



*Ministero dell'Istruzione,
dell'Università e della Ricerca*



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dipartimento di Ingegneria Civile

Dottorato di Ricerca

in

Rischio e sostenibilità

nei sistemi dell'ingegneria civile, edile ed ambientale

XXXIII (A.A. 2019-2020)

**PROCESSI BIOELETTROCHIMICI A
MEMBRANE DINAMICHE AUTOFORMANTI
INCAPSULATE PER IL TRATTAMENTO
SOSTENIBILE DELLE ACQUE REFLUE**

SOMMARIO/ABSTRACT

Fabiano Castrogiovanni

Tutor

Prof. ing. Vincenzo Belgiorno

Coordinatore

Prof. ing. Fernando Fraternali

Co-Tutor

Prof. ing. Vincenzo Naddeo

Ing. Laura Borea

SOMMARIO

L'accesso all'acqua è diventata una delle principali sfide della società moderna a causa del crescente squilibrio tra la domanda e la disponibilità della risorsa idrica. Gli studi effettuati finora sul trattamento delle acque reflue hanno fortemente migliorato la qualità delle acque depurate e sversate nei corpi idrici minimizzando, al contempo, i rischi per la salute umana e per l'ambiente acquatico.

Norme più stringenti sulla qualità delle acque reflue, unitamente alla scarsità della risorsa idrica, hanno determinato negli anni lo sviluppo di trattamenti avanzati delle acque al fine di assicurare il rispetto dei limiti allo scarico nel corpo idrico ricettore e, al contempo, rendere possibile il riutilizzo delle acque trattate.

Tra le innovazioni significative i bioreattori a membrane (MBR), essendo caratterizzati da notevoli vantaggi rispetto ai processi a fanghi attivi convenzionali (CAS) grazie alla combinazione di processi biologici con sistemi di filtrazione su membrane, stanno trovando sempre più maggiore applicazione per il trattamento delle acque reflue. L'unità biologica dei reattori MBR permette la biodegradazione dei contaminanti mentre le membrane filtranti, in essa integrate, consentono la separazione fisica dell'acqua trattata dalla biomassa. Pertanto, oltre all'elevate efficienze di rimozione, ad un effluente di elevata qualità sostanzialmente disinfettato e a una ridotta produzione di fanghi, tali reattori hanno il vantaggio di diminuire notevolmente gli spazi e, pertanto, gli ingombri richiesti.

Nonostante tali vantaggi, il rapido sporcamento delle membrane, definito con il termine di fouling, e gli elevati costi di investimento delle

membrane limitano ancora oggi una diffusione della tecnologia su larga scala. Il fouling comporta, difatti, una riduzione della permeabilità della membrana nel tempo a causa dello sporcamento della superficie esterna o interna ad opera di depositi che si sono adsorbiti o semplicemente accumulati su di essa durante la filtrazione. Tale fenomeno viene sensibilmente influenzato dalle condizioni operative, dalla tipologia di materiali utilizzati e dalla configurazione delle membrane filtranti, oltre che dalla miscela areata, ricca di colloidali, fango biologico e macromolecole disciolte.

Il fouling determina ancora oggi elevati costi di gestione, dovuti ai consumi energetici per contrastare tale fenomeno tramite frequenti lavaggi chimici o fisici che provocano un deterioramento nel tempo della superficie della membrana, richiedendo ulteriori costi per la loro sostituzione.

Per incrementarne l'efficienza depurativa e ridurre al contempo il fouling delle membrane, tra le diverse alternative prese in considerazione, la combinazione dei processi biologici a membrana con l'applicazione di un campo elettrico, risulta essere un'ottima soluzione, così come dimostrato da recenti studi scientifici. Questa innovativa soluzione, definita con il termine di elettrobioreattore a membrane (eMBR), si basa sullo sviluppo di alcuni meccanismi elettrochimici, che favoriscono la riduzione del fouling e, al contempo, garantiscono una maggiore capacità di rimozione degli inquinanti. I principali meccanismi che si sviluppano quando un campo di corrente elettrica viene applicato in un eMBR sono l'elettrocoagulazione, l'elettrosmosi e l'elettroforesi. Le configurazioni di eMBR utilizzate devono essere valutate sulla base di diverse condizioni operative, in quanto un giusto bilanciamento dei parametri è fondamentale per il raggiungimento degli obiettivi prefissati.

