



*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**

Fabiano Castrogiovanni

Tutor

Prof. ing. Vincenzo Belgiorno

Co-Tutor

Prof. ing. Vincenzo Naddeo

Ing. Laura Borea

Coordinatore

Prof. ing. Fernando Fraternali

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

Copyright © 2021 SEED (Sanitary Environmental Engineering Division),
Dipartimento di Ingegneria Civile, Università degli Studi di Salerno – Via ponte don
Mmelillo, 1 – 84084 Fisciano (SA), Italy – web: www.seed.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.

A mia Zia Cira...

*"Questo mondo ha un grave debito sociale verso i poveri
che non hanno accesso all'acqua potabile,
perché ciò significa negare ad essi il diritto
alla vita radicato nella loro inalienabile dignità.*

*Questo debito si salda in parte
con maggiori contributi economici
per fornire acqua pulita e servizi di depurazione
tra le popolazioni più povere.*

*Però si riscontra uno spreco di acqua
non solo nei Paesi sviluppati, ma anche in quelli in via di sviluppo
che possiedono grandi riserve."*

Papa Francesco

INDICE GENERALE

INDICE GENERALE	i
INDICE DELLE FIGURE	v
INDICE DELLE TABELLE	xv
SOMMARIO	xvii
ABSTRACT	xxv
RINGRAZIAMENTI	xxxiii
About the author	xxxv
1 INTRODUZIONE	1
1.1 Obiettivi	4
1.2 Articolazione del lavoro	6
2 TRATTAMENTI INNOVATIVI PER LA DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE: I BIOREATTORI A MEMBRANA	9
2.1 Fondamenti della tecnologia MBR	9
2.2 Classificazione delle membrane	12
2.2.1 Processi di separazione a membrana	12
2.2.2 Materiale delle membrane	14
2.2.3 Strutture e geometria delle membrane	15
2.3 Schemi d'impianto e idraulica di un reattore	20
2.4 Parametri operativi	22
2.4.1 Pressione di trasmembrana (TMP)	23
2.4.2 Flusso di permeato (J)	24
2.4.3 Temperatura	27
2.4.4 Ph	27
2.4.5 Ossigeno disciolto (OD)	28
2.4.6 Tempo di residenza cellulare o età del fango (Sludge Retention Time, SRT)	28
2.5 Parametri progettuali di un sistema MBR	29
2.5.1 Calcolo del volume del reattore biologico	29
2.5.2 Calcolo della superficie della membrana	32
2.5.3 Calcolo della portata di areazione	33
2.6 Il problema del fouling nei bioreattori a membrane	34
2.6.1 Classificazione e meccanismi di formazione del fouling	36
2.6.2 I precursori del fouling: EPS, SMP, TEP	43

2.6.3	Quorum sensing.....	50
2.6.4	Strategie convenzionali e innovative per il controllo del fouling	53
2.6.5	Strategie di ricerca per il controllo del fouling non applicate a scala reale	57
3	APPLICAZIONE DEI PROCESSI ELETTROCHIMICI AI BIOREATTORI A MEMBRANA (e-MBR).....	63
3.1	Design sperimentale.....	64
3.1.1	Parametri operativi dei reattori e-MBR.....	68
3.2	Elettrochimica del processo.....	69
3.3	Elettrocinetica del processo.....	72
3.4	Rimozione dei contaminanti convenzionali ed emergenti ed effetto sui precursori del fouling.....	73
4	BIOREATTORI A MEMBRANE DINAMICHE AUTOFORMANTI	85
4.1	Configurazione dei bioreattori a membrana dinamica autoformante	86
4.2	Meccanismi di formazione e filtrazione.....	89
4.3	Ciclo operativo dei bioreattori a membrana dinamica	92
4.4	Fattori che influenzano le membrane autoformanti.....	97
4.4.1	Materiale di supporto	98
4.4.2	Flusso di filtrazione	103
4.4.3	Proprietà dei fanghi.....	105
4.4.4	Intensità d'areazione	108
4.5	Esperienze sull'applicabilità del processo con reflui reali.....	111
5	MATERIALI E METODI	119
5.1	Membrana dinamica autoformante incapsulata.....	120
5.1.1	Progettazione e realizzazione modulo per la formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata.....	121
5.2	Setup sperimentali	128
5.2.1	Bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR).....	128
5.2.2	ElettroBioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR)	133
5.2.3	Biotecnologie avanzate per la depurazione delle acque reflue: bioreattore ed elettrobioreattore con inoculo alghe-fango attivo	138
5.2.4	Elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota (e-ESFDMBR).....	143
5.3	Preparazione refluo e analisi di laboratorio.....	155

6	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	167	
6.1	Modulo a membrana dinamica autoformante incapsulata	169	
6.1.1	Considerazioni sull'importanza del dispositivo realizzato	169	
6.2	Bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata	173	
6.2.1	Efficienze di rimozione dei contaminanti.....	174	
6.2.2	Formazione della membrana dinamica incapsulata.....	176	
6.2.3	Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità	180	
6.2.4	Andamento dei solidi e dei parametri fisici	181	
6.2.5	Andamento dei precursori del fouling	183	
6.2.6	Analisi microbiologica.....	184	
6.3	ElettroBioreattore a membrana dinamica incapsulata.....	190	
6.3.1	Rimozione della sostanza organica e dei nutrienti	190	
6.3.2	Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità	del permeato	194
6.3.1	Andamento dei solidi e dei parametri fisici	198	
6.3.2	Impatto dei processi elettrochimici sui precursori del fouling	203	
6.4	Biotecnologie avanzate per la depurazione delle acque reflue:	bioreattore ed elettrobioreattore con inoculo alghe-fango attivo	206
6.4.1	Rimozione della sostanza organica e dei nutrienti	207	
6.4.2	Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità	dell'effluente.....	213
6.4.3	Effetto dell'inoculo alghe-fango attivo e dei processi	elettrochimici sui precursori del fouling	217
6.4.4	Andamento dei solidi della clorofilla-a e dei parametri fisici..	220	
6.5	ElettroBioreattore a membrana dinamica incapsulata a scala	pilota	227
6.5.1	Efficienza di rimozione dei contaminanti.....	228	
6.5.2	Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità	234	
6.5.3	Andamento dei solidi nella miscela aerata e parametri fisico-	chimici	239
6.5.4	Andamento dei precursori del fouling	242	
7	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE.....	245	
	Bibliografia	255	

INDICE DELLE FIGURE

Figura 2.1 Diagramma di flusso di un impianto a fanghi attivi (in alto) e MBR (in basso) (dunwellgroup.com).	11
Figura 2.2 Principio di funzionamento di una membrana (Carucci, 2009).	13
Figura 2.3 Modulo a membrana a fibra cava (sepra.it).	16
Figura 2.4 Modulo a membrana a fibra cava (simpec.it).	17
Figura 2.5 Modulo a membrana a piana (tradeindia.com).	18
Figura 2.6 Modulo a membrana tubolare (sepra.it).	19
Figura 2.7 Configurazione impiantistica side stream (D’Antonio and Pirozzi, 2018).	20
Figura 2.8 Configurazione impiantistica di tipo sommersa (D’Antonio and Pirozzi, 2018).	21
Figura 2.9 Configurazione impiantistica di tipo misto (D’Antonio and Pirozzi, 2018).	21
Figura 2.10 Filtrazione “cross flow” (a) e filtrazione “dead end” (b) (El-Safty et al., 2012).	23
Figura 2.11 Schema a blocchi di un impianto MBR (Viviani, 2018)	30
Figura 2.12 Fouling delle membrane (Ricco et al., 2013)	35
Figura 2.13 Fattori che influenzano il fouling (Borea et al., 2018)	35
Figura 2.14 Fouling fisicamente reversibile, chimicamente reversibile, irreversibile e irrecuperabile (Meng et al., 2009)	37
Figura 2.15 Andamento della TMP in funzione delle diverse tipologie di fouling (Meng et al., 2009)	38
Figura 2.16 Formazione del fouling inorganico (Meng et al., 2009)	39
Figura 2.17 Meccanismi di formazione del fouling (Taghvijeloudar et al., 2019)	40
Figura 2.18 Formazione del fouling: (a) pore blocking, (b) cake layer (Meng et al., 2009)	40
Figura 2.19 Andamento qualitativo della pressione transmembrana nel tempo in relazione alle diverse fasi del fouling (Meng et al., 2009)	42
Figura 2.20 Struttura schematica di: (a) un EPS, (b) una cellula e (c) un fiocco di fango (Lin et al., 2014)	44

Figura 2.21 Relazione tra filtrabilità dei fanghi e concentrazione di EPS disciolto (Rosenberger et al., 2005)	45
Figura 2.22 Immagine al SEM che mostra l'effetto del bio-fouling con l'insediamento di una colonia batteriologica sulla superficie della membrana (da Pearce, 2007).	48
Figura 2.23 Relazione tra la concentrazione di C8-HSL e i foulants durante un processo eMBR (Borea et al., 2018).....	52
Figura 2.24 Confronto dell'andamento della TMP tra AS-MBR e MBR convenzionale. (Sun et al., 2018).....	59
Figura 2.25 Valutazione delle strategie di mitigazione del fouling della membrana in un fotobioreattore a membrana algale (Fortunato et al., 2020a)	61
Figura 3.1 Configurazioni eMBR: EC-SMBR e SMEBR (Ensano et al., 2016)	65
Figura 3.2 Schema di funzionamento con osservazione della Zona I e II (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011).....	66
Figura 3.3: Moduli di membrane sommerse con anodi rivestiti in titanio (a sin.) e in ferro (a des.) (Uni et al., 2019).....	68
Figura 3.4 Rappresentazione schematica dei meccanismi di riduzione del fouling negli eMBR (riadattato da Zhang et al., 2015)	74
Figura 3.5 Setup sperimentale eMBR (Zhang et al., 2015)	75
Figura 3.6 Confronto tra i due eMBR e un convenzionale MBR dell'abbattimento delle concentrazioni dei principali contaminanti (Zhang et al., 2015).....	76
Figura 3.7 Confronto dell'andamento della pressione di transmembrana (TMP) tra l'elettro-MBR e l'MBR convenzionale (Hua et al., 2015)	78
Figura 3.8 Schema processo EC (Ensano et al., 2019)	80
Figura 3.9 Efficienze di rimozione dei tre contaminanti farmaceutici analizzati (Ensano et al., 2019)	81
Figura 3.10 Setup sperimentale e-MBR (Borea et al., 2019)	81
Figura 3.11 Concentrazione dei precursori del fouling al variare della densità di corrente applicata (Borea et al., 2019).....	82
Figura 3.12 Schema eMBR pilota (Hasan et al., 2014)	83
Figura 3.13 Percentuali rimozioni ottenute (Hasan et al., 2014)	84
Figura 4.1 Schema di un SFDMBR con configurazione sommersa (Xiong et al., 2016a).....	86
Figura 4.2 Schema di un SFDMBR con configurazione side-stream (Xiong et al., 2014b).....	87

Figura 4.3 Modulo di nylon (a sinistra) e modulo di polivinilidene fluoruro (PVDF) (a destra) (Zhu et al., 2019).....	87
Figura 4.4 Esempi di configurazione di due moduli con filtro a maglia: (a) supporto con cornice di chiusura e guarnizione, (b) supporto in acciaio inossidabile, (c) supporto con maglia in acciaio inossidabili (Chu et al., 2008; Kiso et al., 2005; Rezvani et al., 2014)	88
Figura 4.5 Configurazione di una membrana tubolare (Loderer et al., 2012).....	89
Figura 4.6 Membrana dinamica autoformante (Ersahin et al., 2012).....	91
Figura 4.7 Struttura della membrana dinamica autoformante (Liu et al., 2009).....	92
Figura 4.8 Variazioni di flusso e torbidità durante un ciclo operativo del SFDMBR (Hu et al., 2016a).....	94
Figura 4.9 Modulo membrana dinamica: (A) membrana pulita; (B) membrana dopo ciclo di funzionamento; (C) membrana dopo il controlavaggio con aria; (D) membrana sia dopo il controlavaggio con aria che dopo la spazzolatura della superficie; (a) SEM membrana pulita; (b) SEM di membrana dopo ciclo di funzionamento; (c) SEM della membrana dopo il controlavaggio con aria e (d) SEM della membrana dopo il controlavaggio con aria e la spazzolatura della superficie (Hu et al., 2016a).....	95
Figura 4.10 Rete in acciaio inossidabile dopo il controlavaggio: (a) modulo di supporto; (b) la rete di supporto interna; (c) SEM della parte posteriore della rete di supporto esterna; (e) SEM della parte anteriore della rete di supporto della superficie interna (Chu et al., 2014).....	96
Figura 4.11 Immagini CLSM di (a) strato superiore del DM; (b) strato DM centrale; (c) strato di DM inferiore e (d) sostanze lavate dalla rete di acciaio inossidabile (Chu et al., 2014).....	97
Figura 4.12 Cambiamenti nella (c) torbidità dell'effluente e (d) COD dell'effluente e concentrazioni di ammoniaca durante la prova a lungo termine; (e) flusso medio, torbidità e COD per i filtri a rete con diverse dimensioni dei pori durante la fase stabile (Cai et al., 2018).....	99
Figura 4.13 Variazione della torbidità durante un ciclo operativo di SFDMBR (Hu et al., 2016b).....	100
Figura 4.14 Cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dei pori della membrana non tessuta e della distribuzione delle dimensioni delle particelle dei fanghi attivi in diversi tempi operativi (Wang et al., 2015a)	102

Figura 4.15 Variazione dei profili di flusso e di torbidità degli effluenti durante un ciclo operativo nel C-DMBR e nel PAC-DMBR (Yu et al., 2019b).....	104
Figura 4.16 Flusso critico e TMP della SFDM (Chu et al., 2014)	105
Figura 4.17 PSD nella miscela aerata e nel DM costituente la SFDM (Mohamad Sabaghian et al., 2018).....	106
Figura 4.18 PSD dei fanghi di inoculazione, dei fanghi PAC-DMBR e fanghi C-DMBR (Yu et al., 2019b).....	107
Figura 4.19 PSD di campioni di fanghi attivi nei PAC-DMBR a diverse concentrazioni di PAC (Hu et al., 2017).....	108
Figura 4.20 Concentrazione di SS nell'effluente in diverse condizioni operative: Risultati con una concentrazione di fango attivo di $4,0 \text{ g l}^{-1}$ MLSS (a sinistra) a diverse velocità di flusso e velocità di aerazione di $2 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ (barre chiare) e $8 \text{ l}_n \text{ min}^{-1}$ (barre scure). Risultati corrispondenti a una concentrazione di fanghi di 7 g l^{-1} (a destra) (Fuchs et al., 2005)	109
Figura 4.21 Variazioni della torbidità dell'effluente e del TMP nel tempo in funzione dell'intensità di areazione (Mohamad Sabaghian et al., 2018)	110
Figura 4.22 Diagramma dell'SF-DMBR (Xiong et al., 2016b).....	111
Figura 4.23 Variazione dello spessore della membrana dinamica nel tempo (Xiong et al., 2016b)	112
Figura 4.24 Schema bioreattore e struttura del materiale di supporto (Fan and Huang, 2002)	113
Figura 4.25 Concentrazione dei SS degli effluenti durante i processi di formazione e recupero (Fan and Huang, 2002)	113
Figura 4.26 (a) concentrazioni di COD nell'influente, nel surnatante e nell'effluente; (b) Concentrazioni di $\text{NH}_3\text{-N}$ nell'influente e nell'effluente; (c) efficienze di rimozione di COD e $\text{NH}_3\text{-N}$ dell'intero sistema; (d) Efficienza di rimozione del COD della SFDM (Fan and Huang, 2002)	114
Figura 4.27 Schemi di impianti: (P) pompa di alimentazione; (L) controllo di livello collegato a P; (M) modulo di filtrazione; (E) pompa effluente ; (TMP) manometro pressione di tras membrana ; (air) pompa aria (Vergine et al., 2018).....	115
Figura 4.28 Prestazioni dei due sistemi analizzati (Vergine et al., 2018)	116
Figura 4.29 Andamento della pressione di transmembrana (TMP), della portata e della torbidità degli effluenti nei due sistemi (Vergine et al., 2018)	117

Figura 5.1 Rappresentazione esplosa del dispositivo di supporto per la creazione di una membrana dinamica autoformante incapsulata	123
Figura 5.2 Supporto per la formazione della membrana dinamica autoformante per gli impianti a scala di laboratorio (a) e per l'impianto pilota (b)	124
Figura 5.3 Telai in plexiglass	125
Figura 5.4 Fogli di Dacron	125
Figura 5.5 Materiale plastico per irrigidimento dei fogli di dacron	126
Figura 5.6 Struttura finale utilizzata per gli impianti a scala di laboratorio	127
Figura 5.7 Assemblaggio struttura per formazione membrana dinamica a scala pilota	127
Figura 5.8 Struttura finale utilizzata per l'impianto a scala pilota	128
Figura 5.9 Setup sperimentale bioreattore a membrana dinamica incapsulata (ESFDMBR): (1) Serbatoio di stoccaggio refluo influente; (2) Pompa alimentazione refluo influente; (3) Modulo a membrana dinamica autoformante; (4) Diffusori areazione; (5) Pompa per il controlavaggio membrane; (6) Serbatoio acqua distillata per controlavaggio membrana; (7) Pompa dosatrice estrazione permeato; (8) Serbatoio di stoccaggio del permeato; (9) Data logger.....	129
Figura 5.10 Impianto ESFDMBR a scala di laboratorio presso il laboratorio SEED	129
Figura 5.11 Bioreattore ESFDMBR, particolare	130
Figura 5.12 Bioreattore in plexiglass contenente il supporto per la formazione della membrana dinamica e il sistema di areazione, vista frontale (a sinistra) e pianta (a destra) (modellazione virtuale).....	131
Figura 5.13 Modello virtuale dell'impianto ESFDMBR (modello virtuale).	131
Figura 5.14 Rappresentazione virtuale pompa influente, effluente e controlavaggio	132
Figura 5.15 Particolare del timer, misuratore di pressione e pompa dosatrice permeato.....	133
Figura 5.16 Setup sperimentale elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR): (1) Serbatoio di stoccaggio refluo influente; (2) Pompa alimentazione refluo influente; (3) Modulo a membrane; (4) Diffusori areazione; (5) Catodo cilindrico in acciaio inossidabile; (6) Anodo cilindrico in alluminio; (7) Pompa dosatrice estrazione permeato; (8) Serbatoio di stoccaggio del permeato; (9) Serbatoio acqua distillata per controlavaggio membrana; (10) Pompa per	

il controlavaggio membrane; (11) Generatore di corrente; (12) Data logger.	134
Figura 5.17 Catodo in acciaio inossidabile (sinistra) e anodo in alluminio (destra) (rappresentazione virtuale)	135
Figura 5.18 Posizionamento dei due elettrodi all'interno del bioreattore	135
Figura 5.19 Generatore di corrente (a sinistra) e timer control (a destra)	136
Figura 5.20 Modello virtuale dell'impianto e-ESFDMBR a scala di laboratorio.....	137
Figura 5.21 Particolare dell'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata	137
Figura 5.22 Setup sperimentale bioreattore alghe-fango attivo a membrana (AAsMBR) ed elettrobioreattore alghe-fango attivo a membrana (e-AAsMBR).....	139
Figura 5.23 Catodo in acciaio inossidabile (sinistra) e anodo in alluminio (destra) (rappresentazione virtuale)	140
Figura 5.24 Posizionamento dei due elettrodi all'interno del bioreattore	140
Figura 5.25 Generatore di corrente (a sinistra) e timer control (a destra)	141
Figura 5.26 Impianto AAsMBR ed e-AAsMBR a scala di laboratorio..	142
Figura 5.27 Box in pannelli di lamiera coibentati contenente l'impianto e-ESFDMBR pilota (progettazione virtuale)	144
Figura 5.28 Box in lamiera dopo la realizzazione presso l'impianto di Battipaglia.....	144
Figura 5.29 Schema impianto pilota e-ESFDMBR	145
Figura 5.30 Pompe dosatrici progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	146
Figura 5.31 SerbatoioS1, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	146
Figura 5.32 Quadro elettricoQE con n.3 temporizzatori, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	147
Figura 5.33 Elettrovalvole E1, E2, E3, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	147
Figura 5.34 Generatore di corrente continua (CC), progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	148
Figura 5.35 Manometro portatile e trasduttore di pressione di 2 bar progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)	148

