essendo comunque evidente, come confermato dai dati di TMP, la deposizione di aggregati a formare un cake di spessore crescente nel tempo.

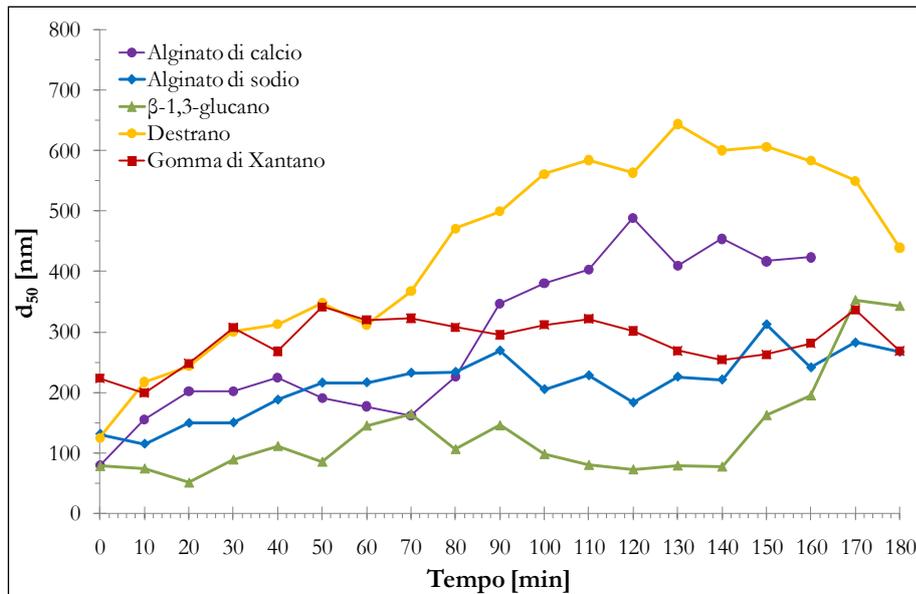


Figura 5.28 Filtrazione dead-end: andamento temporale del  $d_{50}$  per le particelle di polisaccaride rilevate nei campioni di alimentato.

Per il  $\beta$ -1,3-glucano e il destrano, la costanza della TMP rilevata nelle prove di filtrazione tangenziale ed ortogonale potrebbe essere attribuita alla scarsa interazione tra tali polisaccaridi e la membrana più che all'aumento delle dimensioni delle particelle in sospensione, che per gli altri polisaccaridi è comunque responsabile di un continuo aumento della TMP.

Anche per i campioni di permeato prelevati nel corso della filtrazione sono state effettuate misure di PSD. L'intensità della luce diffusa rilevata risultava, però, troppo bassa per la stima della PSD a causa della presenza di un ridottissimo numero di particelle.

## 6 CONCLUSIONI

In riferimento agli obiettivi preposti, le attività sperimentali descritte nei precedenti capitoli hanno consentito l'analisi dei meccanismi di evoluzione del fouling nella filtrazione tangenziale e ortogonale di sospensioni di polisaccaridi attraverso test di flux-stepping e di filtrazione subcritica. L'utilizzo di sospensioni sintetiche di cinque differenti polisaccaridi (alginato di calcio, alginato di sodio, gomma di xantano, destrano e  $\beta$ -1,3-glucano) facilmente rilevabili nei reflui e nella miscela liquida d'impianti MBR operanti a scala reale, ha permesso di analizzare in maniera più approfondita il ruolo delle EPS nell'evoluzione temporale della resistenza alla filtrazione, evidenziandone la stretta dipendenza dalla concentrazione di polisaccaride nell'alimentato, dalle proprietà chimico-fisiche dei composti utilizzati e dalla distribuzione dimensionale delle loro particelle.

I dati di pressione registrati nel corso dei test di flux-stepping mostrano come, nelle particolari condizioni analizzate, l'alginato di calcio sia il carboidrato con la maggiore propensione al fouling. Tale comportamento, apparentemente correlato alle più contenute dimensioni rispetto a quelle degli altri composti testati, è però da imputarsi essenzialmente alla maggiore affinità dei gruppi funzionali della molecola con il materiale costituente le membrane ed all'elevato potenziale di gelificazione. Il destrano ed il  $\beta$ -1,3-glucano che per dimensioni sono paragonabili all'alginato di calcio, sono, infatti, responsabili di un incremento molto più contenuto della TMP nel tempo.

Il fouling, registrato nelle prove di filtrazione ortogonale e tangenziale, diviene inoltre più marcato all'aumentare della concentrazione iniziale dei composti impiegati.

La linearizzazione dei dati di pressione, rilevati nella filtrazione tangenziale ed ortogonale delle sospensioni di xantano e degli alginati di calcio e di sodio, secondo le equazioni di pore blocking e cake formation (Hermia, 1982; Belfort et al., 1996) testimonia la progressiva deposizione di materia sulla superficie filtrante a formare un cake. Con il procedere della filtrazione tangenziale, si rileva tuttavia per gli alginati l'incremento circa esponenziale della pressione transmembranale, a conferma

dell'instaurarsi di meccanismi di fouling complessi, dati dalla combinazione di più meccanismi semplici. In tali condizioni, l'aumento della TMP è correlato non soltanto alla maggiore quantità di materiale depositatosi sulla membrana, ma anche alla crescente compattezza della stessa (Ye et al., 2005). Tale fenomeno è supportato dal concetto di flusso locale: a causa della progressiva occlusione dei pori del deposito e della costanza del flusso medio di permeato, in alcune zone della membrana il flusso locale eccede il valore critico contribuendo in misura maggiore al fouling (Cho e Fane, 2002; Ognier et al, 2004).

Differente tendenza presentano le sospensioni di  $\beta$ -1,3-glucano e di destrano, per le quali l'incremento temporale della TMP è assai contenuto. Quanto rilevato per le sospensioni di glucano contrasta con i dati misurati da Nataraj et al. (2008) in prove di filtrazione crossflow; i risultati riguardanti il destrano, probabilmente correlati alla scarsa affinità tra la membrana ed i gruppi funzionali delle molecole di polisaccaride, concordano invece con quanto osservato da Susanto et al. (2008) per prove di filtrazione eseguite con membrane in cellulosa. La stima nel tempo delle variazioni della concentrazione di polisaccaride nell'alimentato, nel retentato e nel permeato confermano la formazione, anche per tali composti, di un deposito sulla superficie filtrante che però poco si oppone all'attraversamento da parte del permeato.

L'analisi della distribuzione dimensionale delle particelle nei campioni di alimentato, concentrato e permeato ha poi evidenziato la presenza in sospensione di microaggregati di dimensioni variabili nel tempo e fortemente influenzate dalle caratteristiche del sistema di filtrazione e dall'idrodinamica in prossimità della membrana. Nelle prove di filtrazione tangenziale, le dimensioni delle particelle, con la sola eccezione del destrano, tendono gradualmente a ridursi nel corso dei test; nelle prove di filtrazione ortogonale si registra invece un sostanziale incremento dimensionale nel tempo per tutti i composti analizzati. Il fenomeno rilevato nei test di filtrazione tangenziale potrebbe essere dovuto, in parte, alla deposizione sulla membrana degli aggregati di dimensioni maggiori, responsabili dell'incremento di TMP, ed in parte alla loro disgregazione, indotta dalle condizioni idrodinamiche e dalle caratteristiche costruttive dei set-up sperimentali (diametro e lunghezza delle tubazioni, caratteristiche delle pompe, ecc.). In tali condizioni, il meccanismo di trasporto esercitato dalla corrente di retentato è quello della diffusione indotta dalla sollecitazione tangenziale. Nei test di

filtrazione ortogonale, la ridotta turbolenza favorisce invece l'aggregazione delle particelle.

Passando, infine, dall'analisi dei dati sperimentali a considerazioni di carattere applicativo, lo studio condotto testimonia come i composti indicatori abbiano differenti proprietà chimico-fisiche e una diversa propensione al fouling. Altri articoli scientifici discutono inoltre il diverso comportamento degli stessi composti in presenza di proteine ed acidi umici, di ioni monovalenti e bivalenti, di comunità microbiche nitrificanti ed all'aumentare della concentrazione di ossigeno disciolto.

Ciò premesso, sebbene le conoscenze acquisite forniscano utili indicazioni circa il dimensionamento d'impianti MBR e la definizione dei più idonei parametri operativi, ulteriori sperimentazioni si rendono necessarie per analizzare in maniera più approfondita le tendenze di tali polisaccaridi nella molteplicità delle condizioni operative degli impianti a scala reale.

Più appropriate strategie di mitigazione del fouling potranno, in futuro, derivare dalla ricerca di base attraverso uno studio più approfondito della struttura del deposito sulla superficie filtrante, delle condizioni idrodinamiche bifasiche, del ruolo svolto da ciascuna categoria di microrganismi e del quorum sensing. In tal modo potranno essere implementate nuove strategie di controllo della biomassa e di dosaggio degli additivi, compresa la manipolazione delle popolazioni microbiche.



## BIBLIOGRAFIA

- Ahmed Z., J. Cho, B.-R. Lim, K.-G. Song, K.-H. Ahn, Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 211–218.
- Al-Halbouni D., J. Traber, S. Lyko, T. Wintgens, T. Melin, D. Tacke, A. Janot, W. Dott, J. Hollender, Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena, *Water Res.* 42 (2008) 1475–1488.
- Allredge A.L., U. Passow, B.E. Logan, The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean, *Deep Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Papers* 40 (6) (1993) 1131–1140.
- Al-Malack M.H. (2006). Determination of biokinetic coefficients of an immersed membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 271, 47-58.
- Arabi S., G. Nakhla, Impact of protein/carbohydrate ratio in the feed wastewater on the membrane fouling in membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 142–150.
- Arellano-Garcia H., A. Drews, M. Kraume, Modellbasierte Führungsstrategie für die Foulingminimierung in Membranbioreaktoren, *Chem. Ing. Tech.* 80 (1–2) (2008) 87–95.
- Arruda S.H.S., A.A. Henriques, O.F. Fatibello-Filho, A rapid spectrophotometric method for the determination of transparent expolymer particles (TEP) in freshwater, *Talanta* 62 (2004) 81–85.
- Bacchin P., P. Aimar, R.W. Field, Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 42–69.
- Barker P.S., Dold P.L. (1996). Sludge production and oxygen demand in nutrient removal activated sludge system, *Water Sci. Technol.* 34, 43-50.
- Barnes D., Bliss P.J. (1983) In: Spon E, Spon FN (eds) *Biological control of nitrogen in wastewater treatment*. Spon Pr, New York.
- Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L. (1994). Review-The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 96, 1-58.
- Berman T., M. Hoenberg, Don't fall foul of biofilm through high TEP levels, *Filtr. Sep.* 42 (4) (2005) 30–32.
- Bérubé P.R., G. Afonso, F. Taghipour, C.C.V. Chan, Quantifying the shear at the surface of submerged hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 279 (2006) 495–505.