L'applicazione di un campo elettrico intermittente all'interno del comparto biologico permette di ottenere elevate efficienze di rimozione dei contaminanti presenti nelle acque reflue trattate, un effluente di elevatissima qualità tale da poter essere riutilizzato anche per scopi agricoli ed industriali.

Per contenere i costi legati al fouling delle membrane e al contempo promuovere una depurazione sostenibile delle acque reflue anche nei paesi in via di sviluppo, negli ultimi anni la comunità scientifica ha focalizzato l'attenzione sull'utilizzo di materiali a basso costo e/o di recupero da attività industriali.

Le membrane dinamiche autoformanti (SFDM) sono state proposte come un'alternativa promettente alla filtrazione su membrana convenzionale a causa dei loro potenziali vantaggi quali gli elevati flussi operativi, la bassa resistenza alla filtrazione, i lavaggi meno frequenti e i bassi costi di investimento. I solidi sospesi e la biomassa si depositano su un materiale di supporto durante la filtrazione formando uno strato biologico che funge da vera e propria membrana filtrante selettiva in quanto ha una porosità nettamente inferiore al materiale di supporto inserito. La sua formazione è un processo complesso che include diversi meccanismi fisici, chimici e biologici, che portano alla formazione di un primo strato di gel, composto prettamente da EPS, e da un secondo strato di "cake", composto da fiocchi di fango attaccati liberamente.

Anziché membrane di ultra o microfiltrazione, le membrane dinamiche autoformanti utilizzano, come materiale di supporto per la formazione dello strato biologico, materiali accessibili a basso costo con una dimensione dei pori compresa tra 10 e 200 μm , quali tessuti, maglie in acciaio inossidabile, tessuti non tessuti, materiale ceramico. In tal modo, si riducono i costi rispetto ai moduli a membrane convenzionali aumentando

significativamente il flusso di permeato, minimizzando il fouling e riducendo l'aerazione durante il processo biologico.

La principale differenza rispetto alle membrane tradizionali riguarda, pertanto, la dimensione dei pori più elevata, che ne limita però l'applicazione in quanto l'effluente ricavato nella fase iniziale del processo ha una qualità inferiore rispetto a quello ottenuto con membrane convenzionali. La qualità non costante dell'effluente rimane, difatti, uno svantaggio significativo di tale processo, soprattutto durante la fase di formazione del fouling dopo lunghi periodi operativi. Formandosi lo strato biologico, che funge da membrana filtrante, sulla superficie esterna del materiale di supporto è soggetto, infatti, a fenomeni di instabilità a causa delle variazioni idrodinamiche all'interno del sistema, variazioni del flusso, dell'aerazione e dei solidi in ingresso e aumento del fouling nel tempo.

Nella ricerca di approcci innovativi per il contenimento del fouling, negli ultimi anni sta prendendo piede una nuova forma di trattamento che non solo agisce nella mitigazione del fouling ma influenza positivamente anche le performance depurative del processo. Il processo innovativo consiste nell'aggiunta di inoculi di microalghe nella miscela areata, i quali vanno ad interagire con il fango attivo, dando vita ai bioreattori alghe-fanghi attivi (Activated-Algae-Sludge) a membrana (AAS-MBR).

Le alghe, difatti, possono fornire ossigeno ai batteri aerobi eterotrofi per mineralizzare gli inquinanti organici, che a loro volta rilasciano CO₂ dalla respirazione batterica e che venendo utilizzata dalle alghe non è dispersa nell'ambiente, come avviene nei processi convenzionali. La crescita della popolazione batterica favorita dalle alghe, inoltre, porta ad un maggiore assorbimento di ammoniaca e fosfati, incrementando le performance depurative del sistema. Studi scientifici recenti mostrano una

notevole mitigazione del fouling in questi innovativi sistemi e, inoltre, un aumento di permeabilità della membrana. Inoltre, la presenza delle alghe va ad inibire la produzione di batteri filamentosi che, data la loro forma, attraggono le particelle di fango e producono un grande quantitativo di filamenti nel bioreattore. Di conseguenza, si inibisce l'agglomerazione dei fiocchi, i quali tenderebbero a depositarsi sulla superficie della membrana, andando a causare gravi incrostazioni.