Figura 5.36 Sistema di areazione, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra).....	149
Figura 5.37 Anodo e catodo progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra).....	150
Figura 5.38 Costruzione finale del sistema di areazione su anodo e catodo (a sinistra) e vista dall'alto del reattore (a destra).....	150
Figura 5.39 Interruttore galleggiante, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra).....	151
Figura 5.40 Reimmissione Qpermeato in testa al dissabbiatore	152
Figura 5.41 Vista virtuale dell'impianto a scala pilota.....	152
Figura 5.42 Vista interna dell'impianto sperimentale a scala pilota.....	153
Figura 5.43 Vista virtuale dell'impianto a scala pilota all'interno del box	153
Figura 5.44 Prelievo del campione dal reattore biologico (a sinistra) e campioni per le analisi di laboratorio (a destra).	155
Figura 5.45 Campioni per la determinazione dell'azoto ammoniacale NH_4-N	158
Figura 5.46 Filtrazione a vuoto della miscela areata, filtri dopo stufa ...	158
Figura 5.47 Sonda ad immersione (Hanna HI9829 Multiparameter). ...	159
Figura 5.48 Sonda Hanna Instruments HI9147	159
Figura 5.49 Sonda multiparametrica Hanna Instruments HI99121	160
Figura 5.50 a) Data Logger b) Trasduttore di pressione.	161
Figura 5.51 Trasduttore di pressione con manometro da 2 bar.....	161
Figura 5.52 Analisi TEP con colorante alcian blu.....	163
Figura 6.1 Rappresentazione schematica della membrana dinamica incapsulata.....	170
Figura 6.2 Simulazione virtuale delle fasi iniziali della filtrazione con membrana non ancora formata: elevata torbidità dell'effluente.	170
Figura 6.3 Simulazione virtuale della fase intermedia di filtrazione con notevole riduzione della torbidità dell'effluente.	171
Figura 6.4 Simulazione virtuale della fase di filtrazione con membrana dinamica incapsulata completamente formata ed elevata qualità dell'effluente.	171
Figura 6.5 Simulazione virtuale della formazione della membrana dinamica incapsulata tra i due fogli di dacron (in verde), in entrambi i lati del supporto in plexiglass.	172
Figura 6.6 Simulazione virtuale dell'incrostazione della membrana all'inizio della fase di controlavaggio.	172

Figura 6.7 Simulazione virtuale della rimozione del fouling reversibile tramite la fase di controlavaggio della membrana.....	173
Figura 6.8 Confronto tra le prestazioni dell'ESFDM ottenuti in questo studio e un MBR convenzionale (Borea et al., 2019)	175
Figura 6.9 Confronto delle concentrazioni di NO ₃ all'interno del reattore e nell'effluente nel sistema ESFDMBR con quello MBR (Borea et al., 2019)	176
Figura 6.10 Andamento della torbidità dell'effluente nel tempo	177
Figura 6.11 Foto SEM della superficie della membrana: (a) inizio della formazione della membrana su un dacron da 30 micron; (b) occlusione dei pori e formazione della membrana interna; (c) strato di membrana dinamica incapsulata tra due maglie di dacron alla fine della corsa; (d) superficie esterna della membrana dinamica a contatto con la biomassa nel reattore alla fine della corsa	177
Figura 6.12 Membrana dinamica incapsulata tra due strati di dacron alla fine del run sperimentale.....	179
Figura 6.13 Andamento della pressione di transmembrana e della torbidità dell'effluente nel tempo nel sistema ESFDM.....	180
Figura 6.14 Andamento degli MLTSS e degli MLVSS misurati nel reattore ESFDMBR nel tempo	181
Figura 6.15 Abbondanza relativa per classe (a) e specie (b) nei campioni di ESFDM, miscela aerata ed effluente	189
Figura 6.16 Concentrazione di NO ₃ nei reattori e negli effluenti al variare della corrente applicata	192
Figura 6.17 Efficienze di rimozione nell'e-ESFDMBR con diversa densità di corrente e confronto con l'ESFDMBR.....	193
Figura 6.18 Da sinistra verso destra: elettrodi in alluminio alla fine del run sperimentale con densità di corrente di 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm ²	194
Figura 6.19 Profili della pressione di transmembrana per i diversi runs sperimentali analizzati.....	195
Figura 6.20 Andamento della torbidità del permeato nel tempo per i diversi runs sperimentali testati	197
Figura 6.21 Modulo di membrana dinamica autoformante incapsulata dopo un run sperimentale con processi elettrochimici, vista esterna (a sinistra) e membrana incapsulata tra due strati di dacron (a destra).....	198
Figura 6.22 Concentrazione degli SST e SSV nell'e-ESFDMBR (0.3 mA/cm ²)	199
Figura 6.23 Concentrazione degli SST e SSV nell'e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²)	199

Figura 6.24 Concentrazione degli SST e SSV nell'e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²).....	200
Figura 6.25 Concentrazione dei precursori del fouling nei diversi runs sperimentali analizzati al variare della densità di corrente applicata	205
Figura 6.26 Concentrazione media di NO ₃ nei sistemi operanti con solo fango attivo e con inoculo fango attivo-alghe	210
Figura 6.26 Efficienze medie di rimozione ottenute nei sistemi operanti con solo fango attivo e con inoculo fango attivo-alghe.....	211
Figura 6.28 Alluminio dopo il run sperimentale e-AAS-MBR (a sinistra) e il run e-AAS-ESFDMBR (a destra)	212
Figura 6.29 Andamento della pressione di trasmembrana nei reattori AAS-MBR, AAS-ESFDM, e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDM.....	214
Figura 6.30 Membrana tradizionale nel sistema AAS-MBR prima del lavaggio chimico (a sinistra), AAS-ESFDMBR a fine ciclo (al centro) e e-AAS-ESFDMBR a fine ciclo (a destra).....	215
Figura 6.31 Andamento della torbidità degli effluenti nei sistemi AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR.....	216
Figura 6.32 Membrana dinamica autoformante incapsulata formatasi nel reattore e-AAS-ESFDMBR	217
Figura 6.33 Concentrazione dei precursori del fouling nei sistemi con inoculo alghe-fanghi attivi e con solo fango attivo con utilizzo di membrane tradizionali e membrane dinamiche autoformanti incapsulate	219
Figura 6.34 Andamento della concentrazione di MLTSS nel tempo nei reattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR.....	220
Figura 6.35 Andamento della concentrazione di MLVSS nel tempo nei reattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR.....	221
Figura 6.36 Rapporto tra la clorofilla-a e ML-VSS nella miscela aerata dei bioreattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR.....	223
Figura 6.37 Andamento della concentrazione del COD nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²).....	228
Figura 6.38 Andamento della concentrazione di NH ₄ -N nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²).....	229

Figura 6.39 Andamento della concentrazione di PO ₄ -P nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	230
Figura 6.40 Andamento della concentrazione di UV254 nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	230
Figura 6.41 Efficienze di rimozione dei contaminanti nel reattore a scala pilota nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	233
Figura 6.42 Concentrazione di NO ₃ nei reattori e nei corrispondenti effluenti al variare della densità di corrente applicata.....	234
Figura 6.43 Andamento della pressione di trasmembrana nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	235
Figura 6.44 Membrana dinamica autoformante incapsulata tra due strati di dacron alla fine del run sperimentale presso l'impianto pilota	236
Figura 6.45 Andamento della torbidità dell'effluente nel tempo nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	237
Figura 6.46 Andamento della torbidità del refluo reale influente nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	238
Figura 6.47 Concentrazione dei solidi MLTSS nella miscela aerata dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	240
Figura 6.48 Concentrazione dei solidi MLVSS nella miscela aerata dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	240
Figura 6.49 Andamento dei precursori del fouling in termini di EPS ed SMP, carboidrati e proteine) e TEP dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm ²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm ²)	243

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 2.1 Confronto delle efficienze di depurazione tra l'AS-MBR e MBR convenzionale. (Sun et al., 2018)	60
Tabella 5.1 Concentrazione dei composti costituenti il refluo sintetico (Borea et al., 2019)	156
Tabella 5.2 Piano di campionamento e analisi	157
Tabella 6.1 Analisi granulometrica del ESFDM e della SFDM esterna	179
Tabella 6.2 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico ESFDMBR e nell'effluente depurato	182
Tabella 6.3 Concentrazioni medie dei precursori del fouling e del fouling rate nell'ESFDMBR rispetto all'MBR convenzionale (Borea et al., 2019)	183
Tabella 6.4 Confronto della conta cellulare totale e della conta dei batteri che formano endospore nella miscela aerata e nel biofilm dell'ESFDMBR.	185
Tabella 6.5 Distribuzione dei campioni di colonie nell'ESFDMBR a livello di phylum.....	186
Tabella 6.6 Indici di diversità degli isolati coltivabili totali	190
Tabella 6.7 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.3 mA/cm^2 e nell'effluente.....	201
Tabella 6.8 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.5 mA/cm^2 e nell'effluente.....	202
Tabella 6.9 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.9 mA/cm^2 e nell'effluente.....	203
Tabella 6.10 Valori del fouling rate nei sistemi alghe-fanghi attivi e nei sistemi con solo fango attivo	213
Tabella 6.11 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico AAS-MBR e nell'effluente.....	224
Tabella 6.12 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico AAS-ESFDMBR e nell'effluente	225

Tabella 6.13	Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-AAS-MBR e nell'effluente.....	226
Tabella 6.14	Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-AAS-ESFDMBR e nell'effluente	227
Tabella 6.15	Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico ESFDMBR e nell'effluente.....	241
Tabella 6.16	Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR operante con densità di 0,5 mA/cm ² e nell'effluente	241
Tabella 6.17	Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR operante con densità di 0,9 mA/cm ² e nell'effluente	242

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'addizione 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 CO_2 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/cm^2) 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/cm^2 , 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/cm^2 , l'efficienza di rimozione dell'azoto ammoniacale (NH_4 -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/cm^2 . 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 NH₄⁺-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 NH₄⁺-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 NH₄⁺-N dalle acque reflue. La rimozione di NH₄⁺-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 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 CO₂ 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 CO_2 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 mA/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 $80.15 \pm 2.32\%$ in the respective e-ESFDMBR operating at 0.3, 0.5 and 0.9 mA/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 NH_4^+ -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/cm²) 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/cm², which it was found to be the best performing in terms of removal efficiency. The removal efficiency of UV254 was equal to 59.62 ± 5.89% in the reactor in which the electrochemical processes were not applied and it progressively increased reaching a value of 64.52 ± 1.44% in the reactor with density current equal to 0.5 mA/cm², and a value of 73.78 ± 4.89% in the case of the reactor with current density equal to 0.9 mA/cm². The increase in NH₄-N was only 1.71% in the e-ESFDMBR at 0.9 mA/cm² and 1.49% in the e-ESFDMBR at 0.5 mA/cm² 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 (PO₄-P) due to the occurrence of the widely discussed electrochemical processes. Both the e-ESFDMBR operating with a current density of 0.5 mA/cm² and the one operating with a current density of 0.9 mA/cm² showed a removal of 100 ± 0.00% compared to the 28.64 ± 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 CO₂ emissions into the atmosphere.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio innanzitutto il mio Tutor, il prof. Vincenzo Belgiorno, e i miei Co-Tutor, il prof. Vincenzo Naddeo e l'ing. Laura Borea per la loro professionalità e disponibilità dimostratami durante questi anni di attività.

Un sincero ringraziamento a Paolo Napodano e ad Antonio Buonerba, sempre pronti ad aiutarmi durante l'attività di laboratorio e, a tutti i ragazzi che ho incontrato in questi anni al SEED che hanno alleggerito le mie giornate trascorse in laboratorio.

Ai miei genitori e a mia sorella, che sono il mio punto di riferimento, sempre pronti ad ascoltarmi e a darmi consigli e che mi hanno sostenuto giorno dopo giorno. Grazie perché senza di voi non sarei arrivato in fondo a questo cammino.

Grazie a mio nonno Michele, mia nonna Concetta, mia zia Cira e mio zio Carmelo che non possono gioire con me per questo importante traguardo, ma so che mi guardano da Lassù e spero tanto che siano sempre fieri e orgogliosi di me.

Grazie ai miei zii Antonella ed Epifanio, a mia zia Carmela, alle mie cugine Marcella e Valentina, a mio cognato Alfio e ai miei nonni per l'affetto, il supporto e i consigli che non mi hanno mai fatto mancare e per essermi sempre stati accanto anche nei momenti difficili.

Infine ringrazio tutti i miei parenti, i miei amici e tutti coloro che mi vogliono bene, che giorno dopo giorno mi stanno vicino e non mi fanno mai mancare il loro affetto e la loro presenza.

Fabiano

ABOUT THE AUTHOR

Fabiano Castrogiovanni ha conseguito con lode la laurea magistrale in Ingegneria per l'ambiente ed il territorio nel 2017 presso l'Università degli Studi di Catania, discutendo una tesi dal titolo: "Bonifica di sedimenti marini affetti da severe contaminazioni da idrocarburi del petrolio mediante trattamenti di desorbimento termico a microonde". Nel 2018 è stato ammesso al Corso di Dottorato di Ricerca in Rischio e sostenibilità nei sistemi dell'ingegneria civile, edile ed ambientale presso l'Università degli Studi di Salerno. La sua ricerca è focalizzata sul trattamento delle acque reflue mediante la combinazione di bioreattori a membrane dinamiche autoformanti con processi elettrochimici. Durante il dottorato ha svolto attività di tirocinio presso l'azienda ASIS Spa (Salerno) e attività di ricerca presso l'Università di Girona (Spagna). È autore e coautore di diverse pubblicazioni scientifiche, pubblicate su riviste ed atti di convegni nazionali ed internazionali.

Fabiano Castrogiovanni graduated with honors in Environmental Engineering in 2017 at the University of Catania, discussing a thesis entitled: "Remediation of marine sediments affected by severe contamination of petroleum hydrocarbons through treatments of microwave thermal desorption ". In 2018 he was admitted to the PhD Program in Risk and Sustainability in civil, construction and environmental engineering systems at the University of Salerno. His research is focused on wastewater treatment by combining bioreactors with self-forming dynamic membranes with electrochemical processes. During the PhD he carried out an internship at ASIS Spa (Salerno) and research activity at the University of Girona (Spain). He is the author and co-author of several scientific publications, published in journals and proceedings of national and international conferences.

1 INTRODUZIONE

La crescita della domanda e la carenza di risorse idriche in molte parti del pianeta insieme a normative più stringenti sulla qualità degli effluenti hanno dato un notevole impulso allo sviluppo di tecnologie avanzate per la depurazione e il riutilizzo delle acque reflue. Una tecnologia promettente prevede l'utilizzo di bioreattori a membrana (MBR) in sostituzione dei tradizionali impianti a fanghi attivi che mostrano notevoli limiti. Un impianto MBR separa l'effluente dai fanghi attivi mediante un processo di filtrazione, combinando i processi biologici con la filtrazione a membrana. Gli MBR permettono di ottenere effluenti disinfettati e di altissima qualità, permettono di lavorare con alte concentrazioni di solidi sospesi nella miscela aerata e, quindi, avere una bassa produzione di fanghi da trattare e successivamente smaltire, possono operare con elevata flessibilità verso le fluttuazioni delle concentrazioni influenti, e riducono il volume dei reattori e la superficie occupata (Bagheri and Mirbagheri, 2018; Lin et al., 2014; Schoeberl et al., 2005). Tuttavia, anche se il costo dei moduli si è notevolmente ridotto negli anni, lo sporcamento della membrana, definito col termine *fouling*, rappresenta l'ostacolo principale per l'applicazione su larga scala dei bioreattori a membrana. Il *fouling* porta ad una diminuzione nel tempo della permeabilità della membrana a causa del deposito dei materiali solubili e particolati che vengono adsorbiti o semplicemente accumulati sulla superficie della membrana durante il processo di filtrazione (Bagheri and Mirbagheri, 2018) e comporta ulteriori investimenti economici per procedere alla pulizia dei moduli e/o alla loro sostituzione alla fine della vita utile delle stesse.

Sono stati condotti diversi studi per determinare l'impatto che il *fouling* produce sulla membrana e sull'intero processo di depurazione. Le sostanze maggiormente responsabili dello sporcamento delle membrane sono le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) (Lin et al., 2014; Tan et al., 2014) e i prodotti microbici solubili (SMP) (Drews et al., 2008, 2007). Negli ultimi anni a queste due categorie sono stati aggiunti, in alcuni studi sperimentali (Borea et al., 2019; de la Torre et al., 2008; Villacorte

et al., 2009), le particelle di esapolimeriche trasparenti (TEP) ritenute utili per la caratterizzazione del fouling.

A causa dello sporcamento della superficie filtrante della membrana è necessario intervenire con strategie di mitigazione del fouling, tra queste la più frequente si basa su delle pulizie fisiche e chimiche e sulla necessità di fornire una quantità eccessiva di aria, aumentando il consumo di energia e i costi operativi, oltre a ridurre la vita utile della membrana, che deve essere sostituita comportando ulteriori costi. Oltre ai metodi convenzionali sopra citati, la comunità scientifica ha studiato strategie avanzate per la mitigazione del fouling della membrana (Attour et al., 2014; Bagheri and Mirbagheri, 2018; Millanar-Marfa et al., 2018; Naddeo and Belgiorno, 2018; Pervez et al., 2020; L. Sun et al., 2018a).

Tra le innovazioni maggiormente promettenti molti studi hanno dimostrato che l'integrazione dei processi elettrochimici nei bioreattori a membrana (eMBR) rappresenta un approccio tecnologico alternativo per il controllo del fouling della membrana e l'aumento delle performance depurative del sistema. Diversi meccanismi elettrochimici si verificano quando un campo di corrente continua viene applicato a un bioreattore a membrana come l'elettrocoagulazione, l'elettroosmosi e l'elettroforesi. L'elettrocoagulazione (EC) è considerata il meccanismo principale che influenza la rimozione di materiali organici ad alto potenziale di incrostazione. Inoltre, applicando un campo elettrico si verifica la rimozione dell'acqua legata dal doppio strato elettrico dei fiocchi microbici tramite il meccanismo di elettroosmosi, aumentando così la disidratazione dei fanghi e diminuendo la resistenza specifica alla filtrazione (Ensano et al., 2016). L'elettroforesi è un altro meccanismo elettrochimico utile per rimuovere i materiali organici e ridurre il fouling della membrana in quanto la superficie del fango è caricata negativamente (Millanar-Marfa et al., 2018). Ciò significa che è possibile controllare il movimento dei fanghi mediante l'applicazione di un campo elettrico esterno, controllando così il fouling della membrana. I processi elettrochimici possono essere applicati o come pretrattamento in un manufatto separato dal reattore biologico a membrane o integrati direttamente all'interno del reattore MBR. Sebbene questi studi precedenti abbiano dimostrato il miglioramento delle performance depurative del sistema MBR e, al tempo stesso, la mitigazione del fouling (Borea et al., 2017) risulta necessario comprendere fino in fondo la reale applicazione del processo su scala reale, in quanto ci sono problemi legati

al consumo di energia, al consumo degli elettrodi che devono essere costantemente sostituiti e al possibile deterioramento della membrana che è soggetta all'applicazione del campo elettrico (Bagheri and Mirbagheri, 2018).

L'urgente necessità di utilizzare una tecnologia efficiente dal punto di vista energetico e rispettosa dell'ambiente per ridurre il fouling delle membrane e compensare il consumo di energia che ne deriva ha portato allo sviluppo di innovative membrane dinamiche autoformanti (SFDMBR) a basso costo in sostituzione delle membrane tradizionali, utilizzate per la fase di filtrazione (Sreedha et al., 2018; Xiong et al., 2014a). In tali sistemi è possibile sfruttare il fenomeno del fouling per incrementare le capacità depurative del sistema (Salerno et al., 2017).

I bioreattori a membrane dinamiche autoformanti presentano diversi vantaggi tra i quali si ricordano il facile controllo del fouling, i bassi costi dei materiali utilizzati per le membrane, l'alto flusso di permeato, il basso fabbisogno di energia e l'elevata capacità di trattamento (Xiong et al., 2016a). La caratteristica principale di questo sistema è che la membrana dinamica autoformante, supportata da materiali a basso costo come rete di materiale inerte, nylon, tessuti con dimensione dei pori in un intervallo compreso di 10-200 μm , è generata dalle sostanze presenti nella miscela liquida e funge da vera e propria membrana selettiva in quanto ha una porosità nettamente inferiore alla membrana di supporto stessa (Saleem et al., 2017; Salerno et al., 2017). Tuttavia, sebbene questi studi abbiano ottenuto significativi successi in termini di rimozioni dei contaminanti convenzionali dalle acque reflue, il principale problema di queste innovative membrane è rappresentato dal fatto che nella fase di avvio del sistema l'effluente che viene prodotto è di scarsa qualità; la dimensione dei pori del materiale di supporto per la formazione della membrana dinamica permette alle particelle di fango presenti nel reattore di non essere intrappolate e per questo di finire nell'effluente che avrà torbidità e concentrazioni di inquinanti elevate (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

Altro problema significativo di tali membrane è rappresentato dal fatto che la membrana dinamica autoformante è fortemente influenzata dalle condizioni operative presenti nel reattore in cui essa è inserita. La concentrazione di MLSS o la concentrazione di aria insufflata incidono sia sulla formazione che sulla stabilità della membrana nel tempo che si trova a contatto diretto con la biomassa presente. La difficile

comprensione delle relazioni che si creano tra la qualità del permeato e la struttura della membrana autoformante stessa ostacolano lo sviluppo di questa tecnica su vasta scala (Guan et al., 2018), richiedendo approfondimenti tecnologici per lo sviluppo di tale tecnologia.