- Bessiere Y., N. Abidine, P. Bacchin, Low fouling conditions in dead-end filtration: evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 37–47.
- Beun J.J., Heijnen J.J., Van Loosdrecht M.C.M. (2001). N-removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor, *Biotechnol Bioeng* 75, 82-92.
- Bolton G., LaCasse D., Kuriyel R. (2006). Combined models of membrane fouling: development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids, *J. Membr. Sci.*, 277, 75–84.
- Bonomo L. (2008). Trattamenti delle acque reflue, McGraw-Hill, Milano.
- Bouhabila E.H., R. Ben Aim, H. Buisson, Fouling characterisation in membrane bioreactors, *Sep. Purif. Technol.* 22–23 (2001) 123–132.
- Bowen W.R., Calvo J.I., Hernandez A. (1995). Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *J. Membr. Sci.* 101, 153–165.
- Bracklow U., G. Carvalho, A. Drews, M. Pallasch, M. Barjenbruch, M. Kraume, Performance and bacteria population of a laboratory scale MBR, in: *Book of Abstracts of SIDISA08*, Florence, June 24–27, 2008, p. 101.
- Bradford M., A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein–dye binding, *Anal. Chem.* 72 (1974) 248–254.
- Brauns E., Could fuzzy logic be the key to membrane fouling control? *Desal. Water Reuse* 13 (2003) 18–24.
- Brauns E., D. Teunckens, C. Dotremont, E. van Hoof, W. Doyen, D. Vanhencke, Dead-end filtration experiments on model dispersions: comparison of VFM data and the Kozeny–Carman model, *Desalination* 177 (2005) 303–315.
- Brauns E., E. Van Hoof, C. Huyskens, H. Elslander, F. Vanhoof, P. Lens, H. De Wever, Advanced control of MBR systems using on-line fouling sensor measurements, in: *Book of Proceedings of the Final MBR-Network Workshop*, Berlin, 2009, pp. 43–44.
- Brepols C., K. Drensla, A. Janot, M. Trimborn, N. Engelhardt, Strategies for chemical cleaning in large scale membrane bioreactors, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 457–463.
- Broeckmann A., J. Busch, T. Wintgens, W. Marquardt, Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment, *Desalination* 189 (2006) 97–109.
- Busch J., A. Cruse, W. Marquardt, Modeling submerged hollow-fiber membrane filtration for wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 94–111.
- Canales A., Pareilleux A., Rols J.L., Goma G., Huyard A. (1994). Decreased sludge production strategy for domestic wastewater treatment, *Water Sci Technol* 30, 97–106.

- Carucci A., Dionisi D., Majone M., Rolle E., Smurra P. (2001). Aerobic storage by activated sludge on real wastewater, *Water Res* 35, 3833–3844.
- Chae S.R., S. Wang, Z.D. Hendren, M.R. Wiesner, Y. Watanabe, C.K. Gunsch, Effects of fullerene nanoparticles on *Escherichia coli* K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 68–74.
- Chaize S., Huyard A. (1991), Membrane bioreactor on domestic wastewater treatment: sludge production and modelling approach, *Water Sci. Tech.* 23, 1591–1600.
- Chang I.S., Kim S.N. (2005). Wastewater treatment using membrane filtration-effect of biosolids concentration on cake resistance, *Proc. Biochem.* 40, 1307–1314.
- Chang I.S., Le-Clech P., Jefferson B., Judd S. (2002). Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, *Environ. Eng. Sci.* 128 (11), 1018–1029.
- Chang I.S., Lee C.H. (1998). Membrane filtration characteristics in membrane coupled activated sludge system - the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling, *Desalination*. 120, 221-233.
- Charlery C., A. Drews, M. Kraume, L.W. Kroh, Advanced analysis of polysaccharides in MBR fouling by chromatography, in: *Book of Proceedings of the Final MBR-Network Workshop*, Berlin, 2009, pp. 103–104.
- Chen G.H., Yip W.K., Mo H.K., Liu Y. (2001). Effect of sludge fasting/feasting on growth of activated sludge cultures, *Water Res.* 35, 1029–1037.
- Chiemchaisri C., Wong Y.K., Urase T., Yamamoto K. (1993). Organic stabilisation and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment, *Filtr Sep* 30, 247-252.
- Chiemchaisri C., Yamamoto K. (1994). Performance of membrane separation bioreactor at various temperatures for domestic wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 87(1-2), 119-129.
- Chisti M.Y., B. Halard, M. Moo-Young, Liquid circulation in airlift reactors, *Chem. Eng. Sci.* 43 (3) (1988) 451–457.
- Cho B.D., Fane A.G. (2002). Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 209, 391-403.
- Choi E., Eum Y., Gil K.I., Oa S.W. (2004). High strength nitrogen removal from nightsoil and piggery wastes, *Water Sci Technol* 49(5-6), 97-104.
- Choi J.G., Bae T.H., Kirn J.H., Tak T.M., Randall A.A. (2002). The Behavior of Membrane Fouling Initiation on the Crossflow Membrane Bioreactor System, *J. Membr. Sci.* 203, 103.
- Chuang S. H., Ouyang C. F. ,Wang Y. B. (1996). Kinetic competition between phosphorus release and denitrification on sludge under anoxic conditions, *Water Res* 30, 2961-2968.

- Chudacek M.W., A.G. Fane, The dynamics and polarisation in unstirred and stirred ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 21 (1984) 145–160.
- Chung J., Kim Y., Lee D.J., Shim H., Kim J.O. (2006). Characteristics of denitrifying phosphate accumulating organisms in an anaerobic-intermittently aerobic process, *J Environ Eng Sci* 23(6), 977-989.
- Cicek N., Macomber J., Davel J., Suidan M. T., Audic J., Genestet P. (2001). Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Sci Technol* 43, 43.
- Cote P., Buisson H., Pound C., Arakaki G. (1997). Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater, *Desalination* 113, 189.
- Cote P., Buisson H., Praderie M. (1998). Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater. *Water Science and Technology* 38, 437.
- Cui Z.F., S. Chang, A.G. Fane, The use of gas bubbling to enhance membrane processes, *J. Membr. Sci.* 221 (2003) 1–35.
- Cui Z.F., T. Taha, Enhancement of ultrafiltration using gas sparging: a comparison of different membrane modules, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 249–253.
- De Kerchove A.J., Elimelech M. (2006). Structural growth and viscoelastic properties of adsorbed alginate layers in monovalent and divalent salts, *Macromolecules* 39 (19), 6558.
- De la Torre T., B. Lesjean, A. Drews, M. Kraume, Optimized method for the determination of transparent exopolymer particles (TEP) in activated mixed liquor supernatant, in preparation.
- De la Torre T., B. Lesjean, M. Kraume, A. Drews, Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators, *Water Sci. Technol.* 58 (2008) 1903–1909.
- De la Torre T., B. Lesjean, M. Mottschall, A. Drews, A. Iheanaetu, M. Kraume, Filterability assessment in membrane bioreactors using an in-situ filtration test cell, in: *Proceedings of the Aquatech 2008, Amsterdam, October 1–3, 2008.*
- De la Torre T., M. Harff, B. Lesjean, A. Drews, M. Kraume, Characterisation of polysaccharide fouling of an ultrafiltration membrane using model solutions, *Desalination Water Treatm.* 8 (2009) 17–23.
- De la Torre T., V. Iversen, A. Moreau, J. Stüber, Filtration characterization methods in MBR systems: a practical comparison, *Desalination Water Treatm.* 9 (2009) 15–21.
- De la Torre T., V. Iversen, F. Meng, J. Stüber, A. Drews, B. Lesjean, M. Kraume, Searching for a universal fouling indicator for MBR, *Desalination Water Treatm.* 18 (2010) 264–269.

- Delgado S., R. Villarroel, E. González, Effect of the shear intensity on fouling in a submerged membrane bioreactor for wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 173–181.
- Di Trapani D., Capodici M., Cosenza A., Di Bella G., Mannina G., Torregrossa M., Viviani G. (2011). Evaluation of biomass activity and wastewater characterization in a UCT-MBR pilot plant by means of respirometric techniques, *Desalination* 269, 190-197.
- Dong B., S. Jiang, Characteristics and behaviors of soluble microbial products in sequencing membrane bioreactors at various sludge retention times, *Desalination* 243 (2009) 240–250.
- Draget K.I., Smidsrød O., Skjak-Bræk G., in: A. Steinbüchel, S.K. Rhee (Eds.), *Alginates from Algae, Polysaccharides and Polyamides in the food industry. Properties, Production and Patents*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2005.
- Drews A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterisation, contradictions, cause and cures, *J. Membr. Sci.* 363, 1–28
- Drews A., A. Shammay, T. de la Torre, V. Chen, P. Le-Clech, On the representativeness of model polymers in fouling research, in: Presented at ICOM, Honolulu, July 12–18, 2008.
- Drews A., C.-H. Lee, M. Kraume, Membrane fouling—a review on the role of EPS, *Desalination* 200 (2006) 186–188.
- Drews A., H. Arellano-Garcia, J. Schöneberger, J. Schaller, G. Wozny, M. Kraume, Model-based recognition of fouling mechanisms in membrane bioreactors, *Desalination* 236 (2009) 224–233.
- Drews A., H. Arellano-Garcia, J. Schöneberger, J. Schaller, M. Kraume, G. Wozny, Improving the efficiency of membrane bioreactors by a novel model based control of membrane filtration, in: V. Plesu, P.S. Agachi (Eds.), *17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, Computer- Aided Chemical Engineering*, vol. 24, 2007, pp. 345–350.
- Drews A., H. Prieske, E.-L. Meyer, G. Senger, M. Kraume, Advantageous and detrimental effects of air-sparging in membrane filtration: bubble movement, exerted shear and particle classification, in: *12th AMK*, Aachen, 2008.
- Drews A., J. Mante, V. Iversen, M. Vocks, B. Lesjean, M. Kraume, Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBR, *Water Res.* 41 (2007) 3850–3858.
- Drews A., M. Kraume, Process improvement by application of membrane bioreactors, *Trans. IChemE A3, Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 276–284.
- Drews A., M. Vocks, U. Bracklow, V. Iversen, M. Kraume, Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination* 231 (2008) 141–149.