L'attività sperimentale si è articolata in cinque fasi: progettazione, realizzazione e deposito di brevetto di un'innovativa membrana dinamica autoformante incapsulata per la depurazione delle acque reflue; progettazione e costruzione di un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) su scala di laboratorio; progettazione e costruzione di un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR) su scala di laboratorio, che integrava i processi di filtrazione con i processi elettrochimici; progettazione e costruzione di un bioreattore a membrana operante con inoculo costituito da una miscela di fango attivo e alghe (AAS-MBR) su scala di laboratorio ed integrazione con processi elettrochimici (e-AAS-MBR) e utilizzo di membrane sia tradizionali che dinamiche autoformanti incapsulate (AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR); progettazione e costruzione di un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR) a scala pilota, che integrava i processi di filtrazione con i processi elettrochimici ed utilizzo di refluo reale prelevato in continuo dall'impianto reale di Battipaglia (Salerno).

Le prime tre fasi dell'attività di ricerca sono state condotte presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università di Salerno (Italia). La quarta fase è stata eseguita in modalità smart working in collaborazione con il Laboratorio di Ingegneria Chimica e Ambientale

(LEQUIA) dell'Università di Girona (Spagna) e fisicamente presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università di Salerno (Italia). La quinta fase è stata svolta durante il tirocinio formativo presso l'azienda ASIS S.p.a (Salerno). Tale tirocinio era previsto nell'ambito del progetto della borsa di dottorato aggiuntiva del Programma Operativo Nazionale Ricerca e Innovazione 2014-2020 (CCI 2014IT16M2OP005), Fondo Sociale Europeo, Azione I.1 “Dottorati Innovativi con caratterizzazione Industriale”, finanziato dal Ministero dell'Università e della Ricerca.

Sono state testate in primo luogo le capacità di rendimento depurativo del modulo a membrana progettato e realizzato all'interno di un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) a scala di laboratorio ed operante con refluo sintetico. I risultati ottenuti sono stati successivamente confrontati con i dati di letteratura che utilizzano membrane tradizionali per la fase di filtrazione, al fine di verificare la fattibilità tecnica del sistema proposto. Dal confronto con tali dati è stato possibile osservare come i risultati ottenuti siano del tutto confrontabili con quelli ottenuti con una membrana tradizionale, infatti in tale sistema le efficienze di rimozione raggiunte sono state del $95,55 \pm 1,44$ % per il COD e del $95,27 \pm 1,40$ % per il DOC rispetto al $97,7 \pm 1,11$ % per il COD e del $97,18 \pm 0,93$ % per il DOC ottenuti nel reattore MBR convenzionale. Le efficienze di rimozione dell' NH_4^+ -N e del PO_4^{3-} -P sono state pari al $55,50 \pm 12,30$ % e $47,48 \pm 15,51$ %, rispettivamente, rispetto a $38,05 \pm 11,49$ % e $27,97 \pm 10,67$ %, rispettivamente registrate in un MBR convenzionale.

In un secondo momento sono stati combinati insieme i bioreattori a membrana dinamica autoformante incapsulata con i processi elettrochimici (e-ESFDMBR) operanti con differenti densità di corrente (0, 0.3, 0.5, 0.9

mA/cm²) al fine di verificare il ruolo del campo elettrico nel processo di depurazione, nelle concentrazioni dei precursori del fouling e nell'andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità. All'aumentare della densità di corrente applicata si è verificato un miglioramento delle performance depurative e una diminuzione progressiva delle concentrazioni dei precursori del fouling. Le efficienze di rimozione del COD sono state pari rispettivamente a $98,96 \pm 0,9$ %, $99,01 \pm 0,24$ % e $99,32 \pm 0,56$ % per l' e-ESFDMBR operante a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm², le efficienze di rimozione del DOC sono state pari rispettivamente a $96,15 \pm 0,48$ %, $97,30 \pm 2,38$ % e $98,70 \pm 0,57$ % per l'e-ESFDMBR operante a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm², l'efficienza di rimozione dell'azoto ammoniacale (NH₄-N) è stata del $98,83 \pm 0,66$ %, $99,21 \pm 1,20$ % e $99,36 \pm 0,39$ % rispettivamente per l'e-ESFDMBR operante a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm². Anche le efficienze di rimozione dell'azoto totale (TN) sono aumentate progressivamente all'aumentare della densità di corrente applicata raggiungendo valori del $63,64 \pm 0,48$ %, $75,75 \pm 2,45$ % e del $80,15 \pm 2,32$ nei rispettivi e-ESFDMBR operanti a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm². Le efficienze di rimozione degli ortofosfati sono invece state pari al 100 % grazie ai processi elettrochimici che hanno fatto combinare tali composti con l'alluminio e, successivamente, sono precipitati all'interno del reattore.