Tra le varie soluzioni investigate per la mitigazione del fouling, l'aumento delle efficienze depurative e la riduzione delle emissioni di CO₂ negli impianti di trattamento, un'innovativa soluzione di recentissima investigazione è quella che prevede l'utilizzo di inoculi costituiti da alghe e fanghi attivi (AAS-MBR algal-activated sludge Membrane Bio Reactors) (Fortunato et al., 2020a; L. Sun et al., 2018a). Il trattamento del refluo in tal caso avviene in dei semplici bioreattori a membrana ma, necessita dell'utilizzo di fonti di luce artificiali affinché le alghe svolgano un processo fotoreattivo. I miglioramenti osservati si riflettono sulla qualità del permeato, sulla mitigazione del fouling e sulla riduzione delle emissioni di CO₂ in atmosfera in quanto la CO₂ emessa dai batteri durante il processo viene assorbita e consumata per l'attività vitale delle alghe (Fortunato et al., 2020a; Yang et al., 2018). Trattandosi di una tecnologia molto recente, ad oggi, non sono presenti molti studi se non legati a impianti a scala di laboratorio. Tale tecnologia necessita quindi di una maggiore attenzione per poter sfruttare a fondo i vantaggi che sembra riesca a garantire nel processo di depurazione delle acque reflue.

1.1 OBIETTIVI

In accordo ai limiti della letteratura scientifica di settore analizzata e sopra evidenziati, il progetto di ricerca è stato finalizzato all'implementazione di innovativi ed avanzati processi MBR supportati da processi elettrochimici per:

- il controllo e la mitigazione del fouling negli MBR al fine di aumentare la vita utile delle membrane e ridurre il numero di lavaggi chimici da effettuare;
- la riduzione dei consumi e dei costi energetici negli impianti MBR;
- l'aumento delle efficienze di rimozione dei contaminanti per la riduzione degli impatti ambientali;

- l'utilizzo delle acque reflue trattate per scopi agricoli e/o industriali in un'ottica di uno sviluppo sostenibile.

I vari obiettivi dell'attività sperimentale sono stati raggiunti con la progettazione, la realizzazione ed, infine, il deposito di un brevetto, di un'innovativo dispositivo di filtrazione (Naddeo et al., 2020) da utilizzare in sostituzione delle membrane tradizionali nella fase di filtrazione del processo MBR. Sono state sviluppate due diverse configurazioni sperimentali. In particolare, è stato progettato e realizzato un bioreattore e un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala di laboratorio per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling.

I risultati ottenuti con il bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata sono stati confrontati con quelli di un bioreattore a membrana convenzionale (Borea et al., 2019) al fine di verificare la reale possibilità di sostituire le membrane brevettate con le membrane tradizionali. Sono state indagate le prestazioni complessive di trattamento dei vari sistemi studiati valutando, in particolare, la rimozione dei contaminanti presenti nelle acque reflue, i meccanismi di formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata in relazione alla variazione della torbidità dell'effluente e alla variazione della pressione di trasmembrana, la formazione del fouling in termini di velocità di formazione e concentrazione dei principali precursori del fouling (EPS, SMP in termini di carboidrati e proteine e TEP) al variare delle diverse densità di corrente applicate (0.3, 0.5, 0.9 mA/cm²) per comprendere l'influenza del campo elettrico nel processo di depurazione e nella formazione del fouling.

Durante il periodo di svolgimento dell'attività sperimentale all'estero (in modalità smartworking) presso l'Università di Girona (Spagna) è stato progettato e realizzato un elettrobioreattore operante con inoculo di alghe e fanghi attivi e che utilizzava per la fase di filtrazione sia membrane tradizionali che membrane dinamiche autoformanti incapsulate per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling. 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, sono stati confrontati con i risultati ottenuti precedentemente con il solo utilizzo dei fanghi attivi in un reattore MBR

convenzionale per poter verificare la reale influenza delle alghe nel processo di depurazione.

Durante il periodo di svolgimento dell'attività di tirocinio presso l'azienda ASIS Spa (Salerno) è stato progettato e realizzato un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota operante in continuo presso l'impianto di depurazione delle acque reflue di Battipaglia (Salerno) e con l'utilizzo di un refluo reale per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling tramite la combinazione dei processi elettrochimici e l'innovativo modulo filtrante brevettato.

I risultati ottenuti con l'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota, operante in continuo con refluo reale, ha permesso di comprendere come il sistema di filtrazione brevettato riesca ad adattarsi alle condizioni reali di fluttuazione delle concentrazioni di inquinanti in ingresso e alla variazione delle condizioni meteorologiche; sono stati inoltre testati differenti densità di corrente applicata (0, 0.5, 0.9 mA/cm²) per comprendere l'influenza del campo elettrico anche in queste differenti condizioni operative.

1.2 ARTICOLAZIONE DEL LAVORO

La tesi è suddivisa in sette capitoli.

Nel Capitolo 2 sono stati riportati i principi della tecnologia MBR, evidenziandone gli aspetti principali, i parametri di funzionamento e le possibili configurazioni. È stato descritto il meccanismo di formazione del fouling della membrana, i diversi tipi di fouling, i fattori che influenzano la sua formazione, i principali precursori del fouling e le strategie convenzionali ed innovative per il controllo e la mitigazione del fouling.

Nel Capitolo 3 sono stati esaminati i processi elettrochimici e bioelettrochimici applicati al trattamento delle acque reflue e la loro combinazione con bioreattori a membrana per il miglioramento delle performance depurative e il controllo del fouling.

Nel Capitolo 4 vengono descritti i bioreattori a membrane dinamiche autoformanti; oltre l'importanza della membrana dinamica durante il

processo di filtrazione, viene messo in risalto l'importanza dei parametri operativi e il giusto bilanciamento tra essi al fine di una corretta gestione ed efficienza del sistema.

Nel Capitolo 5 vengono illustrati i materiali e i metodi utilizzati le configurazioni degli impianti testati, sia a scala di laboratorio che pilota, i campionamenti e metodi analitici utilizzati con riferimento all'attività di ricerca sperimentale.

Il Capitolo 6 mostra i risultati e la discussione per ciascuna delle varie fasi sperimentali eseguite.

Le considerazioni conclusive e le prospettive future sono riportate nel Capitolo 7.

I riferimenti bibliografici sono riportati alla fine della presente tesi.

2 TRATTAMENTI INNOVATIVI PER LA DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE: I BIOREATTORI A MEMBRANA

I bioreattori a membrane (MBR) si presentano fra le tecnologie innovative di maggiore interesse per la depurazione delle acque reflue (Stephenson et al., 2006; Yang et al., 2006). Essi rappresentano una tecnologia in cui il sedimentatore secondario, normalmente previsto nella filiera di trattamento convenzionale a fanghi attivi, viene sostituito con uno stadio di filtrazione su membrane inserito all'interno del reattore biologico.

La tecnologia MBR è nata intorno agli anni '70 ed è stata utilizzata inizialmente per il trattamento dei reflui industriali. L'aumento della popolazione, la scarsità della risorsa idrica e i limiti normativi sempre più restrittivi hanno fatto sì che negli ultimi anni questo trattamento avesse sempre più una maggiore diffusione anche per la depurazione di reflui civili.

La crescente industrializzazione, lo sviluppo di industrie tessili, chimiche e farmaceutiche con l'uso di inquinanti sintetici e tossici per la salute umana come idrocarburi policiclici aromatici, pesticidi organoclorurati, hanno portato a un notevole sviluppo della tecnologia MBR in quanto si è dimostrato che l'efficienza di rimozione di questi composti è molto elevata per gli MBR rispetto ai tradizionali processi di trattamento delle acque reflue (Khan et al., 2018).

Nel presente capitolo vengono presentati i fondamenti della tecnologia MBR, evidenziandone gli aspetti principali, i parametri operativi e progettuali, e il gravoso problema del fouling di membrana.

2.1 FONDAMENTI DELLA TECNOLOGIA MBR

I bioreattori a membrana rappresentano una delle più significative innovazioni nel trattamento delle acque reflue. I primi impianti MBR a

scala reale nascono nel nord 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, invece, i primi MBR sono stati realizzati nella seconda metà degli anni Novanta (Judd, 2010).

Al contrario degli impianti tradizionali a fanghi attivi, il cui funzionamento è basato sulla capacità di determinati ceppi batterici di aggregarsi in fiocchi sedimentabili, l'impiego di questa tecnologia consente di svincolarsi dalle caratteristiche di sedimentabilità del fango, eliminando tutti i problemi legati alla gestione e all'efficacia dei sedimentatori secondari che vengono sostituiti dalle membrane (Figura 2.1). Un MBR coadiuva i due processi di separazione fisica filtrando la biomassa attraverso una membrana. Di conseguenza, la qualità dell'effluente è significativamente superiore a quella generata dal trattamento convenzionale, tale da permettere il riutilizzo in ambito agricolo ed ovviando alla necessità di un ulteriore processo di disinfezione terziaria. La principale novità di questa tecnologia consiste nell'uso di uno o più moduli di membrane, generalmente del tipo di ultrafiltrazione (2-50 nm) o microfiltrazione (>50 nm); l'attraversamento delle membrane comporta un meccanismo di filtrazione, con la produzione di un permeato di elevata qualità e un concentrato che si accumula all'interno del reattore stesso, da cui può essere periodicamente allontanato.

In tali impianti vi è quindi la contemporanea presenza di processi biologici, che hanno luogo nel reattore a biomassa sospesa e, di processi fisici di filtrazione attraverso la membrana che separa la biomassa dal liquame non più per effetto della gravità (Viviani, 2018), ma mediante una vera e propria azione staccante (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

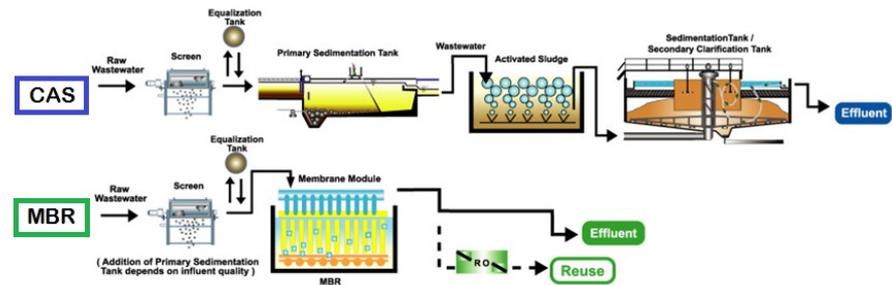


Figura 2.1 Diagramma di flusso di un impianto a fanghi attivi (in alto) e MBR (in basso) (dunwellgroup.com).

La completa ritenzione dei fanghi attivi all'interno del bioreattore MBR disaccoppia il tempo di ritenzione idraulica (HRT- *Hydraulic Retention Time*) dall'età del fango (SRT- *Solid Retention Time*). Questo disaccoppiamento consente il funzionamento dell'MBR ad un'elevata concentrazione di solidi sospesi e SRT lungo. È stato dimostrato che la tecnologia MBR tratta efficacemente diversi tipi di acque reflue e può adattarsi rapidamente alle fluttuazioni delle caratteristiche delle acque reflue a causa dell'elevata concentrazione di MLSS e del lungo SRT (Jegatheesan et al., 2016).

Il potenziamento degli impianti esistenti con la tecnologia MBR è un altro vantaggio che permette di migliorare le prestazioni del sistema, facendo fronte ad un aumento del carico influente e limitando contemporaneamente la modifica strutturale dell'impianti esistenti.

Il fouling delle membrane rappresenta ancora un grosso problema che ostacola l'applicazione degli MBR su larga scala (Bagheri and Mirbagheri, 2018), in quanto può comportare una riduzione delle prestazioni, a seconda delle modalità operative, un grave declino del flusso o un rapido aumento della pressione transmembrana (TMP), elevato consumo energetico e frequenti pulizie o sostituzione delle membrane (Wang et al., 2012).

2.2 CLASSIFICAZIONE DELLE MEMBRANE

Le membrane sono classificate principalmente in funzione del meccanismo di filtrazione, del materiale e della configurazione.

I processi di separazione a membrana più utilizzati sono la microfiltrazione (MF), l'ultrafiltrazione (UF), la nanofiltrazione (NF) e l'osmosi inversa (RO).

Questa classificazione può essere definita in base alla dimensione dei pori che può essere espressa in termini di diametro effettivo equivalente dei pori in μm . Gli intervalli di separazione sono: da 100 a 1000 nm per MF, da 5 a 100 nm per UF, da 1 a 5 nm per NF e da 0,1 a 1 nm per RO (Radjenović et al., 2008).

Le membrane sono generalmente costituite da materiali organici (polimerici) e inorganici (ceramici o metallici). Le membrane ceramiche non sono la scelta ottimale per le applicazioni MBR a causa del loro costo elevato, anche se hanno resistenze chimiche, termiche e idrauliche superiori (Le-Clech et al., 2006).

2.2.1 Processi di separazione a membrana

I trattamenti a membrana utilizzano barriere fisiche selettive, il cui principio di funzionamento è schematizzato in Figura 2.2, che consentono il passaggio del solvente (e di alcuni tipi di soluto), mentre trattengono i soluti o i materiali sospesi. Il tipo di membrana viene scelto in funzione dei soluti che devono essere trattieneuti e da quelli che, invece, devono essere lasciati passare col solvente.

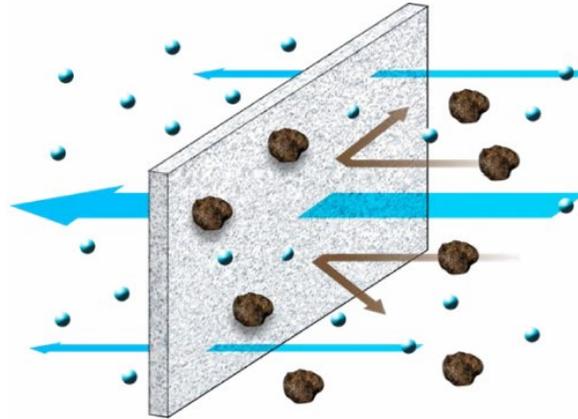


Figura 2.2 Principio di funzionamento di una membrana (Carucci, 2009).

Esistono due diverse tipologie di classificazione dei processi di separazione a membrana. La prima tiene conto del soluto che deve essere trattenuto; la seconda è in funzione del cosiddetto cutoff (Molecular Weight Cut Off, MWCO), espresso in Dalton o unità di massa atomica (UMA), che rappresenta il peso molecolare minimo trattenuto da quella specifica membrana:

- microfiltrazione (MF > 200000 Daltoni), se trattengono solo i solidi sospesi con diametro superiore a $0,1 \mu\text{m}$ come colloidi, batteri o parte di virus, sotto un gradiente di pressione inferiore ai 5 bar;
- ultrafiltrazione (UF > 10000 Daltoni), quando trattengono soluti con pesi molecolari elevati (macromolecole) e diametri superiori a $0,005 \mu\text{m}$ come virus, proteine o enzimi, applicando una pressione di esercizio massima di 10 bar;
- nanofiltrazione (NF > 200 Daltoni), quando vengono trattenuti anche ioni bivalenti con porosità > $0,001 \mu\text{m}$ come le molecole organiche (zuccheri, pesticidi, erbicidi), sotto una differenza di pressione applicata di 20 - 40 bar;
- osmosi inversa (RO > 50 Daltoni o anche meno), quando vengono trattenuti anche i semplici ioni monovalenti con porosità > $0,0001 \mu\text{m}$ come sali solubili e ioni metallici, che richiede una pressione di lavoro anche fino a 100 bar.

Nel trattamento biologico delle acque reflue per la separazione della biomassa dall'acqua vengono utilizzate maggiormente le membrane MF e UF; mentre i processi di NF e RO, per rimuovere solidi disciolti anche in forma ionica, trovano impiego nella desalinizzazione delle acque marine. Inoltre, i processi a membrana si distinguono in base al tipo di forza motrice che permette al permeato (flusso che attraversa la membrana) di attraversare la superficie filtrante: gradiente di pressione, differenza di potenziale chimico o differenza di potenziale elettrico fra un lato e l'altro della membrana. L'entità della forza motrice è legata alla dimensione delle particelle che si vogliono separare: quanto più le dimensioni delle particelle sono ridotte, tanto maggiore dovrà essere la pressione da applicare per ottenere la filtrazione.

2.2.2 Materiale delle membrane

Il materiale cui è costituita una membrana deve essere tale da garantire una buona resistenza meccanica che è proporzionale al suo spessore, un'ottima capacità di permeabilità che cresce all'aumentare della densità dei pori e un elevato grado di selettività. Questi obiettivi, però, sono in disaccordo tra loro. Infatti, all'aumentare dello spessore corrisponde una maggiore resistenza al moto del fluido; mentre l'elevata permeabilità presenta notevole porosità che però riduce la capacità selettiva.

In base alla natura chimica, distinguiamo materiali naturali o sintetici, organici o inorganici.

Per quanto concerne i materiali naturali organici, i più diffusi sono l'acetato e il nitrato di cellulosa, stabili solo a pH neutro (5 - 7) e soggetti ad attacchi batterici.

Per quanto riguarda i materiali sintetici, derivanti da idrocarburi, i più utilizzati sono le poliammidi, il polietilene, i polisolfoni più resistenti sia ad attacchi batterici sia a valori diversi di pH (4 - 11) ma sensibili ai composti ossidanti come il cloro.

Sono utilizzati per la realizzazione delle membrane anche materiali ceramici (inorganici) quali l'ossido di zirconio, l'allumina o altri ossidi metallici sinterizzati che presentano una buona resistenza chimica, meccanica e termica ma risultano più costose.

2.2.3 Strutture e geometria delle membrane

Dal punto di vista impiantistico, le membrane disponibili in commercio hanno geometrie diverse e sono assemblate in moduli differentemente configurati.

I moduli di membrane utilizzati negli MBR presentano prevalentemente una geometria planare o cilindrica. Si distinguono pertanto cinque configurazioni attualmente impiegate:

- fibra cava (HF);
- spirale (SW);
- piana (FS);
- cartuccia filtrante pieghettata (FC);
- multi-tubolare (MT)
- tubo capillare (CT).

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 2.3). 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 prende il nome di permeato e viene raccolto in una camicia interna. La corrente che continua a scorrere lungo le fibre si concentra e forma il concentrato. 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 contro-lavaggio eseguiti mediante inversione del flusso; tali lavaggi possono inoltre richiedere l'uso di aria compressa, per garantire un'accurata pulizia.

Un altro vantaggio di questa configurazione è che la fibra cava, poiché autoportante, può subire il controlavaggio invertendo il flusso e provocando il distacco dello strato di fouling dalla superficie della membrana (Castro-Muñoz et al., 2020).



Figura 2.3 Modulo a membrana a fibra cava (sepra.it).

Nel modulo a spirale avvolta (Figura 2.4) un foglio di materiale plastico, flessibile, necessario alla raccolta del flusso del permeato, viene 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.

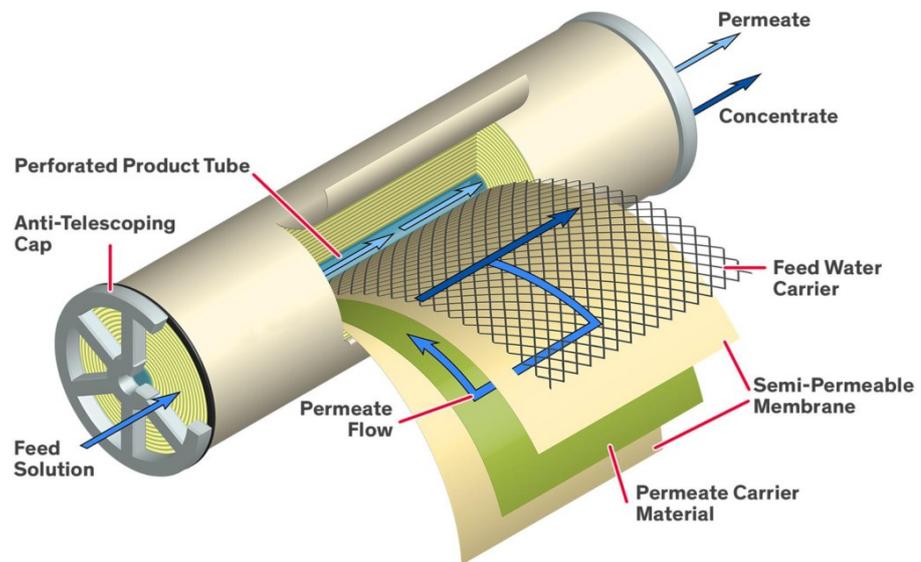


Figura 2.4 Modulo a membrana a fibra cava (simpec.it).

La membrana è mantenuta rigida da un ricoprimento esterno che può essere in vetroresina o in rete inflessibile e sulle testate è trattenuta da particolari dispositivi. Il liquido da trattare viene alimentato in pressione da un lato dell'elemento. Per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido filtra 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 poter essere filtrate, ripulendo, in questo modo, la membrana stessa.