- Drews A., M. Vocks, V. Iversen, B. Lesjean, M. Kraume, Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance, *Desalination* 192 (2006) 1–9.
- Dubois M., K.A. Gilles, J.K. Hamilton, P.A. Rebers, F. Smith, Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.* 28 (1956) 350–356.
- Ducom G., F.P. Puech, C. Cabassud, Air sparging with flat sheet nanofiltration: a link between wall shear stresses and flux enhancement, *Desalination* 145 (2002) 97–102.
- Ducom G., F.P. Puech, C. Cabassud, Gas/liquid two-phase flow in a flat sheet filtration module: measurement of local wall shear stresses, *Can. J. Chem. Eng.* 81 (2003) 771–775.
- Eckenfelder W., Grau P. (1998). Activated sludge process design and control: Theory and practice (2nd ed.), Lancaster, PA: Technomic.
- Eckstein E.C., Bailey D.G., Shapiro A.H. (1977). Self-diffusion of particles in shear flow of a suspension, *J. Fluid Mech.* 79, 191–208.
- Elmaleh S., N. Ghaffor, Cross-flow ultrafiltration by hydrocarbon and biological solid mixed suspensions, *J. Membr. Sci.* 118 (1996) 111–120.
- EPA (1989). EPA/ASCE design manual on fine pore aeration. Cincinnati, Ohio: EPA.
- Ernst M., R. Mehrez, A. Drews, V. Iversen, M. Kraume, M. Jekel, Continuous measurement and control of fouling active compounds in membrane bioreactor systems, *Water Sci. Technol.* 56 (7) (2007) 11–19.
- Essemiani K., G. Ducom, C. Cabassud, A. Liné, Spherical cap bubbles in a flat sheet nanofiltration module: experiments and numerical simulation, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 6321–6327.
- Evenblij H., S. Geilvoet, J.H.J.M. van der Graaf, H.F. van der Roest, Filtration characterization for assessing MBR performance: three cases compared, *Desalination* 178 (2005) 115–124.
- Fabrega J., J.C. Renshaw, J.R. Lead, Interactions of silver nanoparticles with *Pseudomonas putida* biofilms, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9004–9009.
- Fan X.J., Urbain V., Qian Y., Manem J. (1996). Nitrification and mass balance with a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *Water Sci Technol* 34, 129–136.
- Fane A.G., A. Yeo, A. Law, K. Parameshwaran, F. Wicaksana, V. Chen, Low pressure membrane processes—doing more with less energy, *Desalination* 185 (2005) 159–165.
- Fane A.G., MBRs and the TMP jump—self accelerating fouling phenomena, in: *Book of Proceedings of the Final MBR-Network Workshop*, Berlin, 2009, 5–6.

- Fane A.G., Submerged membrane processes-factors affecting performance in hybrid systems & MBRs, in: AWA Specialty Conference-Membranes & Desalination, Adelaide, February 23-25, 2005.
- Ferrando M., A. Rozek, M. Zator, F. López, C. Güell, An approach to membrane fouling characterization by confocal scanning laser microscopy, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 283–293.
- Field R., An integral analysis of crossflow filtration, in: ICOM 2008, Honolulu, July 12–18, 2008.
- Field R.W., D. Wu, J.A. Howell, B.B. Gupta, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membr. Sci.* 100 (1995) 259–272.
- Flemming H.C., J. Wingender, Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Part I. Structural and ecological aspects, *Water Sci. Technol.* 43 (2001) 1–8.
- Foley G., P.F. MacLoughlin, D.M. Malone, Preferential deposition of smaller cells during cross-flow microfiltration of a yeast suspension, *Biotechnol. Technol.* 6 (2) (1992) 115–120.
- Frank B.P., Belfort G. (2003). Polysaccharides and sticky membrane surfaces: critical ionic effects, *J. Membr. Sci.* 212, 205–212.
- Frolund B., R. Palmgren, K. Keiding, P.H. Nielsen, Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin, *Water Res.* 30 (1996) 1749–1758.
- Galinha C.F., C. Portugal, G. Carvalho, J.G. Crespo, M.A.M. Reis, Fluorescence spectroscopy as a tool for performance monitoring of membrane bioreactors in wastewater treatment systems, in: *Membrane Technologies for Wastewater Treatment and Reuse (7)*, Proceedings of the 2nd IWA Nat. Young Water Professionals Conference, Berlin, June 4–6, 2007, pp. 45–50.
- Gander M.A., Jefferson B., Judd S.J. (2000). Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality, *Water Sci. Technol.* 41, 205–211.
- Gao M., Yang M., Li H., Wang Y., Pan F. (2004) Nitrification and sludge characteristics in a submerged membrane bioreactor on synthetic inorganic wastewater, *Desalination* 170, 177-185.
- Geilvoet S., J. Van der Graaf, A. Van Nieuwenhuijzen, MBR activated sludge filterability alteration in stress circumstances, in: ICOM 2008, Honolulu, July 12–18, 2008.
- Geilvoet S.P., A.F. van Nieuwenhuijzen, J.H.J.M. van der Graaf, A.A. Moreau, M.C. Lousada Ferreira, MBR activated sludge filterability and quality alteration, in: 6th International Membrane Science and Technology Conference (IMSTEC 07), Sydney, November 5–9, 2007.
- Geilvoet S.P., M. Remy, H. Evenblij, H. Temmink, J.H.J.M. van der Graaf, Tracing membrane foulants in membrane bioreactors by filtration

- characterization and fractionation, *Water Sci. Technol.: Water Supply* 6 (1) (2006) 165–172.
- Geissler S., T. Wintgens, T. Melin, K. Vossenkaul, C. Kullmann, Modelling approaches for filtration processes with novel submerged capillary modules in membrane bioreactors for wastewater treatment, *Desalination* 178 (2005) 125–134.
- Gekas V., Persson K.M., Wahlgren M., Sivik B. (1992). Contact angles of ultrafiltration membranes and their possible correlation to membrane performance, *J. Membr. Sci.* 72 (1992) 293.
- Gerba C.P. (1984). Applied and theoretical aspects of virus adsorption to surfaces, *Adv Appl Microbiol* 30, 133-168.
- Germain E., Stephenson T., Pearce P. (2005). Biomass characteristics and membrane aeration: toward a better understanding of membrane fouling in submerged membrane bioreactors (MBRs), *Biotechnol Bioeng* 90, 316–322.
- Grace H. P. (1956). Structure and performance of filter media, *AIChE J.* 2, 307.
- Green G., Belfort G. (1980). Fouling of ultrafiltration membranes: Lateral migration and the particle trajectory model, *Desalination* 35, 129-147.
- Grelier P., S. Rosenberger, A. Tazi-Pain, Influence of sludge retention time on membrane bioreactor hydraulic performance, *Desalination* 192 (1–3) (2006) 10–17.
- Guglielmi G., D. Chiarani, S.J. Judd, G. Andreottola, Flux criticality and sustainability in a hollow fibre submerged membrane bioreactor for municipal wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 289 (2007) 241–248.
- Guglielmi G., D.P. Saroj, D. Chiarani, G. Andreottola, Sub-critical fouling in a membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: experimental investigation and mathematical modelling, *Water Res.* 41 (2007) 3903–3914.
- Gujer W., Henze M., Mino T., van Loosdrecht M. (1999). Activated sludge model, *Water Sci. Technol.* 39, 183-193.
- Günder B. (1999), PhD Thesis. Das membranbelebungsverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung, University of Stuttgart, Stuttgart.
- Günder B. (2001). The membrane coupled-activated sludge process in municipal wastewater treatment. Lancaster: Technomic Publishing Company Inc.
- Guo W.S., S. Vigneswaran, H.H. Ngo, T.B. Van Nguyen, R. Ben Aim, Influence of bioreaction on a long-term operation of a submerged membrane adsorption hybrid system, *Desalination* 191 (1–3) (2006) 92–99.
- Haberkamp J., A.S. Ruhl, M. Ernst, M. Jekel, Impact of coagulation and adsorption on DOC fractions of secondary effluent and resulting fouling behaviour in ultrafiltration, *Water Res.* 41 (2007) 3794–3802.

- Hai F.I., K. Yamamoto, K. Fukushi, F. Nakajima, Fouling resistant compact hollow-fiber module with spacer for submerged membrane bioreactor treating high strength industrial wastewater, *J. Membr. Sci.* 317 (2008) 34–42.
- Hardt F.W., Clesceri L.S., Nemerow N.L., Washington D.R. (1970). Solid separation by ultrafiltration for concentrated activated sludge, *J Water Pollut Control Fed* 42, 2135.
- Harmant P., P. Aimar, Coagulation of colloids retained by porous wall, *AIChE J.* 42 (1996) 3523–3532.
- Harscoat C., Jaffrin M.Y., Bouzerar R., Courtois J. (1999). Influence of fermentation conditions and microfiltration processes on membrane fouling during recovery of glucuronane polysaccharides from fermentation broths, *Biotechnol. Bioeng.* 65, 500–511.
- Hasar H., Kinaci C., Ünlü A., Tođrul H., Ipek U. (2004). *Biochem Eng J* 20:1.
- He S.B., Xue G., Wang B.Z. (2005). *J Dong Hua Uni (Eng Ed)* 22, 100.
- Hermia J. (1982). Constant pressure blocking filtration law: application to power law non-Newtonian fluids, *Transaction of the Institution of Chemical Engineers* 60, 183–186.
- Hlavacek M., F. Bouchet, Constant flowrate blocking laws and an example of the application to dead-end microfiltration of protein solutions, *J. Membr. Sci.* 82 (1993) 285–295.
- Horan N. (1990). *Biological Wastewater Treatment Systems: Theory and Operation*. Wiley, Chichester.
- Huang X., Gui P., Qian Y. (2001). Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor, *Process Biochem.* 36, 1001-1006.
- Huang X., Gui P., Qian Y. (2001). Effect of sludge retention time on microbial behaviour in a submerged membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 36, 1001-1006.
- Hughes D.J., Z.F. Cui, R.W. Field, U.K. Tirlapur, Membrane fouling by cell–protein mixtures: in situ characterisation using multi-photon microscopy, *Biotechnol. Bioeng.* 96 (6) (2007) 1083–1091.
- Huyskens C., E. Brauns, E. Van Hoof, H. De Wever, A new method for the evaluation of the reversible and irreversible fouling propensity of MBR mixed liquor, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 185–192.
- Hwang B.K., W.N. Lee, K.-M. Yeon, P.-K. Park, C.-H. Lee, I.-S. Chang, A. Drews, M. Kraume, Correlating TMP increases with microbial characteristics in the bio-cake on the membrane surface in a membrane bioreactor, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3963–3968.
- Iranpour R., Magallanes A., Zermeño M., Varsh V., Abrishamchi A., Stenstrom M. (2000). Assessment of aeration basin performance efficiency: sampling methods and tank coverage. *Water Res* 34(12), 3137-3152.