L'integrazione di un bioreattore a membrana con inoculo di alghe e fanghi ha permesso di studiare i processi di depurazione avanzata delle acque reflue tramite l'utilizzo sia di membrane tradizionali che dinamiche autoformanti incapsulate per analizzare e verificare la possibilità di sostituire con successo le membrane tradizionali e allo stesso tempo ridurre i costi della depurazione e produrre un effluente di alta qualità. I risultati ottenuti nel bioreattore operante con inoculo alghe- fanghi attivi, sia con che senza processi elettrochimici e con l'utilizzo di membrane sia tradizionali

che dinamiche autoformanti incapsulate, confrontati con i risultati ottenuti precedentemente con il solo utilizzo dei fanghi attivi e le medesime configurazioni operative, hanno permesso di osservare che la presenza delle alghe giochi un ruolo fondamentale nel miglioramento delle performance depurative e nella mitigazione del fouling di membrana. Le efficienze medie di rimozione del COD sono state pari al $98,35 \pm 0,35\%$ nell'AAS-MBR, $99,12 \pm 0,08\%$ nell'e-AAS-MBR, $97,70 \pm 0,92\%$ nell'AAS-ESFDMBR e $99,11 \pm 0,33\%$ nell'e-AAS-ESFDMBR rispetto al $97,70 \pm 1,10\%$ del sistema MBR, $98,10 \pm 1,70\%$ dell' e-MBR, $95,55 \pm 1,44\%$ dell' ESFDMBR, $99,01 \pm 0,24\%$ dell' e-ESFDMBR. L'efficienza di rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dell'AAS-MBR è stata maggiore del $43,89\%$ rispetto a quella dell'MBR convenzionale, nel sistema e-AAS-MBR l'efficienza di rimozione è stata superiore del $26,61\%$ rispetto all' e-MBR. Nei sistemi operanti con membrana dinamica autoformante l'efficienza di rimozione nel reattore AAS-ESFDMBR è stata del $37,26\%$ superiore rispetto al reattore ESFDMBR, mentre nel reattore e-AAS-ESFDMBR è risultata $1,59\%$ superiore al reattore e-ESFDMBR. L'aumento dell'efficienza di rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ nei sistemi che hanno operato con inoculo alghe-fanghi attivi rispetto a quelli che hanno operato senza alghe è attribuito all'effetto combinato prodotto delle alghe. L'applicazione del campo elettrico ha migliorato la rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dalle acque reflue. La rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ è aumentata del $16,77\%$ nell'e-AAS-MBR rispetto al sistema AAS-MBR, e del $9,94\%$ nel sistema e-AAS-ESFDMBR rispetto al sistema AAS-ESFDMBR. Oltre all'ossidazione dell'ammonio da parte dei batteri presenti nel fango e l'assimilazione da parte delle alghe, un altro meccanismo di rimozione è il processo elettrochimico dove NH_4^+ si combina con gli ioni OH^- e forma NH_3 , che viene successivamente convertito in N_2 (Zhang et al.,

2019). La rimozione media di $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ nell'AAS-MBR era maggiore del 6,43% rispetto a quello nell'MBR convenzionale, nell'e-AAS-MBR era leggermente superiore del 2,66% rispetto a quella dell'e-MBR. Nel reattore AAS-ESFDMBR era superiore del 3,32% rispetto al reattore ESFDMBR, mentre era massima sia nel sistema e-AAS-ESFDMBR che nel sistema e-ESFDMBR.