Tra i principali vantaggi di tale configurazione, vanno annoverati:

- elevati rapporti superficie/volume e buona compattezza;
- non si genera calore: si evitano degradazioni di prodotto e si riducono i costi di esercizio;
- è possibile 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 a causa di basse velocità tangenziali e dimensioni ridotte dei pori, per cui risulta spesso necessaria una pre-filtrazione del campione da trattare.

Il modulo plate and frame (FS), definite come membrane piane, è formato da una serie di membrane porose che sono disposte su dei supporti piani, distanziate equivalentemente da reti spaziatrici che forniscono al modulo una certa resistenza, formando, in questo modo, 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 m.

La configurazione plate and frame è la più utilizzata in moduli per ED, UF e RO. La cartuccia filtrante pieghettata è la più economica, usata esclusivamente per la MF, progettata solitamente come unità "usa e getta" in quanto si intasa facilmente e non può essere pulita.

I moduli di lamiera piana (Figura 2.5) sono caratterizzati da membrane a foglio piatto e piastre di supporto dove il flusso è fatto passare tra le membrane di due piastre adiacenti e il permeato viene raccolto attraverso tubi che emergono dall'interno del modulo a membrana in un processo che opera sotto vuoto (Radjenović et al., 2008). Le piastre garantiscono il supporto meccanico delle membrane. I moduli possono essere facilmente smontati per la pulizia manuale o la sostituzione delle membrane (Ngo et al., 2021).

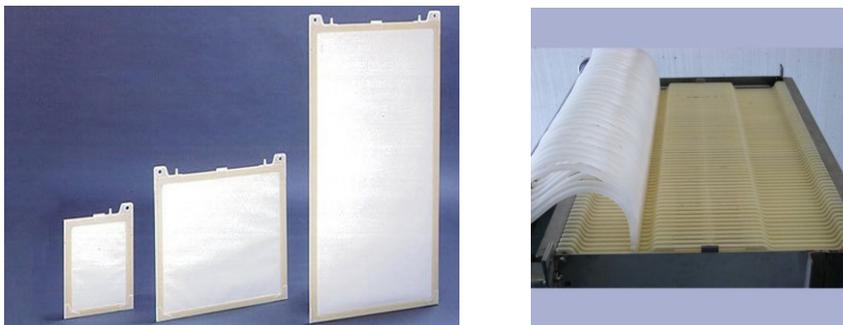


Figura 2.5 Modulo a membrana a piana (tradeindia.com).

I moduli maggiormente utilizzati nei reattori MBR risultano essere quelli a fibre cave e quelle piane. I moduli a fibra cava sono più vantaggiosi e quindi preferiti rispetto a quelle piane poiché le fibre sono meno inclini a sporcarsi e, in secondo luogo, mostrano un'area superficiale effettiva maggiore rispetto ai rapporti di volume, che consentono di ottenere

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

elevate produttività in termini di permeazione. In questo modo, le membrane a fibra cava sono preferite su scala industriale rispetto alle membrane piatte poiché il basso livello di fouling tende a fornire loro una maggiore durata e il maggiore rapporto tra area e volume fornisce densità di impaccamento elevate (Purkait et al., 2018). Altro svantaggio delle membrane piatte è quello di non poter applicare il controlavaggio della membrana, questo si traduce nella necessità di effettuare altre tecniche di mitigazione del fouling, come per esempio l'aumento dell'intensità di aereazione, che aumenta ulteriormente i costi di gestione dell'impianto (Hakak zade and Mollahosseini, 2021).

Nella configurazione tubolare, si ha uno strato di un materiale specifico, che funge da membrana filtrante, inoltre si fissa all'interno di un tubo poroso di diametro generalmente compreso fra 1 e 2,5 cm, che agisce come struttura portante. Questi tubi, sia singoli che in fasci, sono disposti all'interno di un recipiente in acciaio o in materiale plastico che ha la funzione di supporto e contenitore. L'acqua di alimentazione, invece, viene inviata, attraverso 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 2.6).



Figura 2.6 Modulo a membrana tubolare (sepra.it).

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 generalmente risultano essere costose.

Risulta opportuno sottolineare quindi che 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 la membrana piane si impiega solitamente una griglia con interspazi di 2-3 mm.

2.3 SCHEMI D'IMPIANTO E IDRAULICA DI UN REATTORE

Gli impianti MBR possono essere realizzati in tre diverse configurazioni: side stream, vale a dire (Figura 2.7) con membrane allocate esternamente al reattore biologico, con membrane sommerse all'interno del reattore biologico (Figura 2.8), e di tipo misto (Figura 2.9) con membrane esterne ai reattori biologici ma sommerse in unità disposte a valle del reattore biologico.

Nella prima configurazione la miscela aerata viene estratta dal reattore biologico ed indirizzata alle membrane per la separazione tra permeato e retentato.

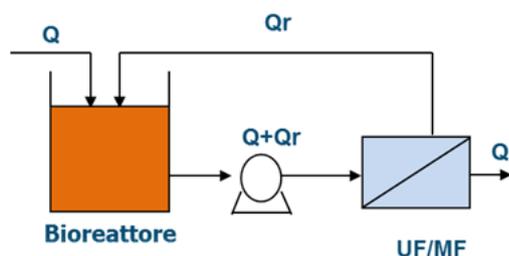


Figura 2.7 Configurazione impiantistica side stream (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

Nella configurazione sommersa la membrana viene inserita direttamente all'interno del reattore biologico, ad essa viene garantita una leggera depressione che crea il gradiente di pressione necessario alla filtrazione della miscela aerata presente nel reattore; il permeato viene estratto dal reattore biologico e rappresenta il refluo depurato, mentre il ritentato resta all'interno della vasca, facendo aumentare la concentrazione dei microrganismi e che devono poi essere successivamente allontanati.

La terza configurazione coniuga il vantaggio di limitare il fouling di membrana, caratteristica propria della configurazione side stream, con il vantaggio di ridurre il consumo energetico.

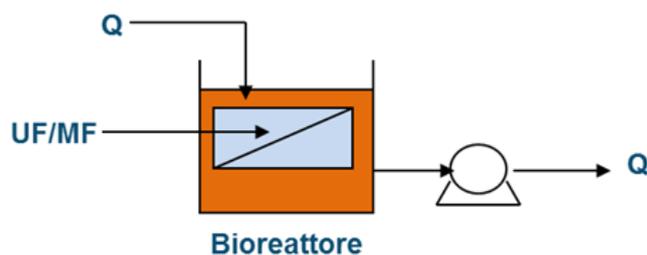


Figura 2.8 Configurazione impiantistica di tipo sommersa (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

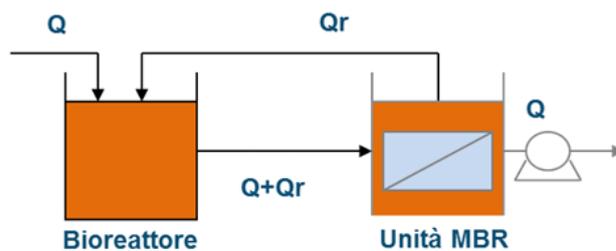


Figura 2.9 Configurazione impiantistica di tipo misto (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

Indipendentemente dalla configurazione che si decide di utilizzare i vantaggi generali offerti dagli impianti MBR, vale a dire la riduzione della superficie di ingombro, l'elevata qualità dell'effluente depurato e la minore produzione di fango da trattare e smaltire, sono garantite in tutte

e tre le configurazioni precedentemente analizzate (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

Per quanto riguarda le superfici necessarie alla realizzazione di un impianto MBR, al risparmio dovuto dall'assenza di sedimentatori secondari, va aggiunto anche quello della minore volumetria necessaria per le vasche biologiche, in quanto è possibile mantenere concentrazioni di SST di circa $10000\div 12000 \text{ g m}^{-3}$. L'assenza della fase di sedimentazione secondaria permette di separare l'età del fango dal tempo di detenzione idraulico. In questo modo viene garantita la presenza di microrganismi in vasca per un tempo molto lungo, compreso tra 15 e 60 giorni, per cui è resa possibile la rimozione di sostanze lentamente e difficilmente biodegradabili, quali, ad esempio, composti ammoniacali e macromolecole organiche (D'Antonio and Pirozzi, 2018) difficilmente rimovibili con un impianto convenzionale a fanghi attivi.

Un refluo trattato con un impianto MBR può essere riutilizzato facilmente in quanto le concentrazioni di batteri e virus è prossima allo zero.

Si può concludere che un MBR si adatta bene alle applicazioni in cui sono richiesti elevati standard depurativi e/o dove le superfici a disposizione per la realizzazione degli impianti, o il loro adeguamento sono limitate. In questo caso è possibile trasformare la vasca a fanghi attivi in un bioreattore a membrane, introducendo al suo interno, in modalità sommersa, i moduli di membrane, incrementando non solo la qualità degli effluenti trattati ma garantendo, al contempo, la possibilità di allargare il bacino di utenza che può beneficiare del servizio di depurazione.

2.4 PARAMETRI OPERATIVI

Il processo MBR viene valutato sia guardando la qualità dell'effluente trattato, sia con riferimento al processo di filtrazione attraverso dei parametri specifici, quali la pressione di transmembrana (*trans membrane pressure* TMP), il flusso del permeato (J), la temperatura, il pH, l'ossigeno disciolto (*dissolved oxygen*, DO). A questi parametri va aggiunta l'età del fango (*sludge retention time*, SRT) in quanto è fondamentale per la

valutazione delle condizioni di crescita della biomassa all'interno delle vasche biologiche.

2.4.1 Pressione di trasmembrana (TMP)

La pressione di trasmembrana è definita come la forza motrice necessaria per vincere la resistenza offerta dai pori al passaggio del fluido e si ottiene dalla differenza di pressione tra monte e valle della membrana.

La tipologia di filtrazione utilizzata può essere di tipo dead-end o cross flow (Figura 2.10) a seconda se il flusso di permeato è rispettivamente ortogonale o tangenziale alla membrana, la TMP può assumere diverse valori.

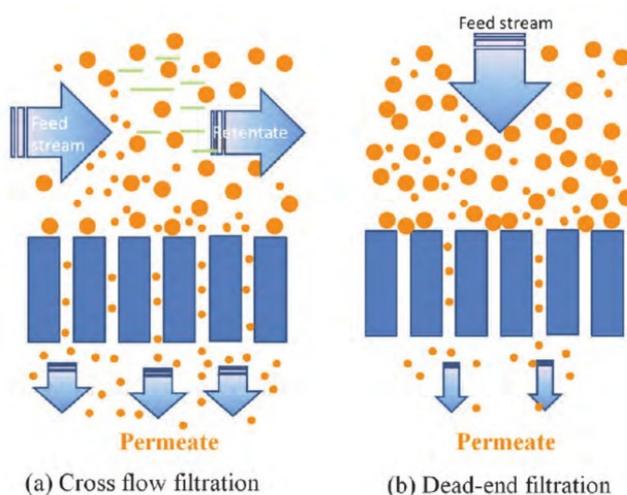


Figura 2.10 Filtrazione “cross flow” (a) e filtrazione “dead end” (b)(El-Safy et al., 2012).

Con la filtrazione cross flow la TMP assume la seguente espressione:

$$TMP = \left(\frac{P_{in} + P_{ret}}{2} \right) - P_{out}$$

Dove P_{ret} corrisponde alla pressione del retentato che corrisponde, insieme al permeato, al flusso idrico che si genera dopo il passaggio attraverso la membrana ed ha una portata pari alla differenza tra quella a monte e a valle della membrana (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

Con la filtrazione dead end la TMP è data dalla differenza tra la pressione del fluido che entra in contatto con la membrana (P_{in}) e la pressione del permeato (P_{out}):

$$TMP = P_{in} - P_{out}$$

La TMP è inoltre influenzata dalle condizioni in cui opera la membrana: il problema del fouling e la creazione del cosiddetto “cake layer” portano ad un aumento della TMP per via dell’otturazione progressiva dei pori, con conseguente riduzione della permeabilità della membrana.

2.4.2 Flusso di permeato (J)

Il flusso di permeato J rappresenta il rapporto tra la portata di permeato Q_{out} in uscita dai modulo di membrana e la superficie filtrante della membrana A (dimensionalmente è un volume per unità di tempo e di superficie, $L^3 L^{-2} t^{-1}$); altra unità di misura utilizzata è litri per m^2 per ora (LMH) (Judd, 2010).

Il flusso può essere espresso anche in funzione della TMP, della resistenza della membrana pulita (R_m) e della viscosità del fluido (μ), mediante la relazione che viene ricavata dalla legge di Darcy:

$$J = TMP / \mu R_m$$

Con R_m esprimibile mediante la legge di Poiseuille:

$$R_m = \frac{K \cdot (1 - e_m)^2 \cdot A^2 \cdot I_m}{e_m^3}$$

Con K che è una costante dipendente dalla geometria dei pori della membrana; e_m è la porosità della membrana e I_m è lo spessore della membrana.

In presenza di fouling le resistenze al moto aumentano e quindi J assume la seguente relazione:

$$J = \frac{TMP}{\mu(R_m + R_c + R_p)}$$

Dove R_c e R_m sono le resistenze causate rispettivamente da fouling esterno e fouling interno.

Inoltre la viscosità del fluido μ può assumere diversi valori in funzione della temperatura:

$$\mu = e^{(A + \frac{B}{T} + CT + DT^2)}$$

Con T che indica la temperatura di Kelvin e A , B , C e D sono costanti che dipendono dal fluido considerato (D'Antonio and Pirozzi, 2018).

Bisogna attenzionare inoltre il concetto di flusso critico che viene spesso utilizzato nella letteratura scientifica del settore.

Secondo tale concetto esiste un flusso di permeato operando al di sotto del quale non si osserva alcuna riduzione nel tempo della permeabilità della membrana. Questa definizione può essere spiegata facendo un bilancio di forze e considerando che finché le forze di resistenza non superano quelle di dispersione una particella non si deposita sulla superficie della membrana. 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 sul flusso critico. Bacchin et al., (2006) hanno cercato di regolare l'utilizzo di vari concetti sorti intorno al concetto di flusso critico, ridefinendone il significato su base teorica. Il flusso critico diviene 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 (Naddeo and Belgiorno, 2018). 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., 2006);

- la TMP media rappresentata rispetto al flusso rimane su una linea retta;
- viene creato un deposito reversibile (Bacchin et al., 2006)

Bisogna tuttavia tenere in considerazione che a seconda del criterio che viene utilizzato, si possono ottenere valori del flusso critico molto diversi, per cui sono stati introdotti diversi protocolli per poterne stimarne il valore.

La procedura più diffusa per determinare il flusso critico consiste nell'aumentare in modo incrementale il flusso per una durata fissa mediante il metodo "flux-stepping" (Le-Clech et al., 2006). Questo metodo farà registrare valori di TMP relativamente stabili per flussi bassi con valori via via crescenti per flussi superiori al flusso critico. L'esatta determinazione del valore di flusso critico tramite il metodo di flux stepping dipende fortemente dalle condizioni operative del sistema (Beier and Jonsson, 2010). Il parametro più importante rimane l'altezza del gradino, che deve essere mantenuta la più piccola possibile per una maggiore precisione nella determinazione del valore di flusso critico (Beier and Jonsson, 2010).

Al fine di distinguere tra tassi di fouling alti e tassi di fouling bassi e per indicare il punto del loro cambiamento significativo è stato introdotto il concetto di "flusso sostenibile" (Bacchin et al., 2006), definito come il flusso al di sopra del quale il tasso di fouling è economicamente ed ambientalmente insostenibile o, per il quale la TMP aumenta gradualmente a una velocità accettabile, in modo tale che la non sia necessario intervenire con la pulizia chimica della membrana (Bacchin et al., 2006).

La tendenza attuale nella progettazione di MBR è quella di operare a flusso costante monitorando la variazione della TMP nel tempo. Si prevede che si verifichi un rapido declino del flusso durante le fasi iniziali della filtrazione (Le-Clech et al., 2006). Con il funzionamento a flusso costante, il trasporto dei foulants sulla superficie della membrana non diminuisce e i fenomeni di fouling aumentano determinando un forte aumento della TMP nel tempo. Per limitare la formazione di incrostazioni le condizioni operative migliori sono quelle che favoriscono il funzionamento dell'MBR a flussi modesti (Bacchin et al., 2006).

Pertanto, i meccanismi delle formazioni del fouling della membrana sono influenzati dal flusso di permeato (j) e dalla pressione di transmembrana (TMP), in quanto flussi elevati portano le particelle ad aderire sulla superficie della membrana più rapidamente facendo registrare valori della TMP che portano all'occlusioni dei pori della membrana.

Il salto TMP è una conseguenza di gravi incrostazioni della membrana, (Zhang et al., (2006) hanno osservato che il salto improvviso potrebbe essere causato anche da cambiamenti improvvisi della struttura del biofilm o dello strato di materiale depositato sulla membrana, poiché a causa della limitazione del trasferimento di ossigeno, i batteri presenti nel biofilm interno tendono a morire e rilasciano più sostanze polimeriche extracellulari (EPS)(Meng et al., 2009).

2.4.3 Temperatura

L'importanza della temperatura è soprattutto connessa alla velocità dei processi biologici di depurazione e autodepurazione nei confronti delle sostanze organiche nonché alla sua influenza sulla solubilità dell'ossigeno. Temperature elevate sono di norma favorevoli a questi processi purché non vengano superati i valori compatibili con l'attività batterica; infatti per temperature superiori ai 40-50 °C si arrestano i processi di ossidazione biologica e di nitrificazione, per temperature inferiori ai 15 °C i batteri produttori di metano diventano inattivi, mentre per temperature tra i 5-10 °C i batteri nitrificanti cessano ogni attività (Bonomo, 2008).

Andando a modificare quella che è la biomassa interna al reattore automaticamente la temperatura ha un ruolo fondamentale sul fenomeno del fouling, ad esempio temperature relativamente basse possono portare alla formazione di batteri filamentosi che hanno maggiore propensione al fouling (Iorhemen et al., 2016).

2.4.4 Ph

Il pH è un parametro molto importante nella gestione di un impianto MBR in quanto può influenzare sia l'attività dei microrganismi, in particolare le attività enzimatiche microbiche possono annullarsi ed

impedire la biodegradazione di molecole complesse, sia la solubilità dei microinquinanti all'interno del refluo; inoltre condizioni di pH strettamente controllate sono necessarie nei trattamenti chimici impiegati per la flocculazione del materiale sospeso e per il condizionamento dei fanghi. Generalmente il pH di un liquame urbano ha un valore di circa 7.2-7.3 (Bonomo, 2008).

Urase et al., (2005) hanno mostrato un notevole miglioramento dell'efficienza di rimozione di alcune tracce di composti organici quando gli MBR venivano utilizzati in condizioni acide (pH = 4.3-5.0) piuttosto che di base (pH = 7.5-8.0), mentre una maggiore rimozione di prodotti farmaceutici acidi è stata raggiunta in condizioni di pH basso a causa dell'aumento del loro adsorbimento su particelle di fanghi.

2.4.5 Ossigeno disciolto (OD)

La concentrazione di ossigeno disciolto rappresenta un parametro operativo importante in quanto ha effetti sui processi di flocculazione, sull'efficienza di separazione delle particelle e, quindi, sul fenomeno del fouling, oltre che sull'attività biologica dei microrganismi.

In uno studio di Faust et al. (2014), è stato analizzato l'effetto di diverse concentrazioni di ossigeno disciolto sulla flocculazione, infatti è stato verificato come una concentrazione di OD di 4 mg/l rispetto ad una di 1 mg/l avesse maggiore efficienza sulla flocculazione. Differentemente, bassi livelli di OD causano un abbassamento dell'idrofobicità (i fiocchi idrofobici hanno elevata propensione alla flocculazione) della superficie cellulare e quindi un deterioramento del fiocco (Le-Clech et al., 2006).

È stato osservato inoltre che passando da condizioni anossiche ad aerobiche, si possono formare diversi tipi di organismi cellulari i quali possono favorire rimozione di diversi inquinanti (Grandclément et al., 2017).

2.4.6 Tempo di residenza cellulare o età del fango (Sludge Retention Time, SRT)

L'età del fango è uno dei parametri più importanti nelle prestazioni di un sistema MBR; si riferisce al tempo medio in cui i solidi dei fanghi attivi sono trattenuti nel sistema. Il principale vantaggio rispetto al trattamento

convenzionale a fanghi attivi è il disaccoppiamento dal tempo di residenza idraulica (Hydraulic Retention Time HRT), consentendo in questo modo alla tecnologia MBR di lavorare con SRT molto elevati (Besha et al., 2017). Grazie all'assenza del sedimentatore secondario, elevati SRT, valori compresi tra 15-60 giorni, consentono infatti un arricchimento della biomassa in batteri a crescita lenta come i nitrificanti che possono abbattere alcune molecole poco degradabili, ad esempio i composti ammoniacali e macromolecole organiche (Grandclément et al., 2017).