- Ivanovic I., T. Leiknes, Impact of aeration rates on particle colloidal fraction in the biofilm membrane bioreactor (BF-MBR), *Desalination* 231 (2008) 182–190.
- Iversen V., H. Koseoglu, N.O. Yigit, A. Drews, M. Kitis, B. Lesjean, M. Kraume, Impact of membrane flux enhancers on respiration and nutrient removal in MBRs, *Water Res.* 43 (2009) 822–830.
- Iversen V., J. Mohaupt, A. Drews, B. Lesjean, M. Kraume, Side effects of the flux enhancing in membrane bioreactors, *Water Sci. Technol.* 57 (1) (2008) 117–123.
- Iversen V., R. Mehrez, R.-Y. Horng, C.-H. Chen, F. Meng, A. Drews, B. Lesjean, M. Ernst, M. Jekel, M. Kraume, Fouling mitigation through flocculants and adsorbents addition in membrane bioreactors: comparing lab and pilot studies, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 21–30.
- Jarusutthirak C., G. Amy, J.P. Croué, Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes, *Desalination* 145 (2002) 247–255.
- Jiang T., M.D. Kennedy, W.G.J. van der Meer, P.A. Vanrolleghem, J.C. Schippers, The role of blocking and cake filtration in MBR fouling, *Desalination* 157 (2003) 335–434.
- Jiang T., S. Myngher, D.J.W. De Pauw, H. Spanjers, I. Nopens, M.D. Kennedy, G. Amy, P.A. Vanrolleghem, Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR), *Water Res.* 42 (2008) 4955–4964.
- Jofre J., Olle E., Ribas F., Vidal A., Lucena F. (1995). Potential usefulness of bacteriophages that infect *Bacteroides fragilis* as model organisms for monitoring virus removal in drinking water treatment plants, *Appl Environ Microbiol* 61, 3227–3231.
- Joss A., M. Böhler, D. Wedi, H. Siegrist, Proposing a method for online permeability monitoring in membrane bioreactors, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 497–506.
- Judd S.J. (2006) *The MBR Book*. Elsevier, Oxford, UK.
- Judd S.J. (2011) *The MBR Book (Second edition)*. Elsevier, Oxford, UK.
- Judd S.J., The status of membrane bioreactor technology, *Trends Biotechnol.* 26 (2) (2007) 109–116.
- Kang C.W., J. Hua, J. Lou, W. Liu, E. Jordan, Bridging the gap between membrane bio-reactor (MBR) pilot and plant studies, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 861–871.
- Kang K.S., Pettitt D.J., Xanthan, gellan, welan, and rhamosan, in R.L. Whistler and J.N. BeMiller (Eds.), *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives*, Academic Press, San Diego, CA, 1993, pp. 341–371.

- Katsoufidou K., S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 137–146.
- Kim H., Kim H.S., Yeom I.T., Chae Y.B. (2005). *Water Sci Technol* 51, 465.
- Kim M., G. Nakhla, Comparative studies on membrane fouling between two membrane-based biological nutrient removal systems, *J. Membr. Sci.* 331 (2009) 91–99.
- Kim M.G., G. Nakhla, Membrane fouling propensity of denitrifying organisms, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 197–203.
- Kimura K., T. Miyoshi, T. Naruse, N. Yamato, R. Ogyu, Y. Watanabe, The difference in characteristics of foulants in submerged MBRs caused by the difference in the membrane flux, *Desalination* 231 (2008) 268–275.
- Kimura K., T. Naruse, Y. Watanabe, Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: relation to membrane fouling, *Water Res.* 43 (2009) 1033–1039.
- Knoblock M.D., Sutton P.M., Mishra P.N., Gupta K., Janson A. (1994). Membrane biological reactor system for treatment of oily wastewaters, *Water Environ Res* 66, 133-139.
- Koivunen J., Siitonen A., Heinonen-Tanski H. (2003). Elimination of enteric bacteria in biological-chemical wastewater treatment and tertiary filtration units. *Water Res* 37 (3), 690-698.
- Koseoglu H., N.O. Yigit, V. Iversen, A. Drews, M. Kitis, M. Kraume, Effects of several different flux enhancing chemicals on filterability and fouling reduction of membrane bioreactor (MBR) mixed liquors, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 57–64.
- Krampe J., Krauth K. (2003). Oxygen transfer into activated sludge with high MLSS concentrations. *Water Sci. Technol.* 47, 297-303.
- Kraume M., Bracklow U., Vocks M., Drews A. (2005). Nutrients removal in MBRs for municipal wastewater treatment, *Water Sci. Technol* 51, 391-402.
- Kraume M., D. Wedi, J. Schaller, V. Iversen, A. Drews, Fouling in MBR—what use are lab investigations for full scale operation? *Desalination* 236 (2009) 94–103.
- Kromkamp J., F. Faber, C.G.P.H. Schroën, R.M. Boom, Effects of particle size segregation on crossflow microfiltration performance: control mechanism for concentration polarisation and particle fractionation, *J. Membr. Sci.* 268 (2006) 189–197.
- Kuhn R., A. Pollice, G. Laera, L.L. Palese, R. Lippolis, S. Papa, Standard assays and metaproteomics as new approaches for functional characterization of membrane bioreactor biomass, in: *Membrane Technologies for*

- Wastewater Treatment and Reuse (7), Proceedings of the 2nd IWA Nat. Young Water Professionals Conference, Berlin, June 4–6, 2007, pp. 59–64.
- Larsen P., J.L. Nielsen, T.C. Svendsen, P.H. Nielsen, Adhesion characteristics of nitrifying bacteria in activated sludge, *Water Res.* 42 (2008) 2814–2826.
- Lapidou C.S., B.E. Rittmann, A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Res.* 36 (2002) 2711–2720.
- Le-Clech P., B. Jefferson, I.S. Chang, S.J. Judd, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 227 (2003) 81–93.
- Le-Clech P., B. Jefferson, S.J. Judd, Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 218 (2003) 117–129.
- Le-Clech P., Fouling index for MBR, in: Proceedings of the IWA Workshop Membrane and Fouling Characterisation, Sydney, November 5, 2007.
- Le-Clech P., V. Chen, A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 17–53.
- Le-Clech P., Y. Marselina, Y. Ye, R.M. Stuetz, V. Chen, Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques, *J. Membr. Sci.* 290 (2007) 36–45.
- Lee J., W.-Y. Ahn, C.H. Lee, Comparison of the filtration characteristics between attached and suspended growth microorganisms in submerged membrane bioreactor, *Water Res.* 35 (2001) 2435–2445.
- Lee W.N., I.-J. Kang, C.H. Lee, Factors affecting filtration characteristics in membrane-coupled moving bed biofilm reactors, *Water Res.* 40 (2006) 1827–1835.
- Lee W.N., I.-S. Chang, B.-K. Hwang, P.-K. Park, C.-H. Lee, X. Huang, Changes in biofilm architecture with addition of membrane fouling reducer in a membrane bioreactor, *Process. Biochem.* 42 (4) (2007) 655–661.
- Lee W.N., W.-S. Cheong, K.-M. Yeon, B.-K. Hwang, C.-H. Lee, Correlation between local TMP distribution and bio-cake porosity on the membrane in a submerged MBR, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 50–55.
- Leiknes T., H. Bolt, M. Engmann, H. Ødegaard, Assessment of membrane reactor design in the performance of a hybrid biofilm membrane bioreactor (BF-MBR), *Desalination* 199 (2006) 328–330.
- Lesjean B., E.H. Huisjes, Survey of the European MBR market: trends and perspectives, *Desalination* 231 (2008) 71–81.
- Lesjean B., Gnirss R., Adam C., Kraume M., Luck F. (2003). Enhanced biological phosphorus removal process implemented in membrane bioreactors to improve phosphorus recovery and recycling, *Water Sci. Technol.* 48, 87–94.

- Lesjean B., S. Rosenberger, C. Laabs, M. Jekel, R. Gnirss, G. Amy, Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, in: WEMT 2004, Seoul, 2004, pp. 525–532.
- Li H., A.G. Fane, H.G.L. Coster, S. Vigneswaran, Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 149 (1998) 83–97.
- Li H., A.G. Fane, J. Zhang, A. Geng, Characteristics of membrane fouling by biological materials and optimal operating strategies for membrane bioreactors, in: IMSTEC03, Sydney, November 10–14, 2003.
- Li H., Yang M., Zhang Y., Yu T., Kamagata Y. (2006). Nitrification performance and microbial community dynamics in a submerged membrane bioreactor with complete sludge retention, *J. Biotechnol.* 123, 60–70.
- Li J., F. Yang, Y. Li, F.-S. Wong, H.C. Chua, Impact of biological constituents and properties of activated sludge on membrane fouling in a novel submerged membrane bioreactor, *Desalination* 225 (2008) 356–365.
- Li X., F. Gao, Z. Hua, G. Du, J. Chen, Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling, *Sep. Purif. Technol.* 46 (2005) 19–25.
- Liang S., Y. Zhao, C. Liu, L. Song, Effect of solution chemistry on the fouling potential of dissolved organic matter in membrane bioreactor systems, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 503–511.
- Lim A.L., Bai R. (2003). Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater, *J. Membr. Sci.* 216, 279–290.
- Lim B.S., Choi B.C., Yu S.W., Lee C.G. (2007). Effects of Operational Parameters on Aeration On/Off Time in an Intermittent Aeration Membrane Bioreactor, *Desalination* 202, 77–82.
- Liwarska-Bizukojc E., Bizukojc M. (2005). Digital image analysis to estimate the influence of sodium dodecyl sulphate on activated sludge flocs, *Proc Biochem* 40, 2067–2072.
- Lo Y.M., Yang S.T., Min D.B. (1996). Kinetic and feasibility studies of ultrafiltration of viscous xanthan gum fermentation broth, *J. Membr. Sci.* 117, 237–249.
- Lockhart R.W., Martinelli R.C., Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes, *Chem. Eng. Prog.* 45 (1949) 38–48.
- Loh S.T., U. Beuscher, T.K. Poddar, A.G. Porter, J.M. Wingard, S.M. Husson, S.R. Wickramasinghe, Interplay among membrane properties, protein properties and operating conditions on protein fouling during normal-flow microfiltration, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 93–103.