Ultimo step dell'attività è stato quello di verificare la fattibilità tecnica del sistema proposto e brevettato anche su un impianto a scala pilota con dimensioni notevolmente maggiori ed operante con un refluo reale e in condizioni meteorologiche non controllate. Sono stati testati differenti densità di corrente (0, 0.5, 0.9 mA/cm^2) per comprendere l'influenza del campo elettrico anche in queste differenti condizioni operative. È stata raggiunta un'elevata efficienza di rimozione del COD in tutte le prove effettuate, con una differenza di 2,94 % tra il reattore che ha operato senza processi elettrochimici e quello che ha operato con densità di 0,9 mA/cm^2 , che è risultato essere il più performante in termini di efficienza di rimozione. L'efficienza di rimozione degli UV254 è stata pari a $59,62 \pm 5,89$ % nel reattore in cui non sono stati applicati i processi elettrochimici ed è progressivamente aumentata raggiungendo un valore del $64,52 \pm 1,44$ % nel reattore con densità di corrente pari a 0,5 mA/cm^2 , e un valore di $73,78 \pm 4,89$ % nel caso del reattore con densità di corrente pari a 0,9 mA/cm^2 . L'incremento dell' $\text{NH}_4\text{-N}$ è stato solo del 1,71 % nell'e-ESFDMBR a 0,9 mA/cm^2 e del 1,49 % nell'e-ESFDMBR a 0,5 mA/cm^2 rispetto al reattore che non ha operato con processi elettrochimici. Una significativa variazione delle efficienze di rimozione tra l'ESFDMBR e l'e-ESFDMBR si è registrata per gli ortofosfati ($\text{PO}_4\text{-P}$) grazie al verificarsi dei processi elettrochimici ampiamente discussi. Sia l'e-ESFDMBR operante con densità di corrente pari a 0,5 mA/cm^2 che quello che ha operato con densità di

corrente pari a $0,9 \text{ mA/cm}^2$ hanno fatto registrare una rimozione del $100 \pm 0,00 \%$ rispetto al $28,64 \pm 13,90 \%$ registrata nel reattore ESFDMBR.

In conclusione è possibile osservare come la membrana dinamica autoformante incapsulata riesce a mitigare i problemi delle membrane autoformanti presenti in letteratura e può sostituire con successo le membrane tradizionali. La combinazione dei bioreattori a membrana dinamica autoformante incapsulata con i processi elettrochimici e, l'utilizzo di inoculo alghe-fanghi attivi rappresenta un metodo innovativo e sostenibile per l'aumento delle efficienze di trattamento, per la riduzione dei fanghi, il controllo del fouling e la riduzione delle emissioni di CO_2 in atmosfera.

ABSTRACT

Access to water has become one of the main challenges of modern society due to the growing imbalance between the demand and availability of water resources. Studies carried out so far on wastewater treatment have greatly improved the quality of purified water and discharged into water bodies and, at the same time, minimizing the risks to human health and the aquatic environment.

More stringent regulations on the quality of wastewater, with the scarcity of water resources, have determined over the years the development of advanced water treatments in order to ensure compliance with the limits to discharge into the receiving water body and, at the same time, make it possible to reuse the water treated.

Among the significant innovations, membrane bioreactors (MBR), being characterized by significant advantages over conventional activated sludge processes (CAS) thanks to the combination of biological processes with membrane filtration systems, are finding more and more application for the treatment of wastewater. The biological unit of the MBR reactors allows the biodegradation of contaminants while the filtering membranes, integrated in it, allow the physical separation of the treated water from the biomass. Therefore, in addition to high removal efficiencies, substantially disinfected high quality effluent and reduced sludge production, these reactors have the advantage of significantly reducing space and, therefore, the required overall dimensions.

Despite these advantages, the rapid fouling of the membranes, defined with the term fouling, and the high investment costs of the membranes still limit the widespread use of the technology on a large scale. In fact, fouling

involves a reduction in the permeability of the membrane over time due to fouling of the external or internal surface by deposits that have adsorbed or simply accumulated on it during filtration. This phenomenon is significantly influenced by the operating conditions, the type of materials used and the configuration of the filter membranes, as well as the aerated mixture, rich in colloids, biological sludge and dissolved macromolecules.

Fouling still determines high management costs, due to energy consumption to counteract this phenomenon through frequent chemical or physical washing that cause a deterioration of the membrane surface over time, requiring additional costs for their replacement.