Besha et al., (2017) hanno mostrato come l'aumento dell'età del fango all'interno del reattore, da 15 a 65 giorni, abbia fatto variare la percentuale di rimozione di alcuni composti farmaceutici, chetoprofene e acido clofibrico, dall'83% al 99% e dal 50% all'82% rispettivamente.

Tuttavia, gli SRT estremamente elevati non sono desiderabili in quanto possono favorire il fenomeno del fouling di membrana a causa dell'accumulo di MLSS elevati e dell'aumento della viscosità dei fanghi (Iorhemen et al., 2016).

2.5 PARAMETRI PROGETTUALI DI UN SISTEMA MBR

Il dimensionamento di un MBR è eseguito con le stesse procedure di dimensionamento di un impianto convenzionale a fanghi attivi, va però considerata la presenza delle membrane. I componenti principali di un impianto biologico a membrana sono essenzialmente tre:

- Volume del reattore biologico;
- Superficie della membrana e numero di moduli;
- Sistema di aerazione.

2.5.1 Calcolo del volume del reattore biologico

Per il dimensionamento del bioreattore possiamo procedere a un bilancio di massa di un MBR in condizioni stazionarie ottenendo che (Figura 2.11) (Viviani, 2018):

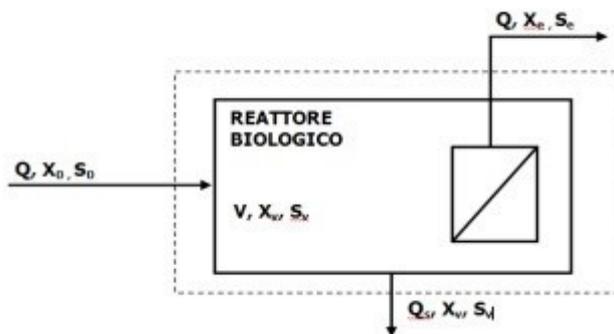


Figura 2.11 Schema a blocchi di un impianto MBR (Viviani, 2018)

$$QX_0 + V(\mu - K_d)X_v = Q_s X_v + QX_p$$

Considerando le concentrazioni della biomassa nell'influente e nel permeato, la precedente espressione può essere scritta come:

$$\frac{V}{Q_s} = \frac{1}{(\mu - K_d)}$$

Osservando che l'età de fango θ è dato dal rapporto tra la biomassa contenuta nel reattore e quella estratta nell'unità di tempo, si avrà che:

$$\theta = \frac{VX_v}{Q_s X_v} = \frac{V}{Q_s} = \frac{1}{(\mu - K_d)}$$

considerando che la velocità di crescita cellulare μ può essere espressa in funzione della concentrazione del substrato in vasca, si avrà che:

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

Sostituendo questa relazione in θ , si ottiene:

$$\theta = \frac{1}{\left(\mu_{max} \frac{S_v}{K_s + S_v} - K_d\right)}$$

Scrivendo il bilancio di massa relativo al substrato, si ottiene:

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

$$QS_0 = QS_v + V \frac{dS_v}{dt} + Q_s S_v$$

Facendo riferimento a una cinetica di primo ordine per la degradazione del substrato e applicando l'equazione di Michaelis-Menten, si avrà che:

$$\frac{dS_v}{dt} = vX_v = \frac{\mu}{Y} X_v = \frac{1}{Y} \left(\frac{1}{\theta} + K_d \right) X_v = \frac{1 + K_d \theta}{Y \theta} X_v$$

Andando a sostituire questa relazione in quella precedente e trascurando il termine $Q_s S_v$, che rappresenta la quantità di substrato estratta coi fanghi di supero otteniamo:

$$Q(S_0 - S_v) = V \frac{1 + K_d \theta}{Y \theta} X_v$$

Da cui è possibile ricavare il volume del reattore biologico:

$$V = \frac{Q(S_0 - S_v)Y\theta}{(1 + K_d \theta)X_v}$$

Nel caso degli impianti MBR, si deve prendere in considerazione l'effetto di filtrazione delle membrana, introducendo il rendimento di filtrazione η_F :

$$\eta = 1 - \frac{S_e}{S_v}$$

Introducendo tale parametro in θ e in V , otteniamo:

$$\theta = \frac{1}{\left\{ \mu_{max} \frac{[S_e/(1 - \eta_F)]}{K_s + [S_e/(1 - \eta_F)]} - K_d \right\}}$$

$$V = \frac{Q\{S_0 - [S_e/(1 - \eta_F)]\}Y\theta}{(1 + K_d \theta)X_v}$$

2.5.2 Calcolo della superficie della membrana

Per il calcolo della superficie delle membrane occorre fissare il flusso massimo di permeato raggiungibile; considerando il progressivo sporcamiento della membrana si deve procedere con la scelta tra due modalità operative di alimentazione delle stesse: a flusso costante e contemporaneo aumento della pressione transmembrana (TMP) o, viceversa, a TMP costante e flusso decrescente.

Il flusso massimo di progetto dipende dalla tipologia di membrana e dalla configurazione che si sceglie; il flusso va scelto né troppo basso, perché comporterebbe elevate superfici delle membrane da installare, ma, allo stesso tempo né troppo alto, perché comporterebbe un elevato sporcamiento delle membrane (Viviani, 2018) con incremento significativo dei costi per la frequente pulizia delle membrane.

Per questo motivo a metà degli anni '90 è stato introdotto il concetto di "flusso critico" J_{cr} precedentemente analizzato. Il flusso J_{cr} è indicato dalle aziende produttrici dei moduli di membrane e assume valori dell'ordine di 15-20 l/m²ora (Fan et al., 2006; Pollice et al., 2004; Stephenson et al., 2006). Per maggiore sicurezza, il flusso di progetto J_p utilizzato per il dimensionamento delle membrane può essere posto pari all'80% di J_{cr} . L'alternanza di cicli di alimentazione e controlavaggio fa ridurre il flusso di permeato realmente prodotto, per cui occorre calcolare, a partire dal flusso di progetto J_p , quello netto J_{net} corrispondente all'effettiva portata trattata dall'impianto.

La superficie totale della membrana A può essere ricavata come rapporto tra la portata massima Q_{max} alimentata all'impianto e il valore di J_{net} così scelto:

$$A = \frac{Q_{max}}{J_p}$$

A partire dal valore di A , in funzione della tipologia e del modello di membrana adottato, è possibile valutare il numero di moduli necessario per l'impianto.

Particolare attenzione va posta sulla scelta del valore di Q_{max} ; infatti valori troppo bassi potrebbero comportare il sovraccarico delle membrane in fase di esercizio; per contro, valori troppo elevati determinano costi di costruzione e di esercizio altrettanto elevati.

2.5.3 Calcolo della portata di areazione

Il sistema di aerazione ha tre funzioni principali che sono quelle di:

- garantire le necessarie condizioni aerobiche nel reattore biologico;
- mantenere condizioni di miscelazione completa;
- limitare i fenomeni di sporramento della membrana.

Tali obiettivi si possono raggiungere mediante la realizzazione di un duplice sistema di aerazione a insufflazione d'aria, di cui il primo a bolle grosse, idoneo alla pulizia delle membrane grazie all'elevata agitazione provocata da bolle, il secondo a bolle fini, più efficace per il trasferimento d'ossigeno in acqua e il soddisfacimento del fabbisogno di ossigeno della biomassa.

Il dimensionamento del sistema di aerazione richiede il calcolo della portata d'aria per il sistema a bolle grosse. In tal caso, come parametro di progetto può essere utilizzata la “domanda specifica d'aerazione” (SAD: Specific Aeration Demand), definibile sia come rapporto tra la portata d'aerazione Q_a (in litri/ora) e la superficie complessiva delle membrane (SAD_m), sia come rapporto tra la portata d'aerazione e la portata di permeato (SAD_p) (Judd, 2010, 2008):

$$SAD_m = \frac{Q_a}{A}$$

$$SAD_p = \frac{Q_a}{J_p A}$$

Anche i valori dei SAD sono solitamente consigliati dalle Aziende produttrici delle membrane. Valori usuali sono pari a 200-800 litri/m²ora e 15-40, rispettivamente per SAD_m e SAD_p (Judd, 2010).

La portata necessaria per il mantenimento delle condizioni aerobiche nel reattore viene calcolata con gli stessi algoritmi validi per gli impianti convenzionali. Va tuttavia utilizzato un fattore di trasferimento d'ossigeno inferiore rispetto ai CAS, per tener conto della maggiore concentrazione di SST presente in vasca (Germain and Stephenson,

2005). Tuttavia tale effetto può essere compensato dalla migliore capacità di trasferimento dell'ossigeno all'interno del fiocco, dovuta alla minore granulometria dei fiocchi e alla loro conseguente maggiore superficie specifica (Judd, 2008).

La capacità di ossigenazione del sistema a bolle fini può essere ricavata a partire dal fabbisogno di ossigeno, tenendo conto anche del fabbisogno per nitrificazione, al netto del contributo dato dal sistema d'aerazione a bolle grosse, che, per quanto inferiore come resa di trasferimento rispetto a quello a bolle fini, è tuttavia generalmente non trascurabile.

2.6 IL PROBLEMA DEL FOULING NEI BIOREATTORI A MEMBRANE

Il bioreattore a membrana (MBR) è ormai una tecnologia consolidata per il trattamento delle acque reflue in quanto, rispetto ai tradizionali processi a fanghi attivi, presenta diversi vantaggi tra cui gli effluenti stabili e di alta qualità, produzione minore di fanghi in eccesso, minore ingombro planimetrico, elevata concentrazione di biomassa senza i relativi problemi connessi alla fase di sedimentazione.

Tuttavia il fouling di membrana (Figura 2.12) è ancora un grosso problema che ostacola l'applicazione degli MBR su larga scala (Bagheri and Mirbagheri, 2018), in quanto può comportare una riduzione delle prestazioni, a seconda delle modalità operative un grave declino del flusso o un rapido aumento della pressione transmembrana (TMP), elevato consumo energetico e frequenti pulizie o sostituzione delle membrane (Wang et al., 2012).

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana



Figura 2.12 Fouling delle membrane (Ricco et al., 2013)

I fattori che influenzano il fouling della membrana riguardano (Figura 2.13)(Mutamim et al., 2012):

- La membrana (configurazione della membrana, materiale, porosità, dimensione dei pori);
- La biomassa (MLSS, EPS, SMP, struttura e dimensioni dei fiocchi);
- Le condizioni operative (configurazione MBR, aerazione, HRT, SRT, TMP).

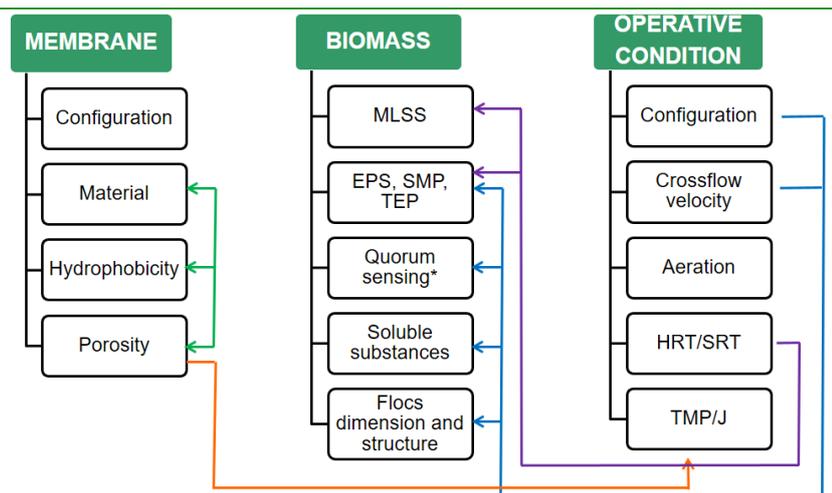


Figura 2.13 Fattori che influenzano il fouling (Borea et al., 2018)

Tuttavia risulta difficile identificare e comprendere totalmente le cause principali che determinano il fouling, infatti durante la fase di progettazione viene trascurata quella che è l'idrodinamica dipendente non solo dalla membrana, ma anche dal reattore biologico; oppure per quanto riguarda la biomassa, sono stati osservati effetti divergenti in base a come aumentava o diminuiva la concentrazione di MLSS.

A questo proposito infatti va detto che inizialmente si riteneva la concentrazione di MLSS causa principale dei processi di formazione del fouling, successivamente la ricerca ha rivolto la sua attenzione su quella che era la composizione della biomassa la quale è costituita da quantità variabili di particelle, dalle frazioni colloidale e disciolta, alle sostanze viscoso legate ai fiocchi di fango o liberamente presenti nel refluo, ognuna delle quali potrebbe causare lo sporco delle membrane (Ricco et al., 2013).

2.6.1 Classificazione e meccanismi di formazione del fouling

E' possibile distinguere quattro diverse tipologie di fouling (Figura 2.14):

- fisicamente reversibile;
- chimicamente reversibile;
- irreversibile;
- irrecuperabile.

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

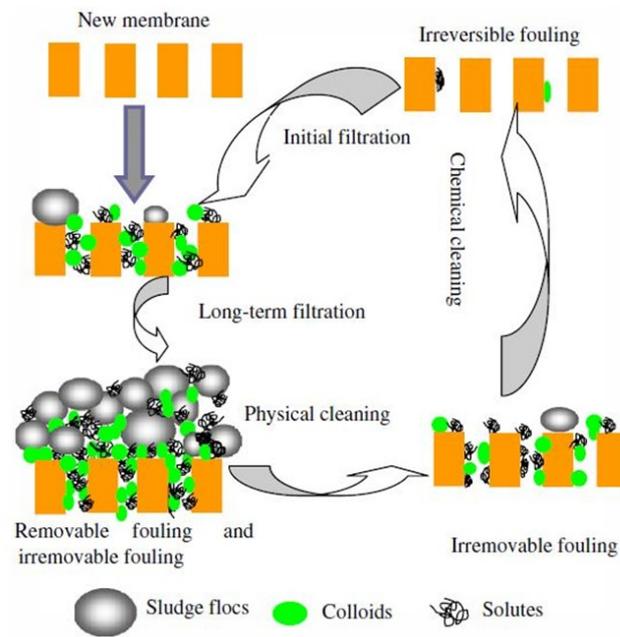


Figura 2.14 Fouling fisicamente reversibile, chimicamente reversibile, irreversibile e irrecuperabile (Meng et al., 2009)

Si definisce fouling fisicamente reversibile quello dovuto all'accumulo di materiale sulla superficie della membrana che può essere rimosso fisicamente con controlavaggio cioè con le normali operazioni di lavaggio previste dal protocollo di pulizia, generalmente applicato per 1-2 minuti ogni 10-15 minuti di filtrazione, o fasi di relaxation che corrisponde ad una interruzione di filtrazione per 10-20 secondi ogni 2-5 minuti.

Il fouling irreversibile è dovuto a sostanze che bloccano i pori delle membrane, per la cui rimozione è necessario effettuare lavaggi chimici intensi in assenza di refluo con opportune miscele di prodotti allo scopo di ripristinare le condizioni iniziali di permeabilità ed è una situazione che si avvera dopo periodi più o meno lunghi a seconda delle condizioni in cui ha lavorato la membrana. Infine il fouling irrecuperabile è quello per cui non è più possibile ripristinare la permeabilità della membrana, si ha quindi la necessità di sostituire la membrana (Meng et al., 2009).

Meng et al., (2009) forniscono una rappresentazione dell'andamento della pressione transmembrana (TMP) in relazione ai diversi tipi di fouling precedentemente descritti.

La Figura 2.15 mostra come il fouling reversibile, gestito con lavaggi fisici, viene rimosso con cicli di frequenza maggiore; mentre la rimozione del fouling residuo e irreversibile è gestita ad intervalli via via più lunghi in dipendenza anche del valore di flusso mantenuto per la filtrazione. Il fouling irrecuperabile, invece, cresce lentamente e costantemente, portando la membrana esaurirsi.

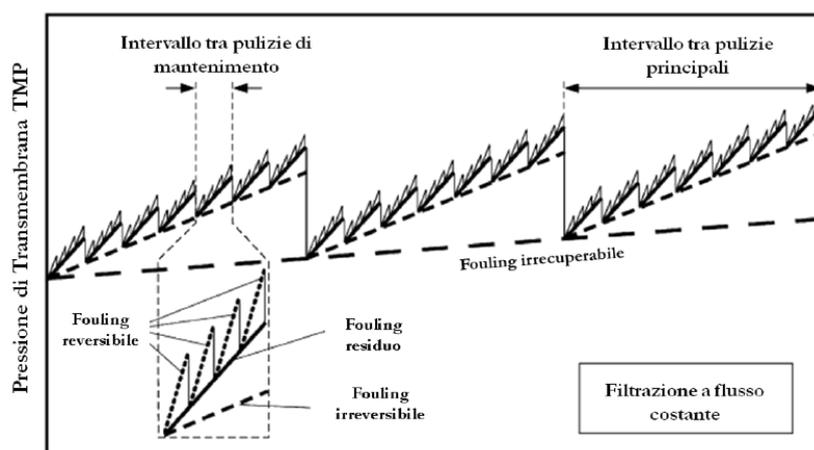


Figura 2.15 Andamento della TMP in funzione delle diverse tipologie di fouling (Meng et al., 2009)

Un'ulteriore classificazione del fouling può essere effettuata in base alle caratteristiche biologiche e chimiche dei foulants di membrana. In tal senso si distinguono: biofouling, fouling organico e fouling inorganico (Meng et al., 2009; Spettmann et al., 2007) che causano diversi meccanismi di pulizia delle membrane (Wang et al., 2013).

Il biofouling deriva dalla colonizzazione dei microrganismi sulla superficie della membrana (Malaeb et al., 2013). Il fouling organico è generato dalla deposizione di proteine, polisaccaridi, acidi umici e altre sostanze organiche (solubili o colloidali) prodotte dalla secrezione microbica (Wang et al., 2013). Il fouling inorganico (Figura 2.15) può formarsi attraverso la precipitazione chimica di cristalli inorganici e/o la precipitazione biologica di complessi inorganico-organici (Costa et al.,

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

2006; Meng et al., 2009) e non è possibile rimuoverlo facilmente mediante pulizia chimica (You et al., 2006).

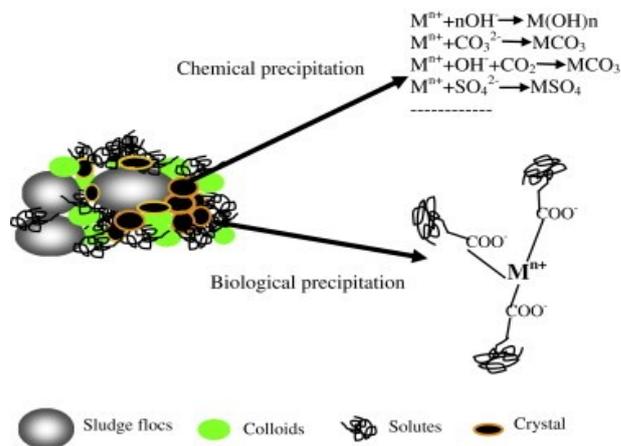


Figura 2.16 Formazione del fouling inorganico (Meng et al., 2009)

Il fouling di membrana negli MBR è il risultato di una serie di interazioni tra le membrane e il fango in sospensione presente nel reattore (Le-Clech et al., 2006). 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; pertanto rappresenta un'importante fattore di cui bisogna tener conto nella progettazione e nella gestione dei sistemi a membrana.

È possibile distinguere due meccanismi differenti, che portano alla formazione del fouling, per le due tipologie di filtrazione con cui operano le membrane: dead-end e cross-flow.

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 procede 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 et al., 1999).