- Lousada-Ferreira M., S. Geilvoet, A. Moreau, E. Atasoy, P. Krzeminski, A. van Nieuwenhuijzen, J. van der Graaf, MLSS concentration: still a poorly understood parameter in MBR filterability, *Desalination* 250 (2009) 6128–6622.
- Low E.W., Chase H.A. (1999). The effect of maintenance energy requirements on biomass production during wastewater treatment, *Water Res* 33, 847–853.
- Lowry O., N. Rosebrough, A. Farr, R. Randall, Protein measurement with the folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.* 193 (1951) 265–275.
- Lu S.G., T. Imai, M. Ukita, M. Sekine, T. Higuchi, M. Fukagawa, A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products, *Water Res.* 35 (2001) 2038–2048.
- Lubbecke S., Vogelpohl A., Dewjanin W. (1995). Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration, *Water Res* 29, 793–802.
- Lv W., Zheng X., Yang M., Zhang Y., Liu Y., Liu J. (2006). *Proc Biochem* 41, 299
- Lyko S., D. Al-Halbouni, T. Wintgens, A. Janot, J. Hollender, W. Dott, T. Melin, Polymeric compounds in activated sludge supernatant-characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor, *Water Res.* 41 (2007) 3894–3902.
- Lyko S., T. Wintgens, D. Al-Halbouni, S. Baumgarten, D. Tacke, K. Drensla, A. Janot, W. Dott, J. Pinnekamp, T. Melin, Long-term monitoring of a full-scale municipal membrane bioreactor-characterisation of foulants and operational performance, *J. Membr. Sci.* 317 (2008) 78–87.
- Macomber J., Cicek N., Suidan M.T., Davel J., Ginestet P., Audic J.M. (2005). Biological kinetic data evaluation of an activated sludge system coupled with an ultrafiltration membrane. *J Environ Eng* 131(4), 579–586.
- Madaeni S.S., Fane A.G., Grohmann G.S. (1995). Virus removal from water and wastewater using membranes, *J Membr Sci* 102, 65–75.
- Malamis S., A. Andreadakis, Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 3350–3357.
- Mason C.A., Hamer G. (1987). Cryptic growth in *Klebsiella pneumoniae*, *Appl Microbiol Biotechnol* 25, 577–584.
- Masse A., Sperandio M., Cabassud C. (2006). Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time, *Water Res* 40, 2405 – 2415.

- McAdam E., S.J. Judd, R. Gildemeister, A. Drews, M. Kraume, Critical analysis of submerged membrane sequencing batch reactor operating conditions, *Water Res.* 39 (2005) 4011–4019.
- McGahey C., Olivieri V.P. (1993). Mechanisms of viral capture by microfiltration, *Water Sci Technol* 27, 307-310.
- Mehrez R., M. Ernst, M. Jekel, Development of a continuous protein and polysaccharide measurement method by Sequential Injection Analysis for application in membrane bioreactor systems, *Water Sci. Technol.* 56 (6) (2007) 163–171.
- Mehrez R., M. Ernst, M. Jekel, Measurement of proteins with the Lowry method in sludge supernatant: new insights and method modification, *Anal. Bioanal. Chem.*, in preparation.
- Mehrez R., M. Ernst, M. Jekel, Sample pre-treatment device for continuous EPS analysis in membrane bioreactor systems, in: *Membrane Technologies for Wastewater Treatment and Reuse (7)*, Proceedings of the 2nd IWA Nat. Young Water Professionals Conference, Berlin, June 4–6, 2007, pp. 221–229.
- Meng F., A. Drews, R. Mehrez, V. Iversen, M. Ernst, F. Yang, M. Jekel, M. Kraume, Occurrence, source and fate of dissolved organic matter (DOM) in a pilot-scale membrane bioreactor, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8821–8826.
- Meng F., S.R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, F. Yang, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material, *Water Res.* 43 (2009) 1489–1512.
- Menniti A., S. Kang, M. Elimelech, E. Morgenroth, Influence of shear on the production of extracellular polymeric substances in membrane bioreactors, *Water Res.* 43 (2009) 4305–4315.
- Metzger U., P. Le-Clech, R.M. Stuetz, F.H. Frimmel, V. Chen, Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 180–189.
- Michael L.S., Fikret K. (2002). *Bioprocess Engineering: Basic Concepts*, 2nd edn. Prentice-Hall International, Upper Saddle River, NJ, USA.
- Min K.N., S.J. Ergas, A. Mermelstein, Impact of dissolved oxygen concentration on membrane filtering resistance and soluble organic matter characteristics in membrane bioreactors, *Water Sci. Technol.* 57 (2) (2008) 161–165.
- Miyoshi T., T. Tsuyuhara, R. Ogyu, K. Kimura, Y. Watanabe, Seasonal variation in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) treating municipal wastewater, *Water Res.* 43 (2009) 5109–5118.
- Mochizuki S., Zydney A.L. (1992). Dextran transport through asymmetric ultrafiltration membranes: comparison with hydrodynamic models, *J. Membr. Sci.* 68, 21.

- Mohammadi T., Kazemimoghadam M., Saadabadi M. (2003). Modelling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination* 157, 369–375.
- Moreau A., M.L. Ferreira, A. van Nieuwenhuijzen, J. van der Graaf, Overview of MBR activated sludge filterability at European scale, in: Presented at 5th IWA-MTC, Beijing, September 1–3, 2009.
- Moreau A.A., N. Ratkovich, I. Nopens, J.H.J.M. van der Graaf, The (in)significance of apparent viscosity in full-scale municipal membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 340 (2009) 249–256.
- Mulherkar P., Van Reis R., (2004). Flex test: a fluorescent dextran test for UF membrane characterization, *J. Membr. Sci.* 236, 171.
- Muller E.B. (1994). PhD Thesis, University of California, Santa Barbara, CA Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology.
- Muller E.B., Stouthamer A.H., Vanverseveld H.W., Eikelboom D.H. (1995). Aerobic domestic wastewater treatment in a pilot-plant with complete sludge retention by cross-flow filtration. *Water Res* 29, 1179.
- Munz G., R. Gori, G. Mori, C. Lubello, Powdered activated carbon and membrane bioreactors (MBRPAC) for tannery wastewater treatment: long term effect on biological and filtration process performances, *Desalination* 207 (1–3) (2007) 349–360.
- Nagaoka H., A. Tanaka, Y. Miyamoto, Measurement of aeration-induced shear stress acting on flat-sheet membrane in submerged-type membrane bioreactor, in: Proceedings of the Asian Waterqual, 2001.
- Nagaoka H., S. Kono, S. Hamaya, Fouling mechanism considering production of utilization- and biomass-associated extracellular polymers in membrane bioreactor, in: Preprints IWA 2nd World Water Congress, Berlin, 2001, p. B1132.
- Nagaoka H., S. Ueda, A. Miya, Influence of bacterial extracellular polymers on the membrane separation activated sludge process, *Water Sci. Technol.* 34 (9) (1996) 165–172.
- Nataraj S., R. Schomäcker, M. Kraume, I.M. Mishra, A. Drews, Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration, *J. Membr. Sci.* 308 (2008) 152–161.
- Ndinisa N.V., A.G. Fane, D.E. Wiley, D.F. Fletcher, Fouling control in a submerged flat sheet membrane system: Part II-Two-phase flow characterization and CFD simulations, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 1411–1445.
- Ng H.Y., Hermanowicz S.W. (2005). *Water Environ Res* 77, 187.
- Ng H.Y., Hermanowicz S.W. (2005). Membrane bioreactor operation at short solid retention times: performance and biomass characteristics, *Water Res* 39, 981–992.

- Ngo H.H., W. Guo, W. Xing, Evaluation of a novel sponge-submerged membrane bioreactor (SSMBR) for sustainable water reclamation, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 2429–2435.
- Ni B.J., F. Fang, W.-M. Xie, M. Sun, G.-Pi. Sheng, W.-H. Li, H.-Q. Yu, Characterization of extracellular polymeric substances produced by mixed microorganisms in activated sludge with gel-permeating chromatography, excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy measurement and kinetic modelling, *Water Res.* 43 (2009) 1350–1358.
- Nywening J.P., H. Zhou, Influence of filtration conditions on membrane fouling and scouring aeration effectiveness in submerged membrane bioreactors to treat municipal wastewater, *Water Res.* 43 (2009) 3548–3558.
- Ognier S., C. Wisniewski, A. Grasmick, Membrane bioreactor fouling in subcritical filtration conditions: a local critical flux concept, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 171–177.
- Ottoson, J., Hansen A., Björleinius B., Norder H., Stenström T. A. (2006). Removal of viruses, parasitic protozoa and microbial indicators in conventional and membrane processes in a wastewater pilot plant, *Water Res* 40 (7), 1449-1457.
- Pan J.R., Y. Sun, C. Huang (2009). Characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactor and its effect on membrane fouling, *Desalination* 250, 778–780.
- Panglish S., Gimbel R. (2004). Formation of Layers of Non-Brownian Particles in Capillary Membranes Operated in Dead-End Mode, *J. Chinese Inst. Chem.Eng.* 35 (1), 77.
- Passow U., A.L. Alldredge, A dye-binding assay for the spectrophotometric measurement of transparent exopolymer particles (TEP), *Limnol. Oceanogr.* 40 (7) (1995) 1326–1335.
- Phattaranawik J., A.G. Fane, A.C.S. Pasquier, W. Bing, Membrane bioreactor with bubble-size transformer: design and fouling control, *AIChE J.* 53 (2007) 243–248.
- Pirt S.J. (1965). The maintenance energy of bacteria in growing cultures. *Proc R Soc Lond B Biol Sci* 163, 224.
- Pollice A., A. Brookes, B. Jefferson, S. Judd, Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors—a review of recent literature, *Desalination* 174 (2005) 221–239.
- Pollice A., Laera G. (2005). Effects of complete sludge retention on biomass build-up in a membrane bioreactor, *Water Sci Technol* 52, 369-375.
- Pollice A., Laera G., Blonda M. (2004). Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention, *Water Res.* 38, 1799-1808.

- Prieske H., A. Drews, M. Kraume, Prediction of the circulation velocity in a membrane bioreactor, *Desalination* 231 (2008) 219–226.
- Prieske H., L. Böhm, A. Drews, M. Kraume, Optimised hydrodynamics for membrane bioreactors with immersed flat sheet membrane modules, *Desalination Water Treatm.* 18 (2010) 270–276.
- Reinthaler F.F., Posch J., Feierl G., Wüst G., Haas D., Ruckebauer G., Mascher F., Marth E. (2003). Antibiotic resistance of *E. coli* in sewage and sludge, *Water Res.* 37(8), 1685-1690.
- Robert K., Homme P., Froiman G., Hoagland D.A. (1982). Molecular-size determination of xanthan polysaccharide, *Carbohydr. Res.* 106, 225–233.
- Rochex A., J.J. Godon, N. Bernet, R. Escudíe, Role of shear stress on composition, diversity and dynamics of biofilm bacterial communities, *Water Res.* 42 (2008) 4915–4922.
- Rodd A.B., Dunstan D.E., Boger D.V. (2000). Characterization of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology, *Carbohydr. Polym.* 42, 159–174.
- Rosalam S., England R. (2006). Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas campestris* sp., *Enzyme Microb. Tech.*, 39, 197–207.
- Rosenberger S., C. Laabs, B. Lesjean, R. Gnirss, G. Amy, M. Jekel, J.-C. Schrotter, Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Water Res.* 40 (2006) 710–720.
- Rosenberger S., H. Evenblij, S. te Poele, T. Wintgens, C. Laabs, The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes-six case studies of different European research groups, *J. Membr. Sci.* 296 (2005) 113–126.
- Rosenberger S., K. Kubin, M. Kraume, Rheology of activated sludge in membrane bioreactors, *Eng. Life Sci.* 2/9 (2002) 269–274.
- Rosenberger S., Kraume M. (2002). Filterability of activated sludge in membrane bioreactors, *Desalination* 146, 373-379.
- Rosenberger S., Kruger U., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M. (2002). Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water, *Water Res* 36, 413.
- Rosenberger S., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M. (2000). Operation of different membrane bioreactors: experimental results and physiological state of the microorganisms, *Water Sci Technol* 41, 269–77.
- Ross W.R., Barnard J.P., Strohwalder N.K.H., Grobler C.J., Sanetra J. (1992). Practical application of the ADUF process to the full-scale treatment of a maize-processing effluent, *Water Sci. Technol.* 25(10), 27-39.