To increase the purification efficiency and, at the same time, to reduce the fouling of the membranes, among the various alternatives considered, the combination of biological membrane processes with the application of an electric field, turns out to be an excellent solution, as demonstrated by recent scientific studies. This innovative solution, defined with the term membrane electrobioreactor (eMBR), is based on the development of some electrochemical mechanisms, which favor the reduction of fouling and, at the same time, guarantee a greater capacity to remove pollutants. The main mechanisms that develop when an electric current field is applied in an eMBR are electrocoagulation, electroosmosis and electrophoresis. The eMBR configurations used must be evaluated on the basis of different operating conditions, as a correct balance of parameters is essential for achieving the set objectives.

The application of an intermittent electric field within the biological compartment allows to obtain high efficiency in the removal of contaminants present in the treated wastewater, an effluent of the highest quality that can also be reused for agricultural and industrial purposes.

In order to contain the costs associated with the fouling of membranes and, at the same time, to promote sustainable wastewater purification also in developing countries, in recent years the scientific community has focused attention on the use of low-cost materials and / or recovery from industrial activities.

Self-forming dynamic membranes (SFDM) have been proposed as a promising alternative to conventional membrane filtration due to their potential advantages such as high operating flows, low resistance to filtration, less frequent washing and low investment costs. The suspended solids and the biomass are deposited on a support material during filtration, forming a biological layer that acts as a real selective filter membrane as it has a significantly lower porosity than the inserted support material. Its formation is a complex process that includes different physical, chemical and biological mechanisms, which lead to the formation of a first layer of gel, composed purely of EPS, and of a second layer of "cake", composed of freely attached sludge flakes. .

Instead of ultra- or microfiltration membranes, dynamic self-forming membranes use, as a support material for the formation of the biological layer, affordable materials with a pore size between 10 and 200 μm , such as fabrics, stainless steel meshes, fabrics non-woven, ceramic material. In this way, costs are reduced compared to conventional membrane modules by significantly increasing of the permeate flow, minimizing fouling and reducing aeration during the biological process.

The main difference with traditional membranes therefore concerns the larger pore size, which however limits its application as the effluent obtained in the initial phase of the process has a lower quality than that obtained with conventional membranes. The non-constant quality of the effluent remains, in fact, a significant disadvantage of this process,

especially during the fouling formation phase after long operating periods. As the biological layer, which acts as a filter membrane, is formed on the external surface of the support material, it is in fact susceptible to phenomena of instability due to hydrodynamic variations within the system, variations in flow, aeration and in input solids and increased fouling over time.

In the search for innovative approaches to contain fouling, in recent years a new form of treatment has been taking hold that not only acts in the mitigation of fouling but also positively influences the purification performance of the process. The innovative process consists in the addition of microalgae inocula in the mixed liquor, which interact with the activated sludge, creating Activated-Algae-Sludge membrane bioreactors (AAS-MBR).

In fact, algae can supply oxygen to heterotrophic aerobic bacteria to mineralize organic pollutants, which in turn release CO₂ from bacterial respiration and which, being used by algae, is not dispersed into the environment, as occurs in conventional processes. The growth of the bacterial population favored by algae also leads to a greater absorption of ammonia and phosphates, increasing the purifying performance of the system. Recent scientific studies show a remarkable mitigation of fouling in these innovative systems and, in addition, an increase in membrane permeability. Furthermore, the presence of algae inhibits the production of filamentous bacteria which, given their shape, attract the sludge particles and produce a large quantity of filaments in the bioreactor. Consequently, the agglomeration of the flakes is inhibited, which would tend to deposit on the surface of the membrane, causing severe encrustations.

The experimental activity was divided into five phases: design, construction and patent filing of an innovative self-forming encapsulated

dynamic membrane for the purification of wastewater; design and construction of an encapsulated self-forming dynamic membrane bioreactor (ESFDMBR) on a laboratory scale plant; design and construction of an encapsulated self-forming dynamic membrane electrobioreactor (e-ESFDMBR) on a laboratory scale plant, which integrated filtration processes with electrochemical processes; design and construction of a membrane bioreactor operating with inoculum consisting of a mixture of activated sludge and algae (AAS-MBR) on a laboratory scale plant and integration with electrochemical processes (e-AAS-MBR) and use of both traditional and encapsulated self-forming dynamic membranes (AAS-ESFDMBR and e-AAS-ESFDMBR); design and construction of an encapsulated self-forming dynamic membrane electrobioreactor (e-ESFDMBR) on a pilot scale plant, which integrated filtration processes with electrochemical processes and use of real wastewater collected continuously from the real plant in Battipaglia (Salerno).