Il fouling è influenzato dalle dimensioni dei fiocchi di fango, dei colloidi e dei soluti nella miscela aerata presente nel reattore biologico. In base a tali fattori, la formazione del fouling può avvenire secondo le seguenti modalità (Figura 2.17- 2.18):

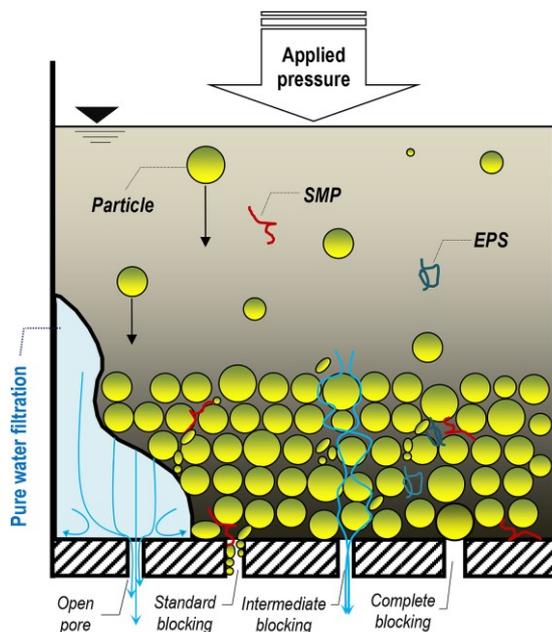


Figura 2.17 Meccanismi di formazione del fouling (Taghvijeloudar et al., 2019)

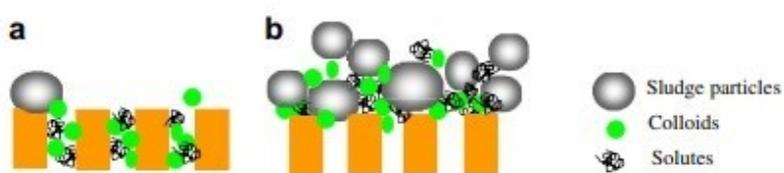


Figura 2.18 Formazione del fouling: (a) pore blocking, (b) cake layer (Meng et al., 2009)

- occlusione totale dei pori da parte di materiale che impedisce completamente la filtrazione (complete blocking/pore blocking);

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

- deposizione delle particelle di dimensioni minori rispetto a quelle dei pori della membrana (colloidi) riducendo così la superficie utile di filtrazione (standard blocking);
- formazione di uno “strato di torta” (cake/gel) per il deposito/adsorbimento e l’accumulo sulla superficie della membrana di materiale solido di dimensione superiore ai pori;
- sovrapposizione di particelle che causano una parziale occlusione dei pori (intermediate blocking).

Il “cake layer” è lo strato di fouling che si genera in continuo durante il funzionamento degli MBR in seguito al deposito di particelle di grandi dimensioni come i fiocchi di fango sulla superficie della membrana, invece il “gel layer” è costituito principalmente da un’elevata concentrazione di soluti, colloidi e macromolecole (SMP) molto adesi tra loro; ossia lo strato di gel funge da supporto di adesione per lo strato di “cake” che si produce successivamente (Wang et al., 2012).

Negli impianti MBR a scala reale dove viene comunemente applicata la filtrazione a flusso costante la TMP assume andamento circa esponenziale o transitorio a tre stadi, rappresentati qualitativamente nella Figura 2.19. Questi tre stadi o fasi sono essenzialmente quelle dello sviluppo del fouling, essendo fouling e TMP strettamente connessi.

La prima fase (fouling di condizionamento) è causata dall’occlusione iniziale dei pori e dall’adsorbimento di soluti sulla superficie filtrante. Questa fase si verifica quando c’è una forte interazione tra le membrane e i composti EPS presenti nel liquame. Adsorbimento di sostanze colloidali e di deposito di sostanze particolate sono stati osservati prevalentemente nelle fasi di relaxation delle membrane (Zhang et al., 2006). Diversi studi concordano sul fatto che questa fase è fortemente dipendente dalla distribuzione dei pori, dalla composizione chimica della membrana e dalla sua idrofobicità. Questa fase di deposito di EPS e particolato permette lo sviluppo della seconda fase.

La seconda fase, meno ripida (fouling stazionario) è legata alla formazione di un biofilm e all’ulteriore occlusione dei pori. In questa fase continua il deposito di EPS favorito da quelli già presenti sulla membrana, creando quindi diversi strati che inglobando altre sostanze

formano un biofilm. Questo processo può inizialmente non inficiare direttamente la permeabilità e quindi il flusso della membrana ma è la base per lo sviluppo del "cake layer". Nella terza fase, si verifica il cosiddetto "TMP jump", riconducibile a diversi meccanismi o ad una loro combinazione come:

- 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;
- nello strato di base si verifica la coagulazione ad una pressione critica;
- i colloidali tendono progressivamente a riempire i vuoti del cake al punto che tutti i passaggi risultano occlusi.

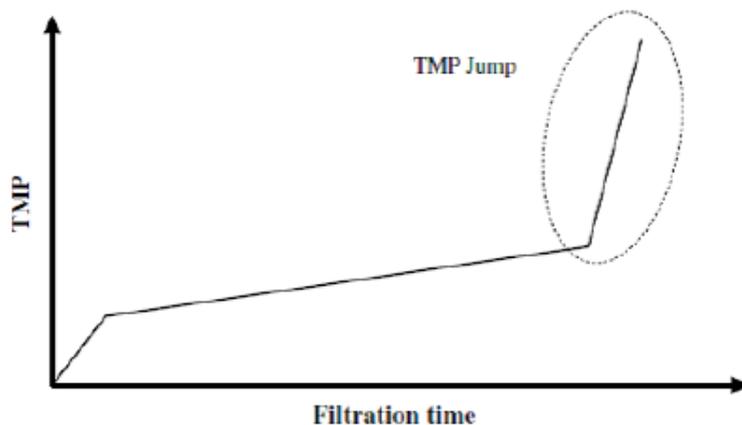


Figura 2.19 Andamento qualitativo della pressione transmembrana nel tempo in relazione alle diverse fasi del fouling (Meng et al., 2009)

Mano a mano che la membrana viene ricoperta da biofilm e particolato, provocando condizioni di flusso localmente critiche, si verifica la completa occlusione dei pori, diminuendo drasticamente la permeabilità complessiva della membrana, infatti dalla figura è possibile rilevare da un certo punto in poi un aumento sensibile della pressione. Le elevate pressione della TMP durante questa fase possono portare a un peggioramento della qualità dell'acqua dato che la membrana lavora ben oltre le condizioni di flusso critico e alcune particelle possono essere così forzate ad attraversare i pori. Come già accennato precedentemente a

questo punto è necessaria una fase di controlavaggio per ristabilire le condizioni originarie di permeabilità.

2.6.2 I precursori del fouling: EPS, SMP, TEP

Definiamo foulants l'insieme delle sostanze responsabili del fouling delle membrane. In un primo momento la comunità scientifica ha considerato la concentrazione di solidi sospesi nella miscela liquida (SSML) come fattore principale nello sviluppo del fouling, ma in seguito l'attenzione è stata rivolta ad altre tipologie di composti; in particolare alle Sostanze Polimeriche Extracellulari (EPS) e ai Prodotti Microbici Solubili (SMP). Successivamente sono stati introdotti i biopolimeri e cluster biopolimerici (BPC) (Z. Wang et al., 2012) e le Particelle Esopolimeriche Trasparenti (TEP), considerate in passato solo per la formazione del biofilm in ambiente marino (Berman et al., 2011). Questi composti sono prodotti ed escreti dai microrganismi; tuttavia ciò che viene analizzato come EPS, SMP e TEP non è necessariamente di origine microbica, ma può anche essere di natura terrestre o artificiale (Judd, 2008). La categoria di appartenenza dei principali foulants è purtroppo ancora sconosciuta e, a causa delle tecniche impiegate, molto spesso questi gruppi non vengono distinti nettamente. Inoltre, in seguito alla dipendenza lineare tra fouling e concentrazione di polisaccaridi nel surnatante (Rosenberger et al., 2006), l'attenzione è stata focalizzata maggiormente sulla frazione solubile delle EPS e sugli SMP. Questi ultimi 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 and Wingender, 2001). I polisaccaridi e le proteine sono considerati i principali responsabili della formazione del fouling, per cui la determinazione della concentrazione di EPS o di SMP si basa quasi esclusivamente sulla loro misurazione (Naddeo and Belgiorno, 2018).

Le **Sostanze Polimeriche Extracellulari (EPS)** sono macromolecole (polisaccaridi, proteine, acidi nucleici, lipidi e altri composti polimerici) che si trovano sulla superficie cellulare dei singoli microrganismi e negli spazi intracellulari di diversi aggregati microbici (Flemming and Wingender, 2001). Tali sostanze sono il prodotto della secrezione delle

mucose delle cellule microbiche; possono inoltre derivare dal rilascio di materiale dalla superficie cellulare o dalla lisi cellulare. Gli EPS sono generalmente indicati come biopolimeri escreti dalla microflora dei fanghi e compongono la matrice che contiene i microrganismi nel biofilm e nei flocculi (Wingender et al., 1999). La produzione di EPS è influenzata da diversi fattori biologici, tra cui la presenza di nutrienti, e da condizioni operative, in particolare dalla velocità del flusso (Rosenberger et al., 2006, 2005). In ambito scientifico la presenza di EPS è considerata una delle principali cause del fouling delle membrane in sistemi MBR (Naddeo and Belgiorno, 2018; Radjenović et al., 2008). Gli EPS presentano una struttura tridimensionale simile a un gel altamente idratato (Figura 2.20) in cui sono incorporati e immobilizzati i microrganismi (Wingender et al., 1999).

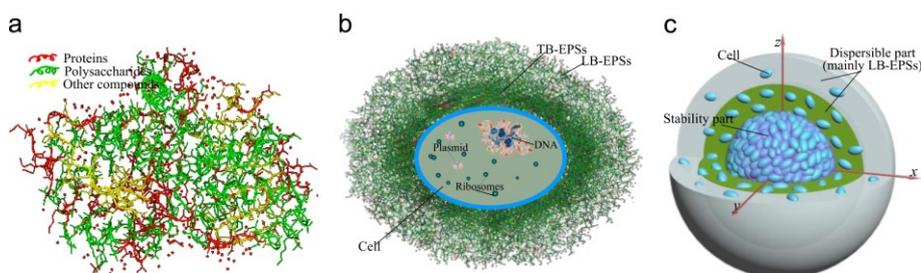


Figura 2.20 Struttura schematica di: (a) un EPS, (b) una cellula e (c) un fiocco di fango (Lin et al., 2014)

Tale struttura influenza le caratteristiche fisico-chimiche dei fiocchi di fango, tra cui filtrabilità, idrofobicità, adesione, proprietà di sedimentazione, flocculazione e disidratazione, incrementando la propensione al fouling negli MBR, con conseguente riduzione del flusso filtrato attraverso la membrana (Lin et al., 2014). Come si può dedurre dalla figura 2.21, la filtrabilità di un fango dipende fortemente dalla concentrazione di EPS disciolto, a sua volta dipendente principalmente dal tipo di acque reflue (domestiche, urbane e industriali), dalla velocità/dal flusso e dalla concentrazione di MLSS (Drews et al., 2008).

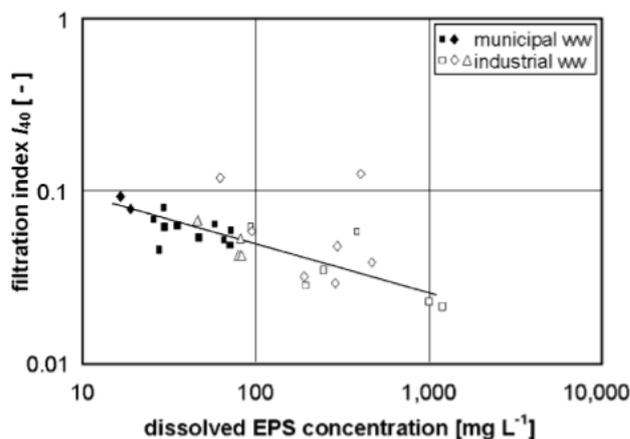


Figura 2.21 Relazione tra filtrabilità dei fanghi e concentrazione di EPS disciolto (Rosenberger et al., 2005)

Particolarmente importante è, inoltre, la concentrazione di polisaccaridi: diversi studi hanno rivelato una relazione lineare tra velocità di incrostazione e concentrazione di PS (Lesjean et al., 2004). Inoltre, le sostanze a basso peso molecolare attraversano la membrana e quindi non sono responsabili delle incrostazioni, mentre polisaccaridi, proteine e colloidali organici vengono mantenuti quasi completamente, comportando un aumento del fouling (Drews et al., 2008).

Gli EPS presenti in un MBR generalmente rientrano nell'intervallo 20-250g/kgMLSS (Lin et al., 2014). In particolare, distinguiamo una frazione di EPS sospesa o disciolta nel surnatante (EPS solubile) e una frazione legata ai fiocchi batterici (EPS legato). Mentre Mikkelsen and Keiding (Mikkelsen and Keiding, 2002) affermano che una quantità elevata di EPS legato favorisca la depurazione dei fanghi in quanto comporta fiocchi più grandi (Cho et al., 2005; Drews et al., 2008; Yun et al., 2006) sostengono che la resistenza specifica della membrana aumenta all'aumentare della frazione di EPS. Rosenberger et al., (2006) hanno scoperto che la concentrazione di EPS solubile aumenta con l'aumentare del rapporto F/M e diminuisce con l'età dei fanghi.

Il controllo delle sostanze polimeriche extracellulari è una delle strategie principali per mitigare il fouling della membrana. A tal scopo, oltre alla

rimozione di EPS (mediante i diversi metodi di pulizia descritti precedentemente), può essere opportuno controllare la produzione di EPS. Il controllo della produzione di EPS consiste nel regolare le condizioni operative applicate. Negli MBR una bassa concentrazione di ossigeno disciolto (OD) può causare una maggiore produzione di EPS con conseguente aumento del fouling della membrana (Lin et al., 2014). Inoltre, sia le temperature estremamente alte che quelle basse possono aumentare la produzione di EPS, pertanto una strategia ragionevole per il controllo della produzione di EPS è far funzionare l'impianto a una temperatura adeguata. Meng et al., (2009) sostengono che il tempo di ritenzione dei fanghi (SRT) ottimale per contenere la produzione di EPS e, di conseguenza, controllare il fouling della membrana dovrebbe essere compreso tra 20 e 50 giorni.

Un altro precursore del fouling è rappresentato dai **Prodotti microbici solubili (SMP)**, la cui presenza è attualmente considerata la principale causa di fouling negli MBR. Gli SMP sono indicati come biopolimeri escreti da batteri che non sono associati alla superficie cellulare, ma svolgono un ruolo chiave nello sviluppo del biofilm con conseguente grande impatto sul fouling della membrana (Lin et al., 2014). Il gruppo delle SMP contiene l'ampia frazione di sostanze definibili come EPS solubile (Radjenović et al., 2008). Sia la presenza che le proprietà degli SMP dipendono da fattori ambientali, come, ad esempio, la concentrazione di proteine e polisaccaridi. In particolare, una diminuzione di queste concentrazioni comporta un cambiamento nella composizione e nelle proprietà degli SMP con la possibilità di incrementare il fenomeno del fouling. Per tale motivo risulta essere particolarmente importante considerare la presenza e la concentrazione di SMP, nonché le proprietà degli stessi, come, ad esempio, il peso molecolare. Diversi fattori, tra cui la tipologia di refluo da trattare, l'entità del flusso, l'età dei fanghi, la concentrazione di MLSS e la fase di crescita microbica influenzano la concentrazione di EPS e SMP (Chang et al., 1999; Rosenberger et al., 2005). È stata individuata una relazione lineare tra concentrazione della frazione di polisaccaride in SMP e percentuale di incrostazioni (Lesjean et al., 2004; Rosenberger et al., 2005). Inoltre, situazioni di instabilità come alimentazione discontinua, caratteristiche irregolari dei fanghi e variazione di concentrazione di ossigeno (Drews et al., 2008; Yun et al., 2006) sono stati identificate come fattori aggiuntivi che portano ad un aumento della formazione di SMP e dunque a un

aumento della propensione al fouling. È opportuno precisare che i prodotti microbici solubili influenzano le incrostazioni solo in determinate condizioni, tra cui l'utilizzo di membrana con pori di grandi dimensioni e la bassa età dei fanghi (Drews et al., 2008). I prodotti microbici solubili possono essere divisi in due frazioni: prodotti associati alla biomassa (Biomass Associated Products, BAP) e prodotti associati al consumo del substrato (Utilization Associated Products, UAP). UAP e BAP sono entrambe frazioni biodegradabili e sono rispettivamente composte da piccole molecole e grandi molecole (Boero et al., 1996). Il substrato, che cede elettroni, può essere utilizzato per la sintesi della biomassa per produrre direttamente cellule attive, EPS associati e UAP. BAP può essere prodotto attraverso l'idrolisi di EPS legati e lisi cellulare. Alcuni SMP possono essere assorbiti dal fango in sospensione, diventando EPS legati (Lin et al., 2014). Il tasso di formazione di UAP è proporzionale al tasso di utilizzo del substrato, mentre il tasso di formazione di BAP è proporzionale alla quantità di biomassa attiva (Rosenberger et al., 2005).

Drews et al., (2008) hanno scoperto che le concentrazioni di ossigeno disciolto (OD) e di nitrati sembrano avere un impatto sull'eliminazione dei prodotti microbici solubili (SMP) e quindi sulla loro concentrazione. In particolare, si verifica scarsa capacità di eliminazione di SMP quando la concentrazione di OD è bassa. Dunque, per ottenere basse concentrazioni di SMP, è necessaria una sufficiente quantità di ossigeno nel bioreattore. Inoltre, hanno riscontrato che il rilascio delle proteine è influenzato dall'attività di ossidazione dell'ammoniaca e quindi dalla temperatura (la rimozione aumenta a basse temperature). Mentre il rilascio delle proteine solitamente aumenta all'aumentare del pH, in caso di presenza di nitriti diminuisce all'aumentare del pH. È stato riscontrato che gli sbalzi improvvisi di temperatura producono un rilascio spontaneo di SMP e un aumento dei tassi di fouling. Pertanto, al fine di ridurre la propensione al fouling, è necessario prestare particolare attenzione alle concentrazioni di SMP e alle condizioni operative e ambientali.

Le **Particelle Esopolimeriche Trasparenti (TEP)** sono individuate come potenziale precursore del fouling negli MBR. Le TEP sono una classe di particelle organiche presenti nell'acqua di mare, in sistemi di acqua dolce e in alcune colture di microalghe. Queste particelle sono

costituite prevalentemente da acidi polisaccaridi e si presentano come sostanze gelatinose, appiccicose e trasparenti (Passow, 2002); sono sostanze amorfe che possono assumere diverse forme (ad es. stringhe, dischi, fogli, fibre) e dimensioni (fino a 100 μm di lunghezza)(Villacorte et al., 2009).

Sono particelle di dimensione maggiore ai 0,4 μm di diametro e possono essere discrete o legate ad altre particelle: possiamo distinguere TEP legato e TEP solubile (Lin et al., 2014). Tuttavia, studi microscopici hanno rivelato che la maggior parte delle TEP esistono come particelle discrete piuttosto che come sostanze disciolte, diversamente dagli EPS (Alldredge et al., 1993).

Berman e Holenberg (Berman et al., 2011) furono i primi a descrivere il potenziale collegamento di TEP con fouling di membrana, descrivendo le TEP come "potenziali precursori" della formazione di biofilm nei sistemi ad osmosi inversa, che potrebbero potenzialmente portare al biofouling. Il biofouling è considerato un accumulo indesiderato di microrganismi (Figura 2.22), causato principalmente dall'attaccamento batterico e dalla crescita del biofilm sulla superficie della membrana.

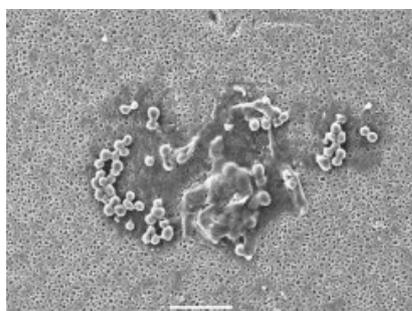


Figura 2.22 Immagine al SEM che mostra l'effetto del bio-fouling con l'insediamento di una colonia batteriologica sulla superficie della membrana (da Pearce, 2007).

Il biofouling comporta un maggiore consumo di energia, una minore filtrabilità della membrana e frequenti pulizie e sostituzioni dei moduli a membrana, che aumentano direttamente i costi di esercizio e manutenzione degli MBR (Ouyang et al., 2020). Le TEP possono accumularsi facilmente sulle membrane RO, favorendo la colonizzazione batterica e lo sviluppo del biofilm (Villacorte et al., 2009) poiché esse fungono da substrato per i batteri (Arruda Fatibello et al., 2004).

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

Attualmente, le strategie anti-biofouling comuni consistono nel limitare l'afflusso di nutrienti al sistema mediante pretrattamento o applicando un biocida per controllare l'accumulo di biofilm. Tuttavia, limitare l'attività biologica nel sistema potrebbe non essere sufficiente per prevenire incrostazioni organiche, considerando che le TEP potrebbero accumularsi ancora sulla membrana. Queste particelle, essendo molto appiccicose, possono agire come una "colla naturale" che può intrappolare o legare colloidali organici e inorganici presenti nel flusso di alimentazione alla superficie della membrana (Villacorte et al., 2009). La trasparenza di queste particelle complicava l'individuazione di esse nei sistemi acquatici: le TEP non sono visibili al microscopio ottico. (Alldredge et al., 1993) hanno sviluppato una tecnica per rendere visibili e identificare le TEP, eseguendo colorazione delle particelle esopolimeriche trasparenti con l'alcian blu. Quest'ultimo è un colorante cationico idrofilo che reagisce particolarmente con acidi polisaccaridi, comportandone colorazione (Alldredge et al., 1993). A causa della forte reazione di TEP con alcian blu è stato dedotto che queste particelle contengono abbondanti polisaccaridi (Arruda Fatibello et al., 2004). L'individuazione di queste particelle, che hanno carattere acido e idrofobico, potrebbe rivelarsi interessante per valutare il fouling negli MBR. Il metodo di colorazione per la determinazione delle TEP presenta diversi vantaggi: è semplice, veloce, accurato e affidabile, il colorante non è tossico e non vengono utilizzati acidi forti, cosicché non si producono rifiuti pericolosi.