- Ryan F.J. (1959). Bacterial mutation in a stationary phase and the question of cell turnover, *J. Gen. Microbiol.* 21, 530-549.
- Sagbo O., Y. Sun, A. Hao, P. Gu, Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2008) 320–327.
- Sakai Y., Fukase T., Yasui H., Shibata M. (1997). An activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Technol.* 36, 163-170.
- Saroj D.P., G. Guglielmi, D. Chiarani, G. Adreolettola, 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 (2008) 475–482.
- Schaller J., A. Drews, M. Kraume, Analyses and modelling of filtration processes in MBR and test cells, *Desalination* 199 (2006) 507–508.
- Seo G.T., Lee T.S., Moon B.H., Lim J.H., Lee K.S. (2000). *Water Sci Technol* 41, 217.
- Sethi S., Wiesner Mark R., Dennis John E. (2001). Optimization of hollow-fiber design and low-pressure membrane system operation, *J. Environ. Eng.* 127 (6), 485.
- Shahalam A.B.M., Al-Smadi B.M. (1993). *J Environ Sci Health A Environ Sci Eng* 28, 1751.
- She Q., C.Y. Tang, Y.-N. Wang, Z. Zhang, The role of hydrodynamic conditions and solution chemistry on protein fouling during ultrafiltration, *Desalination* 249 (2009) 1079–1087.
- Smith C.V., Gregorio D., Talcott R.M. (1969). The use of ultrafiltration membranes for activated sludge separation. Proceedings of the 24th Annual Purdue Industrial Waste Conference. Purdue University, Lafayette, Indiana, USA.
- Smith P.J., S. Vigneswaran, H.H. Ngo, H. Nguyen, R. Ben-Aim, Application of an automation system and a supervisory control and data acquisition (SCADA) system for the optimal operation of a membrane adsorption hybrid system, *Water Sci. Technol.* 53 (2006) 179–184.
- Smith P.J., S. Vigneswaran, H.H. Ngo, R. Ben-Aim, H. Nguyen, Design of a generic control system for optimising back flush durations in a submerged membrane hybrid reactor, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 99–106.
- Smolders G.J.F., van der Meij J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen J.J. (1995). A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorous removal process, *Biotechnol Bioeng* 47, 277-287.
- Sofia A., W.J. Ng, S.L. Ong, Engineering design approaches for minimum fouling in submerged MBR, *Desalination* 160 (2004) 67–74.
- Sombatsompop K., C. Visvanathan, R. Ben Aim, Evaluation of biofouling phenomenon in suspended and attached growth membrane bioreactor systems, *Desalination* 201 (2006) 138–149.

- Song K.G., Y. Kim, K.-H. Ahn, Effect of coagulant addition on membrane fouling and nutrient removal in a submerged membrane bioreactor, *Desalination* 221 (2008) 467–474.
- Song K.G., Choung Y.K., Ahn K.H., Cho J., Yun H. (2003). Performance of membrane bioreactor system with sludge ozonation process for minimization of excess sludge production, *Desalination* 157, 353–359 .
- Stephenson T., Judd S.J., Jefferson B., Brindle K. (2000). *Membrane bioreactors for wastewater treatment*, IWA Publishing, London.
- Sun D.D., Hay C.T., Khor S.L. (2006). Effects of hydraulic retention time on behavior of start-up submerged membrane bioreactor with prolonged sludge retention time, *Desalination* 195, 209–225.
- Sun F.Y., X.M.Wang, X.-Y. Li, Visualisation and characterisation of bioplomer clusters in a submerged membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 691–697.
- Susanto H., Franzka S., Ulbricht M. (2007). Dextran fouling of polyethersulfone ultrafiltration membranes-Causes, extent and consequences, *J. Membr. Sci.* 296, 147-155.
- Susanto H., H. Arafat, E.M.L. Janssen, M. Ulbricht, Ultrafiltration of polysaccharide–protein mixtures: elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 558–565.
- Susanto H., Ulbricht M. (2005). Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans, *J. Membr. Sci.* 266, 132-142.
- Taha T., Z.F. Cui, Hydrodynamic analysis of upward slug flow in tubular membranes, *Desalination* 145 (2002) 179–182.
- Tardieu E., Grasmick A., Geaugey V., Manem J. (1998). Hydrodynamic control of bioparticle deposition in a MBR applied to wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 147, 1-12.
- Tay J.H., P. Yang, W.Q. Zhuang, S.T.L. Tay, Z.H. Pan, Reactor performance and membrane filtration in aerobic granular sludge membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 304 (2007) 24–32.
- Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 3rd ed., Metcalf & Eddy, McGraw-Hill, New York.
- Teas J. (1983). The dietary intake of Laminarin, a brown seaweed, and breast cancer prevention, *Nutrition and cancer* 4 (3), 217–222.
- Thanh B.X., M. Spérandio, C. Guigui, R. Ben Aim, J. Wan, C. Visvanathan, Coupling sequencing batch airlift reactor (SBAR) and membrane filtration: influence of nitrate removal on sludge characteristics, effluent quality and filterability, *Desalination* 250 (2010) 850–854.
- Thiemig C., T. Murakami, T. Itokawa, Influence of polymer addition on flux and biological performance of a municipal membrane bioreactor, in: IWA

- Regional Conference for Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, Moscow, June 3–6, 2008.
- Trussell R.S., N. Jang, R.P. Merlo, I.S. Kim, S.W. Hermanowicz, D. Jenkins, Changes in mixed liquor and organic foulant properties affect membrane fouling for non-nitrifying and nitrifying conditions, *Water Environ. Res.* 81 (2009) 255–264.
- Trussell R.S., R.P. Merlo, S.W. Hermanowicz, D. Jenkins, The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater, *Water Res.* 40 (2006) 2675–2683.
- Ueda T., Hata K., Kikuoka Y., (1996). Treatment of domestic sewage from rural settlements by a membrane bioreactor, *Water Sci. Technol.* 34 (9), 189-196.
- Ueda T., Horan N.J. (2000). Fate of indigenous bacteriophage in a membrane bioreactor, *Water Res* 34, 2151–2159.
- Ujang Z., Salim M.R., Khor S.L. (2002). The effect of aeration and non-aeration time on simultaneous organic, nitrogen and phosphorus removal using an intermittent aeration membrane bioreactor, *Water Sci Technol* 46, 193-200.
- Van de Ven W., I. Pünt, A. Kempermann, M. Wessling, Unraveling ultrafiltration of polysaccharides with flow field flow fractionation, *J. Membr. Sci.* 338 (2009) 67–74.
- Van de Ven W.J.C. van't Sant K., Punt I.G.M., Zwijnenburg A., Kemperman A.J.B., van der Meer W.G.J., Wessling M. (2008). Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Influence of ionic environment on filtration of alginates, *J. Membr. Sci.* 308, 218-229.
- Van den Brink P., A. Zwijnenburg, G. Smith, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 207–216.
- Van den Broeck R., J. Van Dierdonck, B. Caerts, I. Bisson, B. Kregersman, P. Nijskens, C. Dotremont, J.F. Van Impe, I.Y. Smets, The impact of deflocculation–reflocculation on fouling in membrane bioreactors, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 279–284.
- Van der Gast C.J., B. Jefferson, E. Reid, T. Robinson, M.J. Bailey, S.J. Judd, I.P. Thompson, Bacterial diversity is determined by volume in membrane bioreactors, *Environ. Microbiol.* 8 (6) (2006) 1048–1055.
- Van der Marel P., A. Zwijnenburg, A. Kemperman, M. Wessling, H. Temmink, W. van der Meer, An improved flux-step method to determine the critical flux and the critical flux for irreversibility in a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 24–29.
- Van Loosdrecht M.C.M., Henze M. (1999). Maintenance, endogenous respiration, lysis, decay and predation, *Water Sci Technol* 39, 107-117.

- Van Voorthuizen E.M., Ashbolt N.J., Schafer A.I. (2001). Role of hydrophobic and electrostatic interactions for initial enteric virus retention by MF membranes, *J Membr Sci* 194, 69-79.
- Vela M.C.V., Alvarez Blanco S., Lora Garcia J., Rodriguez E.B. (2008). Analysis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG, *Separation and Purification Technology* 62, 489-498.
- Verrecht B., S. Judd, G. Guglielmi, C. Brepols, J.W. Mulder, An aeration energy model for an immersed membrane bioreactor, *Water Res.* 42 (2008) 4761-4770.
- Wang J.C., Park J.K., Whang, L.M. (2001). Comparison of fatty acid composition and kinetics of phosphorus-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms. *Water Environ. Res.* 73, 704-710.
- Wang X.M., T.D. Waite, Impact of gel layer formation on colloid retention in membrane filtration processes, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 486-494.
- Wang X.M., X.Y. Li, Accumulation of biopolymer clusters in a submerged membrane bioreactor and its effect on membrane fouling, *Water Res.* 42 (2008) 855-862.
- Wang Y., M. Brannock, G. Leslie, Hydrodynamic CFD simulation of mixing in full-scale membrane bioreactors with field experimental validation, in: *ICOM 2008, Honolulu, July 12-18, 2008.*
- Wang Z., Z. Wu, S. Tang, Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, *Water Res.* 43 (2009) 2504-2512.
- Wang Z., Z. Wu, X. Yin, L. Tian, Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: membrane foulant and gel layer characterization, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 238-244.
- Wang Z.W., Y. Liu, J.-H. Tay, Distribution of EPS and cell surface hydrophobicity in aerobic granules, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 69 (2005) 469-473.
- Wasser S.P., Weis A.L. (1999). Therapeutic effects of substances occurring in higher Basidiomycetes mushrooms: a modern perspective, *Critical reviews in immunology* 19 (1), 65-96.
- Wedi D., Design and operating results of full scale MBR in Germany, in: *Proceedings of the IWA-LET Noordwijk, May 2003.*
- Wei Y., Van Houten R.T., Borger A.R., Eikelboom D.H., Fan Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment, *Water Res* 37, 4453-4467.
- Wicaksana F., A.G. Fane, A.W.K. Law, The use of constant temperature anemometry for permeate flow distribution measurement in a submerged hollow fiber system, *J. Membr. Sci.* 339 (2009) 195-203.
- Wilén B.M., Balmer P. (1999). *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Högskola* 391.