The first three phases of the research activity were conducted at the Sanitary Environmental Engineering Division (SEED) of the University of Salerno (Italy). The fourth phase was performed in smart working mode in collaboration with the Chemical and Environmental Engineering Laboratory (LEQUIA) of the University of Girona (Spain) and physically at the Sanitary Environmental Engineering Division (SEED) of the University of Salerno (Italy).). The fifth phase was carried out during the internship at the company ASIS S.p.a (Salerno). This internship was foreseen as part of the project of the additional doctoral scholarship of the National Operational Program for Research and Innovation 2014-2020 (CCI 2014IT16M2OP005), European Social Fund, Action I.1 "Innovative Doctorates with industrial characterization", funded by the Ministry of University and Research.

First of all, the purification performance capacities of the membrane module designed and built inside an encapsulated self-forming dynamic membrane bioreactor (ESFDMBR) on a laboratory scale plant and operating with synthetic waste were tested. The results obtained were subsequently compared with the literature data using traditional membranes for the filtration phase, in order to verify the technical feasibility of the proposed system. From the comparison with these data it was possible to observe how the results obtained are completely comparable with those obtained with a traditional membrane, in fact in this system the removal efficiencies achieved were $95.55 \pm 1.44\%$ for COD and $95.27 \pm 1.40\%$ for DOC compared to $97.7 \pm 1.11\%$ for COD and $97.18 \pm 0.93\%$ for DOC obtained in the conventional MBR reactor. The removal efficiencies of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ were $55.50 \pm 12.30\%$ and $47.48 \pm 15.51\%$, respectively, compared to $38.05 \pm 11.49\%$ and $27.97 \pm 10.67\%$, respectively recorded in a conventional MBR.

Subsequently, the bioreactors with a self-forming dynamic membrane encapsulated with electrochemical processes (e-ESFDMBR) operating with different current densities (0, 0.3, 0.5, 0.9 mA/cm^2) were combined in order to verify the role of the field in the purification process, in the concentrations of the precursors of fouling and in the trend of transmembrane pressure and turbidity. As the applied current density increased, there was an improvement in purification performance and a progressive decrease in the concentrations of the precursors of fouling. The COD removal efficiencies were respectively $98.96 \pm 0.9\%$, $99.01 \pm 0.24\%$ and $99.32 \pm 0.56\%$ for e-ESFDMBR operating at 0.3, 0.5 and 0.9 mA/cm^2 , DOC removal efficiencies were respectively $96.15 \pm 0.48\%$, $97.30 \pm 2.38\%$ and $98.70 \pm 0.57\%$ for the e-ESFDMBR operating at 0.3 , 0.5 and 0.9

mA/cm^2 , the ammonia nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) removal efficiency was $98.83 \pm 0.66\%$, $99.21 \pm 1.20\%$ and $99.36 \pm 0.39\%$ respectively for the e-ESFDMBR operating at 0.3, 0.5 and $0.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Total nitrogen removal efficiencies (TN) also progressively increased with increasing applied current density, reaching values of $63.64 \pm 0.48\%$, $75.75 \pm 2.45\%$ and 80.15 ± 2.32 in the respective e-ESFDMBR operating at 0.3, 0.5 and $0.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$. The removal efficiencies of orthophosphates were instead equal to 100% thanks to the electrochemical processes that made these compounds combine with aluminum and, subsequently, precipitated inside the reactor.