2.6.3 Quorum sensing

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

Nello specifico il QS consiste in un meccanismo che permette alla cellula di attivare una particolare risposta biologica soltanto quando un numero sufficiente di cellule della propria specie sono presenti nell'ambiente circostante. Tale processo coordinato è mediato dalla sintesi e dalla secrezione da parte dei batteri di particolari segnali chimici detti autoinduttori (AI).

Gli autoinduttori sono delle piccole molecole a basso peso molecolare che si accumulano all'esterno delle cellule batteriche, restando quiescenti in presenza di una bassa concentrazione (quorum) della carica microbica. Nel momento in cui aumenta la concentrazione, le molecole rilasciate in precedenza possono innescare una serie di azioni o effetti, come la produzione di biofilm.

In generale si differenzia il Quorum Sensing dei batteri Gram positivi e Gram negativi, che rappresentano i due principali gruppi in cui sono classificati la maggior parte dei batteri.

La distinzione dipende dalla diversa colorazione assunta utilizzando la tecnica messa a punto dal batteriologo danese Hans Christian Gram nel 1884.

La colorazione di Gram è una delle tecniche più utilizzate nei laboratori di batteriologia, in conseguenza della quale al microscopio ottico i Gram positivi appaiono di colore blu/viola e i Gram negativi di colore rosa.

Esiste tale differenziazione perché le molecole chimiche rilasciate sono diverse per le due tipologie, ovvero per i Gram positivi si parla di peptidi secreti all'esterno, mentre per i Gram negativi si parla di sistema di segnalazione AHL (Ghirardello, 2015); è stato dimostrato che tra i principali produttori di AHL vi sono i *Nitrosomonas*, *Xanthomonadaceae* e i *Burkholderiales* (Tan et al., 2014).

La parete cellulare dei Gram positivi è costituita da zuccheri, amminoacido alanina e altre diverse tipologie di molecole; in questa

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

famiglia di batteri, il QS è regolato da piccoli oligopeptidi, chiamati autoinduttori polipeptidici (AIPs).

Mentre la parete cellulare dei Gram negativi è costituita da polisaccaridi, proteine e lipidi; in questo caso, il quorum sensing è regolato dalla molecola omoserina lattone acilato (AHL). La molecola di AHL è generalmente uguale in tutti i batteri Gram negativi, cambia solamente la catena laterale (-R) specifica per singolo batterio, la quale fa cambiare il numero di carbonio presente nella catena da 4 a 14.

La membrana dei batteri Gram negativi è permeabile all'AHL, quindi una volta formata la molecola essa viene rilasciata all'esterno. Finché la concentrazione di batteri è bassa, anche la concentrazione di AHL è bassa, uscendo dalle cellule per diffusione passiva a causa del gradiente.

Gli studi condotti da Yeon et al., (2009) hanno evidenziato l'attività di quorum sensing negli MBR e l'hanno correlata alla formazione del fouling delle membrane.

Si è visto, inoltre, che l'attività dell'AHL, ridotta nelle prime fasi della filtrazione, si è intensificata intorno al punto in cui la pressione transmembrana (TMP) ha mostrato andamento crescente di tipo esponenziale e si è interamente sviluppata quando il fouling è divenuto severo (Yeon et al., 2009).

Di recente la comunità scientifica sta studiando l'influenza del quorum sensing nei processi bioelettrochimici (BES).

Alcuni studi di Cai et al., (2016) dimostrano, infatti, un aumento della produzione di idrogeno nel processo della cella di elettrolisi microbica (MEC) in seguito all'aggiunta di molecole AHL le quali agiscono sulla struttura dei batteri evitando che l'idrogeno prodotto venga consumato da altre famiglie di microrganismi.

La dimostrazione che la presenza di un campo elettrico agisce sui recettori di AHL è stata dimostrata anche dallo studio di Borea et al., (2018); si è osservato come le concentrazioni delle molecole segnale di N-ottanolo omoserina lattone (C8-HSL) diminuissero nei processi di elettrobioreattori a membrane (eMBR) (circa il 30% in meno), quindi in presenza di un campo elettrico, rispetto ai convenzionali processi MBR.

Il suddetto studio è stato condotto su un impianto eMBR a scala di laboratorio costituito da un reattore cilindrico di 13L avente un catodo di alluminio cilindrico forato e un anodo di acciaio inossidabile distanziati tra loro di 6 cm; all'interno del reattore sono stati riposti dei moduli di membrane sommerse a fibre cave in PVDF con porosità di 0,04 μm (Borea et al., 2018).

Come inoculo è stato scelto il fango proveniente dal sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione del Comune di Salerno, lasciato acclimatare per più di un mese prima di utilizzarlo per lo svolgimento del processo eMBR.

Si è osservato (Figura 2.23) che a una diminuzione della molecola C8-HSL corrispondeva una altrettanta riduzione dei principali precursori della formazione del fouling di membrana quali EPS e TEP.

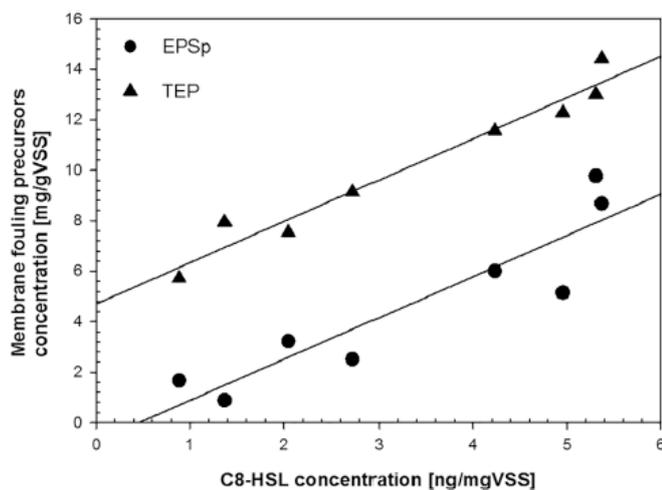


Figura 2.23 Relazione tra la concentrazione di C8-HSL e i foulants durante un processo eMBR (Borea et al., 2018)

I batteri, quindi, utilizzano il Quorum Sensing (QS) per regolare la produzione di SMP ed EPS, principali precursori del fouling; pertanto, l'inibizione del Quorum Sensing (Quorum Quenching: QQ), da parte di enzimi o microrganismi, può essere un semplice mezzo per controllare il biofouling di membrana. Per questi motivi, gli studiosi hanno proposto l'aggiunta di un enzima come l'acilasi, capace di inattivare l'AHL

attraverso la scissione dei legami ammidici, come strategia di controllo del fouling (Lee et al., 2009).

2.6.4 Strategie convenzionali e innovative per il controllo del fouling

Il contenimento del fouling è uno dei punti chiave per la riduzione dei costi di esercizio dei sistemi MBR. Le dinamiche di formazione del fouling sono tutt'oggi oggetto di studio da parte dei ricercatori e dei produttori di MBR.

Per ridurre l'entità dei fenomeni di fouling sono proposti diversi approcci (Judd, 2010):

- pretrattamenti del refluo in ingresso, in particolare per i processi NF e RO;
- pulizia della membrana (controlavaggio, lavaggio chimico);
- instaurare un regime idrodinamico di turbolenza con incremento della velocità di cross flow, in modo da diminuire lo spessore dello strato di interfaccia soluzione/membrana;
- riduzione del flusso al di sotto di un certo valore (flusso critico);
- aerazione (air scouring);
- modifica delle caratteristiche chimiche o biologiche della miscela liquida.

I pretrattamenti possono essere sia di tipo meccanico che chimico-fisico e sono differenti a seconda del tipo di filtrazione; questi sono fondamentali per il corretto funzionamento del sistema di areazione e per evitare che quest'ultimo venga danneggiato in seguito al deposito di particelle su di esso.

Il lavaggio chimico consiste in un trattamento saltuario delle membrane eseguito con reattivi chimici (acido citrico o con ipoclorito di sodio NaOCl); esso è finalizzato alla rimozione delle sostanze più fortemente adsorbite sulla superficie o penetrate all'interno dei pori (fouling irreversibile), non rimuovibili con controlavaggi. Le fasi di pulizia

possono essere portate a termine con lavaggi in sito (Clean In Place o CIP) o rimuovendo le membrane dalla vasca (Clean Out Place COP). La pulizia chimica, quindi, è più efficiente ma più costosa rispetto alla pulizia fisica. Il costo maggiore dipende in parte dall'uso di reagenti e in parte dalla necessità di intervento di operatori specializzati nel caso di lavaggi COP.

Esistono differenti operazioni per cui si ricorre alla pulizia chimica:

- pulizia chimica ordinaria o di mantenimento (maintenance cleaning o recovery cleaning): è effettuata con lo scopo di rimuovere il fouling reversibile e ripristinare la permeabilità della membrana sul medio periodo (dalle 2 alle 4 volte al mese) per limitare la frequenza della pulizia intensiva. Essa è effettuata con membrane in situ (CIP, Cleaning In Place) mantendo i fanghi nella vasca membrane;
- pulizia intensiva: è operata quando la pressione transmembrana durante la filtrazione mantiene valori medi elevati con relativa permeabilità ridotta. La fase di pulizia avviene (per membrane immerse – sidestream) svuotando dal liquame la vasca membrane e operando cicli di controlavaggio con soluzioni chimiche. Questa soluzione permette un'efficacia maggiore del lavaggio evitando possibili problemi con le colonie batteriche dei fanghi attivi. Le soluzioni utilizzate e consigliate dai produttori sono solitamente una combinazione di ipoclorito di sodio (NaOCl) (adatto alla rimozione di materia organica) e acido citrico (per la rimozione di materia inorganica).

L'aerazione (air scouring), da attuarsi con diffusori alla base dei moduli a membrana, ha la duplice funzione di fornire un'azione meccanica che rimuove il deposito sulla superficie della membrana e di ossigenare la miscela.

La pulizia fisica delle membrane, invece, avviene attraverso backwash (controlavaggi con permeato) o relaxation (insufflamento d'aria senza filtrazione trans-membrana). Entrambi i metodi permettono la rimozione delle componenti particolate più grossolane dalla superficie filtrante e il ripristino quasi totale della permeabilità di inizio ciclo di filtrazione.

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

Il controlavaggio (backwash) consiste in un trattamento periodico per la rimozione delle sostanze precipitate o accumulate sulla superficie delle membrane (fouling reversibile); esso è eseguito per flussaggio di acqua permeata in direzione opposta a quella di filtrazione ed è applicato a membrane a fibre cave (HF) poiché su membrane piane questa pratica porterebbe a un danneggiamento fisico dei moduli. L'intensità del flusso transmembrana e la durata dell'operazione variano in base al fornitore e alle condizioni di lavoro dell'impianto. La fase di backwash, se implementata (aggiunta dell'aerazione), dura in media circa 30 secondi con valori di flusso specifico che vanno da 1 a 3 volte quello utilizzato per la filtrazione di permeato.

Il rilassamento (relaxation) consiste nell'interrompere la filtrazione eliminando il gradiente di pressione per distaccare una parte del deposito formatosi; in pratica si blocca l'estrazione di permeato mantenendo accesa l'aerazione in modo da provocare il distacco dei foulants tramite un meccanismo di diffusione inverso dalla superficie della membrana al mezzo liquido grazie sia al gradiente di concentrazione che alle forze di taglio generate dall'aerazione sulla superficie del mezzo filtrante. Non è una procedura di recupero, ma si esegue con una certa periodicità per prevenire o ritardare lavaggi più pesanti. Tale operazione è applicata sia a membrane a fibre cave sia piane. L'assenza di complessi sistemi di valvole e pompe per il controlavaggio e l'efficacia del metodo per regimi di flusso subcritico hanno portato negli ultimi anni ad adottare la sola relaxation nei cicli di pulizia fisica per sistemi MBR. Infatti da vari studi condotti da Ng and Hermanowicz, (2005) sulla pressione transmembrana è emerso come la relaxation permetta, in condizioni di filtrazione continua (assenza di backwash per membrane HF), un aumento dell'intervallo tra lavaggi chimici. Si stima che il periodo di relaxation è in media di 1 minuto ogni 10 per sistemi HF.

I parametri più importanti per la pulizia fisica sono la durata e la frequenza del trattamento. Questi fattori determinano il periodo di non filtrazione del permeato (nel caso di relaxation) e la quantità di permeato riutilizzato per la pulizia (nel caso di backwash). Il calcolo della portata filtrabile totale deve tenere conto di questi aspetti e della ciclicità delle operazioni di pulizia per poter ottenere una stima reale del permeato effettivamente estratto dal sistema. Diversi studi (Jiang et al., 2005;

Schoeberl et al., 2005) hanno indagato l'effetto delle combinazioni tra durata, frequenza e intensità dell'aerazione durante la pulizia fisica. I risultati sono controversi e dipendono fortemente dal tipo di membrana e dalle condizioni di funzionamento. Tutti gli studi concordano sul fatto che lavaggi più frequenti di durata maggiore e con intensità di aerazione maggiore portano a una pulizia più efficiente delle membrane. L'utilizzo di aerazione durante il backwash incrementa significativamente l'efficacia del processo portando a una riduzione della durata di tale fase e un aumento della portata di permeato estratto per ciclo.

In definitiva la definizione del ciclo di pulizia deve essere fatta cercando di minimizzare il consumo di energia e massimizzando il flusso estraibile per ciclo.

Altre strategie di controllo del fouling riguardano l'aggiunta di nanoparticelle come il fullerene C60. In seguito ad alcuni studi condotti da Chae et al. (2009) è emerso che tale molecola è in grado di ridurre il potenziale zeta (potenziale elettrostatico), favorendo così la flocculazione dei fiocchi di fango, e di aumentare l'idrofobicità, e quindi ha impedito l'attaccamento di *Escherichia coli*. Altri potenziali additivi aventi tale funzione sono le nanoparticelle a base di rame e l'ossido di magnesio o di titanio (Chae et al., 2009).

In seguito ad altri studi effettuati sono state considerate come tecnica di controllo del fouling anche le vibrazioni e la rotazione delle membrane; queste possono generare un elevato taglio o turbolenza sulla superficie della membrana, con conseguente pulizia in linea delle membrane (Beier et al., 2006; Jinsong et al., 2006; Kimura et al., 2000). Attualmente, i sistemi di vibrazione segnalati includono il processo di vibrazione al taglio avanzato (VSEP) e i moduli a fibra cava vibrante (VHFM) (Bilad et al., 2012).

Anche la tecnica degli ultrasuoni è stata utilizzata per la pulizia della membrana in vari processi di filtrazione della membrana (Juang and Lin, 2004). La pulizia ad ultrasuoni può essere effettuata in situ o ex situ (Lim and Bai, 2003). I parametri che influenzano l'efficienza di pulizia sono la frequenza ultrasonica, la densità di potenza e la durata (Wang et al., 2014). L'efficienza di pulizia della membrana viene ridotta all'aumentare della frequenza per qualsiasi tipo di membrana e materiali (Wang et al., 2014). In particolare, nell'intervallo da 20 a 100 kHz, il tasso di recupero del flusso diminuisce in modo molto significativo con l'aumento delle

frequenze. L'applicazione degli ultrasuoni per la pulizia della membrana può anche influenzare le proprietà dei fanghi negli MBR, che a loro volta influenzeranno il fouling e la pulizia della membrana (Wang et al., 2014).

2.6.5 Strategie di ricerca per il controllo del fouling non applicate a scala reale

Nella ricerca di approcci innovativi per il contenimento del fouling, negli ultimi anni si sta valutando una nuova forma di trattamento. Essa, non solo intende andare a controllare e a mitigare il 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. Parliamo di bioreattori alghe-fanghi (Algae-Sludge) a membrana (AS-MBR). Sono ancora poche le analisi sul tema, ma per adesso risulta una pratica alternativa e promettente verso la sostenibilità, anche economica, dei reattori MBR. Le alghe, infatti, possono fornire ossigeno ai batteri aerobi eterotrofi per mineralizzare gli inquinanti organici, che a loro volta rilasciano CO₂ dalla respirazione batterica (L. Sun et al., 2018a). Oltre a questo, la crescita della popolazione batterica, favorita dalle alghe, porterebbe ad un maggiore assorbimento di ammoniaca e fosfati (Yang et al., 2018). Accoppiato con tali risultati, vi è il dato rispetto al quale è possibile che possa crescere uno strato di fouling dovuto alle alghe, ma comunque facilmente removibile attraverso le convenzionali tecniche di controlavaggio con acqua, rilassamento o lavaggio con bolle di gas, come l'azoto (Fortunato et al., 2020b). Per godere degli effetti positivi di tale processo, è necessaria una fonte luminosa che permette alle alghe di svolgere i processi fotoreattivi, utili in tale innovazione.

Una delle considerazioni principali da fare riguardo gli AS-MBR riguarda le caratteristiche della biomassa dopo l'inoculazione delle alghe. Tramite lo studio di Sun et al., (2018), concernente l'analisi di un sistema composto da due bioreattori, uno convenzionale e l'altro con l'implementazione di alghe, si denota un aumento della crescita batterica giornaliera del 25% dell'AS-MBR rispetto ai sistemi MBR convenzionali, il che si traduce in una crescita di microrganismi veloce (L. Sun et al., 2018a). Il contenuto di alghe durante il tempo operativo degli AS-MBR

viene monitorato tramite l'estrazione e successiva misurazione della concentrazione di clorofilla-a presente nella miscela areata. Tramite ciò, si conosce la correlazione tra la crescita batterica e quella delle alghe, la quale risulta pressoché bilanciata in operazioni a lungo termine, anche se difficile da mantenere in alcuni fotobioreattori.

Il meccanismo di mitigazione del fouling tramite AS-MBR va ad interessare principalmente tre aspetti connessi alla biomassa presente nel reattore (Sun et al. 2018):

- dimensione dei fiocchi di fango;
- caratteristiche di EPS e SMP;
- proprietà del bio-cake batterico.

La presenza delle alghe va ad interagire anche con i principali precursori del fouling, ossia le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) e i prodotti microbici solubili (SMP). Tramite l'inoculazione con alghe, la concentrazione di EPS diminuisce e di conseguenza anche la concentrazione delle proteine e dei carboidrati. Tra le due, si assiste ad una diminuzione significativa delle prime. Riguardo gli SMP, lo studio di Sun et al. (2018) rivela una concentrazione maggiore per il reattore con alghe rispetto a quello convenzionale. In questo caso, si riporta una concentrazione molto maggiore di proteine nell'AS-MBR rispetto al reattore convenzionale, mentre la concentrazione di polisaccaridi è risultata minore nell'AS-MBR. Comparando i risultati, il rapporto SMP_p/SMP_c risulta maggiore per il reattore con alghe. Tale risultato dimostra un effetto positivo che è quello di alleviare il quantitativo di fouling sulla membrana, ciò a causa della debole capacità di formare il cake batterico. Dunque, tale rapporto risulta un parametro chiave nella mitigazione del fouling negli AS-MBR (L. Sun et al., 2018a).

L'ultimo aspetto, quello riguardante il bio-cake batterico, viene investigato in quanto la sua deposizione può far diminuire la permeabilità della membrana. L'analisi condotta indagava la morfologia del bio-cake e la concentrazione di Calcio (Ca) e di Magnesio (Mg). I risultati dimostrano che i fiocchi componenti il bio-cake batterico dell'AS-MBR risultavano più regolari, sferici e lisci rispetto al bioreattore convenzionale (L. Sun et al., 2018a). Tale dato si traduce in una maggiore difficoltà riguardo l'accumulazione dei fiocchi formanti il cake, e quindi

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

una diminuzione dello strato di fouling. Siccome, generalmente, la superficie della membrana risulta caricata negativamente, l'interazione con ioni positivi di Ca^{2+} e Mg^{2+} può far aumentare la concentrazione di tali composti sul bio-cake. Questo fenomeno va a intensificare l'adesione e la compressione del cake layer, andando ad intensificare la resistenza alla filtrazione del bio-cake. Tra i due reattori, quello che presentava maggiormente tale fenomeno era quello convenzionale (L. Sun et al., 2018a), e quindi, anche in questo caso, le alghe giocano un ruolo positivo nella mitigazione del fouling.