- Wisniewski C., Grasmick A. (1998). Floc size distribution in a Membrane Bioreactor and consequences for membrane fouling, *Colloids Surf. A* 138, 403.
- Wozniak T., MBR design and operation using MPE-technology (membrane performance enhancer), *Desalination* 250 (2009) 723–728.
- Wu D.X., J.A. Howell, R.W. Field, Critical flux measurement for model colloids, *J. Membr. Sci.* 152 (1999) 89–98.
- Wu J., P. Le-Clech, R.M. Stuetz, A.G. Fane, V. Chen, Effects of relaxation and backwashing conditions on fouling in membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 324 (2008) 26–32.
- Wu J., P. Le-Clech, R.M. Stuetz, A.G. Fane, V. Chen, Novel filtration mode for fouling limitation in membrane bioreactors, *Water Res.* 42 (2008) 3677–3684.
- Wu J., X. Huang, Effect of mixed liquor properties on fouling propensity in membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 342 (2009) 88–96.
- Wu Z., Z.Wang, S. Huang, S. Mai, C. Yang, X. Wang, Z. Zhou, Effects of various factors on critical flux in submerged membrane bioreactors for municipal wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 56–63.
- Xing C.H., Tardieu E., Qian Y., Wen W.H. (2000). Ultrafiltration membrane bioreactor for urban wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* 177, 73–82.
- Yamamoto K., Hiasa M., Mahmood T., Matsuo T., (1989). Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank, *Water Sci. Technol.* 21 (4-5), 43-54.
- Yang S.F., X.Y. Li, Influences of extracellular polymeric substances (EPS) on the characteristics of activated sludge under non-steady-state conditions, *Process. Biochem.* 44 (2009) 91–96.
- Yang W., N. Cicek, J. Ilg, State-of-the-art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America, *J. Membr. Sci.* 270 (1–2) (2006) 201–211.
- Ye Y., P. Le-Clech, V. Chen, A.G. Fane, B. Jefferson, Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desalination* 175 (2005 a) 7–20.
- Ye Y., P. Le-Clech, V. Chen, A.G. Fane, Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions, *J. Membr. Sci.* 264 (2005 b) 190–199.
- Yeo A.P.S., A.W.K. Law, A.G. Fane, Factors affecting the performance of a submerged hollow fiber bundle, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 969–982.
- Yeo A.P.S., A.W.K. Law, A.G. Fane, The relationship between performance of submerged hollow fibers and bubble-induced phenomena examined by particle image velocimetry, *J. Membr. Sci.* 304 (2007) 125–137.
- Yeom I. T., Lee K. R., Choi Y. G., Kim H. S., Kwon J. H., Lee U. J., Lee Y. H. (2005). A pilot study on accelerated sludge degradation by a high-

- concentration membrane bioreactor coupled with sludge pretreatment, *Water Sci. Tech.* 52, 201-210.
- Yeon K.M., C.H. Lee, J. Kim, Magnetic enzyme carrier for effective biofouling control in the membrane bioreactor based on enzymatic quorum quenching, *Environ. Sci. Technol.* (2009) 7403-7409.
- Yeon K.M., W.-S. Cheong, H.-S. Oh, W.-N. Lee, B.-K. Hwang, C.-H. Lee, H. Beyenal, Z. Lewandowski, Quorum sensing: a new biofouling control paradigm in a membrane bioreactor for advanced wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 380-385.
- Yoon K.H., K.M. Yeon, C.H. Lee, S.H. Lee, T. Swaminathan, Biofilm structure and extracellular polymeric substances in low and high dissolved oxygen membrane bioreactors, *Sep. Sci. Technol.* 41 (7) (2006) 1213-1230.
- Yoon S.H., J.H. Collins, A novel flux enhancing method for membrane bioreactor (MBR) process using polymer, *Desalination* 191 (1-3) (2006) 52-61.
- Yoon S.H., J.H. Collins, D. Musale, S. Sundararajan, S.-P. Tsai, G.A. Hallsby, J.F. Kong, J. Koppes, P. Cachia, Effects of flux enhancing polymer on the characteristics of sludge in membrane bioreactor process, *Water Sci. Technol.* 51 (6-7) (2005) 151-157.
- Yoon S.H., Kim H.S., Lee S. (2004). Incorporation of ultrasonic cell disintegration into a membrane bioreactor for zero sludge production, *Process Biochem.* 39, 1923-1929.
- Yoon T.I., Lee H.S., Kim C.G. (2004). Comparison of pilot scale performances between membrane bioreactor and hybrid conventional wastewater treatment systems, *J Membr Sci.* 242 (1), 5-12.
- Yoshida T., Tanner R.D. (1993). *Bioproducts and bioprocess*, vol. 2. Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.
- Yu H.Y., L.-Q. Liu, Z.-Q. Tang, M.-G. Yan, J.-S. Gu, X.-W. Wei, Mitigated membrane fouling in an SMBR by surface modification, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 409-417.
- Yun M.A., K.M. Yeon, J.S. Park, C.H. Lee, J.S. Chun, D.J. Lim, Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment, *Water Res.* 40 (1) (2006) 45-52.
- Zaloum R., Lessard S., Mourato D., Carriere J. (1994). Membrane bioreactor treatment of oily wastes from a metal transformation mill, *Water Sci. Technol.* 30, 21-27.
- Zator M., Ferrando M., Lopez F., Güell C., Characterization of foulant removal by confocal scanning laser microscopy, *Desalination* 200 (2006) 203-204.
- Zator M., Ferrando M., López F., Güell C., Membrane fouling characterization by confocal microscopy during filtration of BSA/dextran mixtures, *J. Membr. Sci.* 301 (2007) 57-66.

- 
- Zhang B., Yamamoto K. (1996). Seasonal change of microbial population and activities in a building wastewater reuse system using a membrane separation activated sludge process, *Water Sci Technol* 34, 295-308.
- Zhang J., Chua H.C., Zhou J., Fane A.G., Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 54–66.
- Zhang K., Cui Z., Field R.W., Effect of bubble size and frequency on mass transfer in flat sheet MBR, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 30–37.
- Zhang Y., Bu D., Liu C.G., Luo X., Gu P., Study on retarding membrane fouling by ferric salts dosing in membrane bioreactors, in: *Proceedings of the IWA Specialty Conference WEMT, Seoul, June 7–10, 2004.*
- Zhou J., Yang F.L., Meng F.G., An P., Wang D., Comparison of membrane fouling during short-term filtration of aerobic granular sludge and activated sludge, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 1281–1286.
- Zydney A.L., Colton C.K. (1986). A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chem. Eng. Commun.* 47, 1-21.



## APPENDICE 1

Parallelamente all'attività sperimentale, nel corso del dottorato di ricerca si è proceduto al dimensionamento di due impianti MBR side-stream a scale reale con potenzialità di circa 200 a.e., equipaggiati con membrane a fibra cava Siemens. Tali impianti saranno alloggiati nella nuova "Stazione sperimentale per il trattamento di reflui e il monitoraggio ambientale" adiacente al Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale dell'Università di Salerno.

La procedura utilizzata in fase di progetto è la stessa proposta da Judd (2011), attribuendo alle costanti cinetiche valori desunti dalla letteratura scientifica per analoghe condizioni operative.

### CARATTERIZZAZIONE QUALI - QUANTITATIVA DEL REFLUO

Il refluo universitario è, per caratteristiche, assimilabile ad un refluo civile a basso carico. A seguito di una campagna di monitoraggio delle portate e dei carichi inquinanti effettuata nel 2010, risultano i parametri riportati in Tabella 1.

**Tabella 1 Parametri chimico-fisici del refluo di campus universitario di Fisciano (SA).**

Parametro	Valore di riferimento
Portata media ( $Q_m$ )	48 m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup>
Concentrazione influente di BOD <sub>5</sub> ( $S_0$ )	200 mg l <sup>-1</sup>
Concentrazione influente di TKN ( $C_{TKN}$ )	60 mg l <sup>-1</sup>
BOD <sub>5IN</sub>	14,4 kg d <sup>-1</sup>
SSI <sub>IN</sub>	4,32 kg d <sup>-1</sup>
TKN <sub>IN</sub>	2,88 kg d <sup>-1</sup>

### PROGETTAZIONE DEL REATTORE MBR

In presenza di substrato limitante ( $S$ , kg m<sup>-3</sup>), espresso in termini di

BOD<sub>5</sub>, è stata utilizzata la cinetica di Monod (Tchobanoglous et al., 2003) per la stima del tasso di crescita della biomassa ( $\mu$ ):

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_S + S} = 0,154 \text{ h}^{-1}$$

in cui:

- $\mu_m = 0,196 \text{ h}^{-1}$  è il massimo tasso specifico di crescita;
- $S = 200 \text{ g}_{\text{BOD}_5} \text{ m}^{-3}$  è la concentrazione limitante di substrato;
- $K_S = 60 \text{ g}_{\text{BOD}_5} \text{ m}^{-3}$  è il coefficiente di saturazione.

Il massimo tasso specifico di degradazione del substrato risulta pertanto:

$$k = \frac{\mu_m}{Y} = 0,49 \text{ h}^{-1}$$

in cui Y, pari a  $0,4 \text{ g}_{\text{SSV}} \text{ g}_{\text{BOD}_5}^{-1}$ , è l'efficienza di crescita batterica influenzata da fattori ambientali quali pH e temperatura (Eckenfelder e Grau, 1998).

Sostituendo i termini definiti dalle cinetiche di Monod nel bilancio di massa scritto per il sistema, la concentrazione di substrato nell'effluente  $S_e$  risulta:

$$S_e = \frac{K_S(1 - K_e SRT)}{SRT(Yk - K_e) - 1} = 0,26 \frac{\text{g}_{\text{BOD}_5}}{\text{m}^3}$$

dove:

- SRT è l'età del fango assunta pari a 25 d;
- $K_e$  è il coefficiente di decadimento endogeno, uguale a  $0,06 \text{ d}^{-1}$ .

La relazione tra l'efficienza di crescita batterica osservata  $Y_{\text{obs}}$  e Y, governata dalla SRT, è:

$$Y_{\text{obs}} = \frac{Y}{1 - K_e SRT} + \frac{f_d K_e Y SRT}{1 - K_e SRT} = 0,39 \frac{\text{g}_{\text{SSV}}}{\text{g}_{\text{BOD}_5}}$$

dove  $f_d$  è la frazione di biomassa che permane come detrito cellulare, pari a  $0,95 \text{ g}_{\text{SSV}} \text{ g}_{\text{BOD}_5}^{-1}$ .