The integration of a membrane bioreactor with algae and sludge inoculation made it possible to study advanced wastewater purification processes through the use of both traditional and encapsulated self-forming dynamic membranes to analyze and to verify the possibility of successfully replacing the membranes traditional and at the same time to reduce the costs of treatment and to produce a high quality effluent. The results obtained in the bioreactor operating with algae-activated sludge inoculation, both with and without electrochemical processes and with the use of both traditional and encapsulated self-forming dynamic membranes, compared with the results previously obtained with only the use of activated sludge and the same configurations operational, made it possible to observe that the presence of algae plays a fundamental role in the improvement of purification performance and in the mitigation of membrane fouling. The average COD removal efficiencies were $98.35 \pm 0.35\%$ in the AAS-MBR, $99.12 \pm 0.08\%$ in the e-AAS-MBR, $97.70 \pm 0.92\%$ in the AAS-ESFDMBR and $99.11 \pm 0.33\%$ in the e-AAS-ESFDMBR compared to $97.70 \pm 1.10\%$ of the MBR system, $98.10 \pm 1.70\%$ of the e-MBR, $95.55 \pm 1.44\%$ of the ESFDMBR, $99.01 \pm 0.24\%$ of the e-ESFDMBR. The $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal efficiency of the AAS-MBR was 43.89% higher than that of the

conventional MBR, in the e-AAS-MBR system the removal efficiency was 26.61% higher compared to the e-MBR. In systems operating with self-forming dynamic membrane, the removal efficiency in the AAS-ESFDMBR reactor was 37.26% higher than in the ESFDMBR reactor, while in the e-AAS-ESFDMBR reactor it was 1.59% higher than the e-ESFDMBR reactor. The increase in the removal efficiency of NH_4^+ -N in systems that operated with algae-activated sludge inoculation compared to those that operated without algae is attributed to the combined effect produced by algae. The application of the electric field improved the removal of NH_4^+ -N from the wastewater. NH_4^+ -N removal increased by 16.77% in the e-AAS-MBR compared to the AAS-MBR system, and by 9.94% in the e-AAS-ESFDMBR system compared to the AAS-ESFDMBR system. In addition to the oxidation of ammonium by the bacteria present in the sludge and the assimilation by the algae, another mechanism of removal is the electrochemical process where NH_4^+ combines with the OH^- ions and forms NH_3 , which is subsequently converted into N_2 (Zhang et al., 2019). The mean removal of PO_4^{3-} -P in the AAS-MBR was 6.43% higher than that in conventional MBR, in the e-AAS-MBR it was slightly higher by 2.66% than that in the e-MBR. In the AAS-ESFDMBR reactor it was 3.32% higher than in the ESFDMBR reactor, while it was maximum in both the e-AAS-ESFDMBR system and the e-ESFDMBR system.

The last step of the activity was to verify the technical feasibility of the proposed and patented system also on a pilot scale plant with considerably larger dimensions and operating with a real wastewater and in uncontrolled meteorological conditions. Different current densities (0, 0.5, 0.9 mA/cm^2) were tested to understand the influence of the electric field even in these different operating conditions. A high COD removal

efficiency was achieved in all the tests carried out, with a difference of 2.94% between the reactor that operated without electrochemical processes and the one that operated with a density of 0.9 mA/cm^2 , which it was found to be the best performing in terms of removal efficiency. The removal efficiency of UV254 was equal to $59.62 \pm 5.89\%$ in the reactor in which the electrochemical processes were not applied and it progressively increased reaching a value of $64.52 \pm 1.44\%$ in the reactor with density current equal to 0.5 mA/cm^2 , and a value of $73.78 \pm 4.89\%$ in the case of the reactor with current density equal to 0.9 mA/cm^2 . The increase in $\text{NH}_4\text{-N}$ was only 1.71% in the e-ESFDMBR at 0.9 mA/cm^2 and 1.49% in the e-ESFDMBR at 0.5 mA/cm^2 compared to the reactor which he did not work with electrochemical processes. A significant variation in removal efficiencies between ESFDMBR and e-ESFDMBR was recorded for orthophosphates ($\text{PO}_4\text{-P}$) due to the occurrence of the widely discussed electrochemical processes. Both the e-ESFDMBR operating with a current density of 0.5 mA/cm^2 and the one operating with a current density of 0.9 mA/cm^2 showed a removal of $100 \pm 0.00\%$ compared to the $28.64 \pm 13.90\%$ recorded in the ESFDMBR reactor.

In conclusion, it is possible to observe how the encapsulated self-forming dynamic membrane is able to mitigate problems of self-forming membranes present in literature and can successfully replace traditional membranes. The combination of encapsulated self-forming dynamic membrane bioreactors with electrochemical processes and the use of algae-activated sludge inoculation represents an innovative and sustainable method for increasing treatment efficiencies, for sludge reduction, fouling control and the reduction of CO_2 emissions into the atmosphere.