La quantità di fango eterotrofo prodotta dal sistema biologico ( $M_{X,\text{et}}$ ) per una portata Q di  $48 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  risulta:

$$M_{X,\text{et}} = Y_{\text{obs}} Q (S - S_e) = 3,73 \text{ kg}_{\text{SSV}} \text{ d}^{-1}$$

Nota la SRT di progetto, idonea a garantire la nitrificazione del refluo (Huang et al., 2001), dalla relazione seguente deriva il tasso di crescita specifico per i batteri nitrificanti ( $\mu_n$ ):

$$\mu_n = \frac{1}{SRT} = 0,04 \text{ d}^{-1}$$

La quantità di fango prodotta come conseguenza della nitrificazione risulta:

$$M_{X,aut} = \frac{Y_n Q NO_X}{1 + K_{e,n} SRT} = 0,09 \text{ kg}_{SSV} \text{ d}^{-1}$$

essendo:

- $Y_n = 0,13 \text{ g}_{SSV} \text{ g}_{\text{NH}_4\text{-N}}^{-1}$  l'efficienza del fango nitrificante;
- $K_{e,n} = 0,07 \text{ d}^{-1}$  la costante di decadimento endogeno per la biomassa nitrificante;
- $NO_X$  la concentrazione di TKN ossidato a formare nitrati, derivante dall'equazione di bilancio:

$$NO_X = TKN - N_e - 0,12 \frac{M_{X,et} + M_{X,aut}}{Q} = 30,5 \text{ g m}^{-3}$$

in cui:

- $TKN = 40 \text{ g m}^{-3}$  è la concentrazione di azoto totale Kjeldahl nell'influente;
- $N_e$  è la concentrazione di azoto totale Kjeldahl nell'effluente, assunta nulla.

I valori di  $NO_X$  e  $M_{X,aut}$  sono stati determinati per via iterativa, essendo l'uno dipendente dall'altro.

La quantità di fango prodotta giornalmente dipende dalla crescita della biomassa eterotrofa, dal decadimento endogeno, dallo sviluppo della biomassa nitrificante, oltre che dalla presenza nel refluo di solidi non biodegradabili.

$M_{X,bio}$  rappresenta la quantità totale di fango derivante dalla degradazione del substrato, composta dal fango eterotrofo ( $M_{X,et}$ ) e quello di nitrificazione ( $M_{X,aut}$ ).

I reflui tuttavia contengono quantità di composti volatili non biodegradabili (nbSSV, pari al 25-33% dei SSV) e solidi sospesi totali inerti (iSST) che tendono ad accumularsi nella miscela liquida senza essere degradati.

La quantità di fango complessiva ( $M_{X,SST}$ ) risulta pertanto:

$$M_{X,SST} = \frac{M_{X,bio}}{R} + Q (iSST + nbSSV) = 10,38 \text{ kg}_{SST} d^{-1}$$

essendo R, pari a circa 0,85, il rapporto tra SSV e SSML (Tchobanoglous et al., 2003).

Fissata una concentrazione ( $X$ ) di SST nel reattore pari a  $10 \text{ g l}^{-1}$ , il volume del reattore biologico è pari a:

$$V_{aer} = \frac{M_{X,SST} SRT}{X} = 26 \text{ m}^3$$

Effettuando un bilancio di massa sul volume di controllo rappresentato dal reattore biologico e dal comparto di filtrazione a membrane, l'età del fango resta definita dalla relazione:

$$SRT = \frac{V_{aer} X}{Q_w X + Q_e X_e}$$

essendo:

- $Q_w$  la portata di fango di supero;
- $Q_e$  la portata di refluo effluente;
- $X_e$  la concentrazione di solidi sospesi nell'effluente.

Supponendo nulla la concentrazione di solidi nell'effluente ( $X_e=0$ ) ed ipotizzando la concentrazione dei solidi allontanati pari a quella nel bioreattore aerobico, ne deriva:

$$Q_w = \frac{V_{aer}}{SRT_{aer}} = 1,04 \text{ m}^3 d^{-1}$$

Altro parametro empirico di progetto è il Fattore di carico organico ( $F_{CO}$ ), che per gli impianti in esame, risulta:

$$F_{CO} = \frac{QS}{VX} = 0,05 \frac{\text{kg}_{BOD_5}}{\text{kg}_{SSVMA} d}$$

### Aerazione

La quantità di ossigeno ( $M_O$ ) necessaria alla sopravvivenza della comunità microbica e alla degradazione del carico inquinante può essere ricavata da un bilancio di massa sull'intero sistema (Tchobanoglous et al., 2003):

$$M_O = Q(S - S_e) - 1,42 M_{X,bio} + 4,33 Q NO_X = 10,52 \text{ kg}_{O_2} \text{ d}^{-1}$$

La portata d'aria  $Q_A$  necessaria al sostentamento della biomassa è pertanto:

$$Q_A = \frac{M_O}{24 \rho_A (\text{SOTE}_z z) P_O \alpha \beta \phi} = 42,67 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$$

essendo:

- $\rho_A = 1,2 \text{ kg m}^{-3}$  la densità dell'aria;
- $\text{SOTE}_z = 0,05 \text{ \% m}^{-1}$  l'efficienza del trasferimento di ossigeno in condizioni standard;
- $z = 2 \text{ m}$  la profondità d'immersione dei diffusori;
- $P_O = 20 \text{ \%}$  la percentuale in peso dell'ossigeno nell'aria;
- $\beta = 0,95$  un parametro dipendente dalla salinità della miscela liquida (EPA, 1989);
- $\phi = 1,024$  un fattore correttivo che tiene conto dell'effetto della temperatura sul trasferimento dell'ossigeno nella massa liquida (Iranpour et al., 2000);
- $\alpha$  un coefficiente correttivo che incorpora l'influenza, sul trasferimento dell'ossigeno, della SRT, della portata d'aria e di refluo da trattare, della geometria del reattore, valutato mediante l'espressione:

$$\alpha = e^{-0,083 X} = 0,44$$

proposta da Günder (2001) e successivamente confermata da Krampe e Krauth (2003).

### Progettazione del comparto membrane

Si prevede l'utilizzo di una cella di filtrazione composta da 2 moduli di membrane a fibra cava monolitica, ciascuno con superficie filtrante ( $S_f$ ) di  $38 \text{ m}^2$ . I flussi di permeato garantiti alla temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sono:

- flusso alla portata media =  $25 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;
- flusso sostenibile per 7 giorni consecutivi =  $35 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ;
- flusso sostenibile per 72 ore consecutive =  $45 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

Il flusso netto ( $J_n$ ), calcolato come rapporto tra la portata di progetto e la superficie filtrante totale, risulta:

$$J_n = \frac{Q_p}{S_f} = \frac{2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}}{76 \text{ m}^2} = 26,3 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

Periodicamente è prevista l'interruzione della filtrazione per consentire le operazioni di manutenzione e di pulizia per il contenimento del fouling. Il tempo in cui il sistema è operativo è determinato considerando gli intervalli temporali in cui esso non produce permeato (rilassamento, controlavaggio, pulizia chimica, ecc.) sulla base dei fattori di operatività calcolati mediante la relazione:

$$t [\%] = \frac{100 i}{i + d}$$

dove:

- $i$  è l'intervallo temporale tra un'operazione e la successiva;
- $d$  è la durata di tale operazione.

Il fattore di operatività complessivo deriva dall'espressione:

$$f = \sum_{i=1}^n t_i [\%]$$

In Tabella 3.1 sono riportati i fattori di operatività concernenti le diverse procedure di manutenzione/lavaggio, necessari alla determinazione della portata ( $Q_i$ ) e del flusso di permeato ( $J_i$ ) istantanei:

$$Q_i = \frac{Q_p \text{ 1440 min d}^{-1}}{1314,8 \text{ min d}^{-1}} = 2,19 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$$

$$J_i = \frac{Q_i}{76 \text{ m}^2} = 28,8 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

**Tabella 2 Fattori di operatività per le membrane Siemens (Siemens S.p.A., 2010).**

Parametro	t [%]
Rilassamento	92,31
Pulizia di mantenimento	99,51
Pulizia chimica (cloro)	99,60
Pulizia chimica (acido citrico)	99,80
Fattore di operatività on line	91,31
Tempo totale in operatività	1.314,8 min d <sup>-1</sup>

Il flusso istantaneo  $J_i$  va poi moltiplicato per il coefficiente correttivo  $\eta$  per tener conto della variazione della viscosità dell'acqua con la temperatura:

$$J_i(15\text{ }^\circ\text{C}) = J_i \eta = 28,8 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \times e^{-0.0239 \times (15-20)} = 32,4 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$$

in cui  $T$  è la temperatura dell'acqua in ingresso in  $^\circ\text{C}$ .

Una pompa è dedicata all'estrazione del permeato dai due moduli a membrane.

Al fine di provvedere alla pulizia con aria delle membrane (air scouring), sono necessari  $8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  di aria alle condizioni di portata media.

L'alimentazione del mixed liquor alla cella di filtrazione avviene mediante elettropompa sommersibile.

La portata ( $Q_{ML}$ ) è determinata in accordo alle concentrazioni massime ammissibili nella cella a membrane con riferimento allo schema di funzionamento sotto esplicitato (Figura 1):

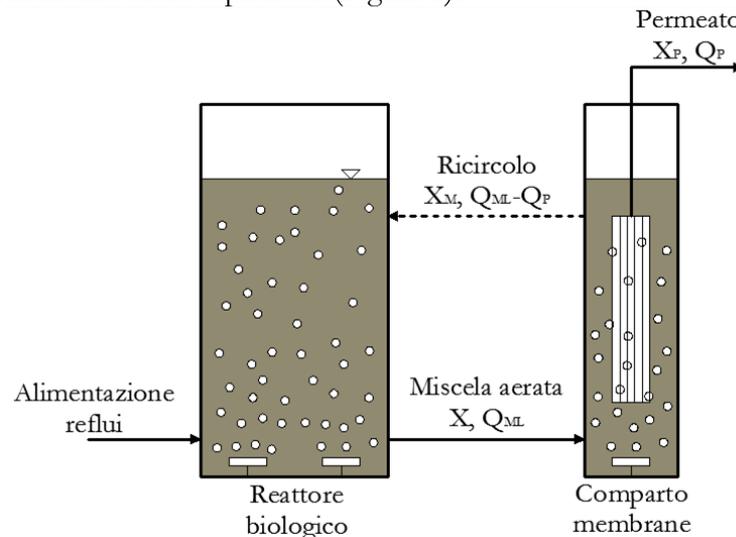


Figura 1 Schematizzazione del comparto membrane (Siemens S.p.A., 2010).

Data la concentrazione di biomassa  $X$  nel bioreattore pari a  $10 \text{ g}_{SSML} \text{ l}^{-1}$ , la portata di miscela aerata  $Q_{ML}$  inviata al comparto membrane risulta:

$$Q_{ML} = \frac{X_M Q_P}{X_M - X} = 10 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

essendo:

- $X_M = 12,5 \text{ g l}^{-1}$  la concentrazione di SSML di progetto nella cella a membrane;
- $Q_p$  la portata media di permeato.