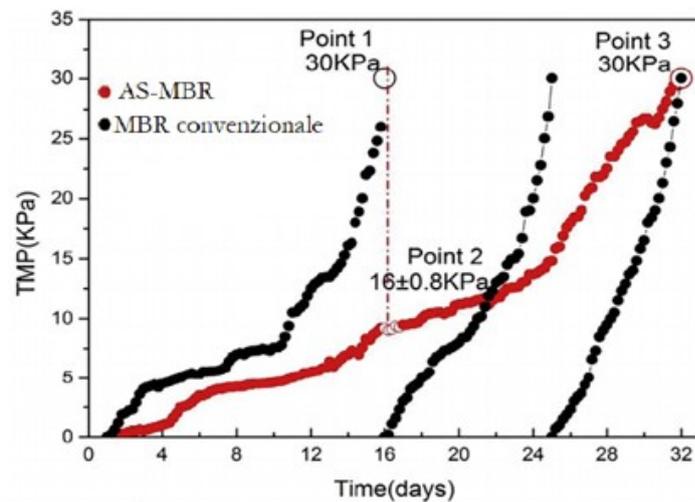


Figura 2.24 Confronto dell'andamento della TMP tra AS-MBR e MBR convenzionale. (Sun et al., 2018)

La TMP può essere considerata come indicatore visibile del fouling presente sulla membrana. Questo perché si può direttamente associare alla permeabilità della membrana. Dalla Figura 2.4 si può osservare chiaramente che il fouling è mitigato maggiormente nell'AS-MBR rispetto al sistema convenzionale durante i 32 giorni di sperimentazione (L. Sun et al., 2018a).

Le performance depurative della soluzione impiantistica con alghe risultano leggermente migliori rispetto a quella convenzionale (L. Sun et

al., 2018a). Nella tabella 2.1 sono riportati i principali parametri investigati nell'esperimento di Sun et al., (2018).

Tabella 2.1 Confronto delle efficienze di depurazione tra l'AS-MBR e MBR convenzionale. (Sun et al., 2018)

Parametro	AS-MBR	MBR
COD [%]	93.9%	89.3%
NH ₄ ⁺ -N [%]	95.7%	89.0%
TN [%]	30.2%	20.1%
PO ₄ ³⁻ [%]	23.7%	15.5%

Riguardo la rimozione dell'ammoniaca, è stato trovato che il pH ottimale per gli autotrofi, come le alghe, è 8 (Yang et al., 2018). Nei bioreattori con alghe la sua rimozione è quasi completa. Ciò può essere spiegato tramite l'osservazione della concentrazione di ossigeno disciolto. Se le alghe nel bioreattore operano reazioni fotosintetiche, allora assisteremo ad un miglioramento della nitrificazione (L. Sun et al., 2018a).

La rimozione del fosfato risulta differente dalla rimozione dell'ammonio. Evidenze sperimentali indicano che la concentrazione di fosfato nel reattore fluttua nei primi giorni di funzionamento, ma poi diviene relativamente stabile. La fluttuazione della concentrazione di fosfato è correlata alla concentrazione di ossigeno, poiché l'alto tasso di rimozione del fosfato è accompagnato da una concentrazione di ossigeno relativamente elevata, indicando in tal modo che le alghe influenzano la rimozione del fosfato (Yang et al., 2018). Pertanto, la rimozione biologica del fosforo potrebbe essere il fattore dominante per la rimozione del fosfato in questo studio, compresa l'assimilazione e l'assorbimento da parte delle cellule microbiche (L. Sun et al., 2018a).

I risultati sperimentali ottenuti in uno studio di Fortunato et al., (2020), hanno valutato l'effetto del fouling sullo sviluppo di *Chlorella vulgaris* in un fotobioreattore a membrana (AMPMBR). Questo studio ha mostrato una diminuzione del tasso di incrostazione del 50% per controlavaggio e rilassamento e del 60% per lavaggio con bolle di azoto. L'uso della mitigazione del fouling ha portato a cambiamenti sostanziali nelle

2. Trattamenti innovativi per la depurazione delle acque reflue: i bioreattori a membrana

morfologie della biomassa che hanno avuto un impatto sulle prestazioni dell'AMPMBR. La deposizione di biomassa più bassa (5-10 μm) è stata osservata quando è stata utilizzata la pulizia con bolle di azoto, mentre l'applicazione del rilassamento ha portato alla struttura più spessa (180 μm), più eterogenea e porosa. L'utilizzo del controlavaggio ha determinato un parziale distacco temporaneo della biomassa dalla superficie della membrana. Questo studio ha fornito una migliore comprensione dell'impatto delle strategie di mitigazione del fouling sulla biomassa formata sulla membrana di AMPMBR ed ha aumentato le performance depurative del sistema, rispetto un convenzionale MBR (Figura 2.27).

Fouling mitigation strategy on algae growth

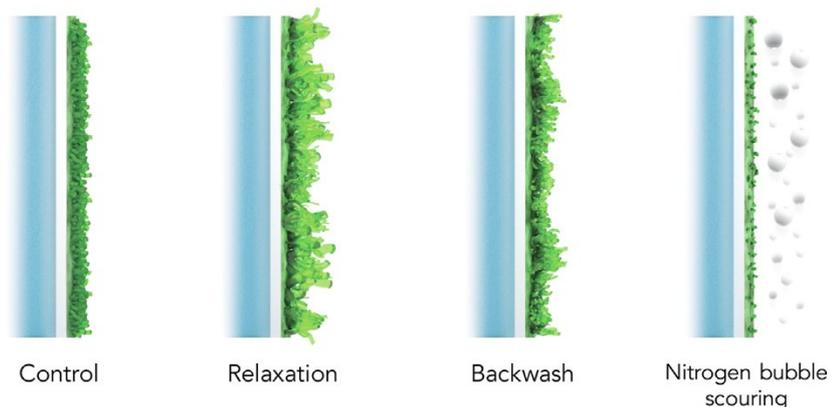


Figura 2.25 Valutazione delle strategie di mitigazione del fouling della membrana in un fotobioreattore a membrana algale (Fortunato et al., 2020a)

3 APPLICAZIONE DEI PROCESSI ELETTROCHIMICI AI BIOREATTORI A MEMBRANA (E-MBR)

Una delle principali problematiche dei bioreattori a membrane (MBR) è lo sporcamento dei moduli delle membrane, definito col termine di fouling, che causa un aumento della pressione di transmembrana e influisce sia sulla stabilità sia sull'efficacia del processo di depurazione biologica (Ensano et al., 2019, 2016).

Tra le molteplici tecnologie sviluppate dalla comunità scientifica la mitigazione del fouling ha riscontrato notevole interesse l'applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrane (Millanar-Marfa et al., 2018). Si è osservato che tali processi presentano una maggiore semplicità dal punto di vista gestionale, per il controllo del fouling di membrana e, allo stesso tempo, permettono un miglioramento delle prestazioni depurative del sistema facendo raggiungere efficienze depurative maggiori rispetto i convenzionali sistemi MBR (Borea et al., 2018). A differenza dei tradizionali metodi di pulizia chimica e fisica che, oltre a provocare una riduzione della vita utile delle membrane, richiedono costi di esercizio maggiori relativi ai sistemi di aerazione e all'uso di disinfettanti chimici questi sistemi possono rivelarsi economicamente vantaggiosi (Borea et al., 2018).

Tale tecnologia non comporta l'aggiunta di sostanze chimiche nel reattore, che possono alterare le caratteristiche del refluo, presenta poi una semplicità dal punto di vista gestionale ed è facilmente monitorabile in situ (Millanar-Marfa et al., 2018).

Il presente capitolo descrive l'applicazione dei processi elettrochimici e bioelettrochimici per mitigare e controllare il fenomeno del fouling di membrana nei bioreattori a membrane (MBR) e aumentare al contempo le performance depurative dei sistemi, in ultimo verranno analizzate le moderne soluzioni impiantistiche che permettono, oltre ai benefici fin qui descritti, di ricavare energia dal processo depurativo delle acque reflue.

3.1 DESIGN SPERIMENTALE

La comunità scientifica negli ultimi anni ha dimostrato che l'applicazione di un campo elettrico ai convenzionali processi dei bioreattori a membrane (MBR) è in grado di ridurre notevolmente la formazione del fouling; ciò accade grazie allo sviluppo di meccanismi elettrochimici, come l'elettrocoagulazione, l'elettro-osmosi e l'elettroforesi, che contribuiscono alla degradazione dei contaminanti presenti nel refluo e, al contempo, riducono la concentrazione e il deposito sulla membrana dei principali precursori del fouling (SMP, EPS, TEP) (Ensano et al., 2016).

Mentre nei convenzionali sistemi MBR il sistema di aerazione è necessario ai fini della rimozione dei fiocchi di fango dalla superficie delle membrane negli eMBR, invece, una quantità eccessiva di ossigeno non è necessaria perché tramite l'applicazione del campo elettrico si provvede a controllare il deposito dei foulants sulle superficie delle membrane (Ensano et al., 2019, 2016).

In un processo di eMBR, quindi, l'anodo e il catodo sono rispettivamente esposti a condizioni ossidative e riducenti, che influenzano le proprietà della miscela aerata nel reattore. La superficie dei fiocchi di fango della miscela aerata è caricata negativamente, pertanto, è possibile controllare le particelle di fango attivo tramite l'applicazione di un campo di corrente continua tramite una sorgente esterna (Wang et al., 2013).

Le principali configurazioni degli elettrobioreattori a membrane si distinguono in due categorie (Figura 3.1):

- Reattore elettrochimico esterno che precede un bioreattore a membrane sommerse (EC-SMBR);
- Elettrobioreattore a membrane sommerse (SMEBR).

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

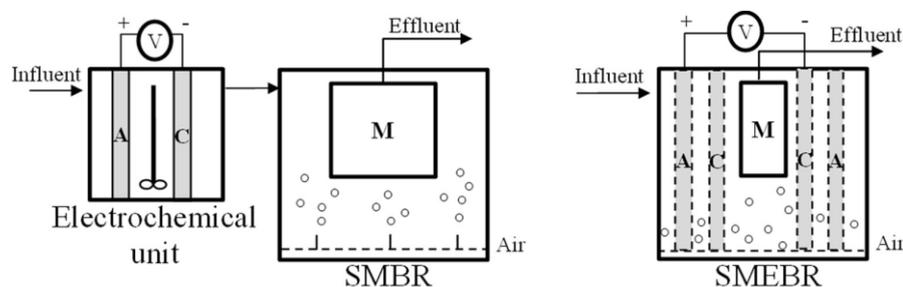


Figura 3.1 Configurazioni eMBR: EC-SMBR e SMEBR (Ensano et al., 2016)

Nell'EC-SMBR l'influente è sottoposto prima a un processo di elettrocoagulazione all'interno di un'unità esterna separata dal reattore SMBR nel quale, invece, avviene la degradazione biologica e successiva filtrazione su membrane del refluo (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2010); questo schema è utilizzato sia nel trattamento di acque reflue urbane sia per l'eliminazione dei coloranti presenti nei reflui conciarci (Kim et al., 2010).

Il suddetto sistema mira soprattutto a ottimizzare la riduzione del fosforo dalle acque reflue e ad impedire che l'applicazione di un campo elettrico diretto possa avere effetti inibitori sull'attività batterica (Ensano et al., 2016).

La configurazione SMEBR prevede l'integrazione nei sistemi MBR dei processi elettrochimici tramite l'aggiunta di elettrodi sacrificali direttamente all'interno del SMBR; pertanto l'influente è sottoposto al trattamento biologico necessario per degradazione della sostanza organica e contemporaneamente tra i due elettrodi avviene il processo elettrochimico e grazie alla membrana subisce una filtrazione finale (Ensano et al., 2019).

Tra le due configurazioni esposte la più utilizzata è la SMEBR in quanto consente lo svolgimento dei tre processi depurativi fondamentali (biodegradazione, elettrochimico e filtrazione su membrane) in unico reattore limitando l'ingombro planimetrico e i costi operativi in quanto è possibile limitare l'utilizzo del sistema di aereazione, ed infine, si ottimizza il processo di disidratazione dei fanghi tramite l'elettrososi

che, eliminando l'acqua dal fiocco microbico, ne aumenta la filtrabilità (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2010).

Come è possibile osservare dalla Figura 3.2 si può suddividere l'interno del reattore in due diverse zone: la prima zona, compresa tra i due elettrodi, in cui avviene la degradazione biologica della sostanza organica e il processo di elettrocoagulazione; la seconda, invece, compresa tra il catodo ed il modulo di membrana, in cui si verifica la filtrazione e la riduzione dell'acqua (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011).

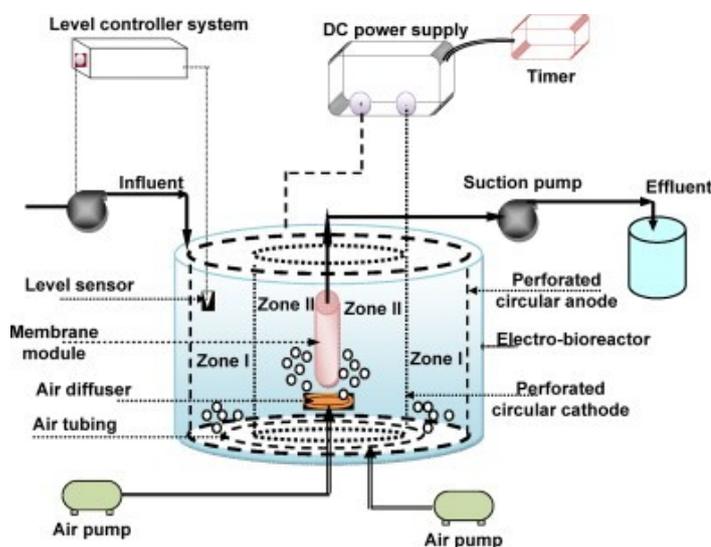


Figura 3.2 Schema di funzionamento con osservazione della Zona I e II (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011)

Rilevante importanza riveste la realizzazione degli elettrodi, in quanto questi devono garantire una distribuzione uniforme del campo elettrico all'interno del reattore; pertanto è necessario rispettare i seguenti vincoli (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011):

- la disposizione dei moduli delle membrane non deve interferire con la distribuzione del campo elettrico;
- il campo elettrico non deve interferire con la longevità del materiale costituente la membrana (es. fenomeno di ossidazione avanzata in materiali polimerici);

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

- gli elettrodi devono garantire una sufficiente densità di corrente ai fini del processo elettrocinetico;
- gli elettrodi non devono ostacolare il normale flusso del refluo all'interno del reattore;
- scelta adeguata del materiale degli elettrodi al fine di ridurre i fenomeni di sporco della membrana e di interferenza sulla comunità microbica (es. ferro e alluminio in piccole concentrazioni sono considerati ottimi micronutrienti per la crescita microbica ma in dosi eccessive invece rischiano di inibirla).

Gli elettrodi devono essere atossici per la salute umana e l'ambiente (Khandegar and Saroha, 2013). Per quanto riguarda i materiali utilizzati per realizzare gli elettrodi negli eMBR (Figura 3.3) i più diffusi sono l'alluminio (Al) e ferro (Fe) perché economici, prontamente disponibili, non tossici e molto efficaci, anche se vengono utilizzati anche titanio (Ti), platino (Pt), acciaio inossidabile, acciaio dolce e grafite (Ensano et al., 2019).

In generale sono preferiti quelli di alluminio perché durante il processo di elettrocoagulazione garantiscono una produzione maggiore di idrossidi e quindi la capacità di riduzione dei contaminanti presenti nel refluo viene incrementata anche se quelli in ferro presentano una maggiore durata e costi inferiori. Inoltre, al fine di avere la massima efficienza di rimozione degli inquinanti, bisogna mantenere necessariamente una distanza ottimale tra gli elettrodi che è intorno ai 6 cm (Hasan et al., 2014) in quanto se la distanza tra gli elettrodi è troppo piccola, l'efficienza di rimozione dell'inquinante è bassa a causa del fatto che gli idrossidi metallici generati, che rimuovono il contaminante per sedimentazione, vengono degradati dalla collisione tra loro a causa dell'elevata attrazione elettrostatica.

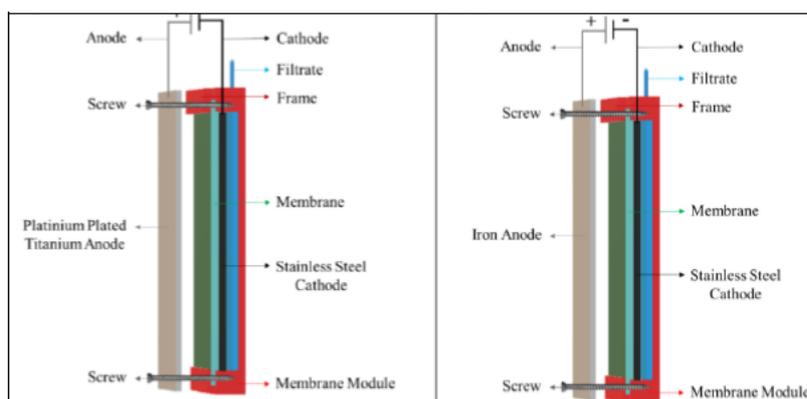


Figura 3.3: Moduli di membrane sommerse con anodi rivestiti in titanio (a sin.) e in ferro (a des.) (Uni et al., 2019)

3.1.1 Parametri operativi dei reattori e-MBR

I parametri operativi come intensità del sistema di aereazione, tempo di detenzione idraulica, tempo di detenzione del fango, quantità di solidi sospesi nel refluo, densità e intensità di corrente svolgono anch'essi un ruolo fondamentale ai fini dell'efficienza finale del processo e riduzione della formazione del fouling (Wang et al., 2019).

Alcuni studi (Giwa et al., 2015) hanno osservato una riduzione di COD, fosforo, azoto e nitrati aumentando il tempo di ritenzione idraulica (HRT) e del fango (SRT), tuttavia i range di valori ottimali sono dimostrati essere tra le 6 e 14 ore per HRT e fino a 268 giorni per SRT (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2010).

L'efficienza dei processi elettrochimici, inoltre, dipende da molti parametri operativi come conducibilità della soluzione, disposizione dell'elettrodo, forma dell'elettrodo, tipo di alimentazione, pH della soluzione, densità di corrente, distanza tra gli elettrodi, velocità di filtrazione, tempo di elettrolisi, iniziale concentrazione di inquinanti, tempo di ritenzione (Khandegar and Saroha, 2013).

La soluzione deve avere una conducibilità minima per il flusso della corrente elettrica. Se la conducibilità è bassa, è possibile aggiungere sali alle soluzioni, come cloruro di sodio o solfato di sodio. La densità di

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

corrente aumenta all'aumentare della conduttività della soluzione a tensione cellulare costante (Khandegar and Saroha, 2013).

La densità di corrente ha un ruolo chiave per l'efficienza dei processi elettrocinetici perché da essa dipende la quantità di ioni e gas rilasciati tramite le reazioni redox che avvengono agli elettrodi; è stato dimostrato che maggiore è la densità di corrente e maggiore è la quantità di coagulanti prodotti in breve tempo e quindi maggiore è l'efficienza del processo cinetico (Ensano et al., 2016).

Gli studi di Tafti et al., (2015) hanno dimostrato che range ottimali di densità di corrente da applicare negli e-MBR sono circa 12 A/m^2 con cicli di 415 s OFF/185 s ON; ma ciò può comunque variare considerando le caratteristiche del refluo da trattare come la quantità di solidi sospesi nella miscela. Infatti per quantità di MLSS $< 10 \text{ mg/L}$ sono stati utilizzati 25 A/m^2 e periodi di OFF più corti.

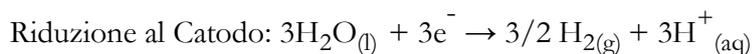
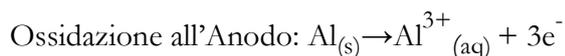
Tuttavia, bisogna evidenziare che, un aumento della densità di corrente al di sopra della densità di corrente ottimale non comporta necessariamente un aumento dell'efficienza di rimozione degli inquinanti poiché è sufficiente una data quantità di idrossido di metallo per la sedimentazione dell'inquinante (Khandegar and Saroha, 2013). Infatti alcuni studi hanno dimostrato che, proprio per evitare di danneggiare il corretto sviluppo della comunità microbica, non è possibile applicare in continuo il campo elettrico; il range ottimale sembra essere tra i 0,28 e 1,14 V/cm perché è emerso che valori inferiori a 0,28 V/cm siano inefficaci ai fini del processo e valori maggiori di 1,14 V/cm possono risultare dannosi (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2010).

3.2 ELETTRICITÀ DEL PROCESSO

L'elettrochimica è una tecnica che si basa sull'applicazione di una differenza di potenziale elettrico attraverso l'ausilio degli elettrodi. Il campo elettrico che viene generato funge da *forza motrice* ed è in grado di attivare il moto dell'acqua e delle particelle cariche elettricamente (ioni), che sono presenti in un materiale poroso.

Il principale processo elettrochimico è l'**elettrocoagulazione** (EC) che ha la funzione di rimuovere simultaneamente i contaminanti (metalli pesanti, solidi sospesi, emulsionati organici ed altri ancora) dalle acque reflue, utilizzando energia elettrica ed elettrodi metallici sacrificali (ferro e alluminio), invece di costosi reagenti chimici. Questo processo ha la funzione di destabilizzare i contaminanti e si basa sull'applicazione del campo elettrico agli elettrodi immersi nelle acque reflue. La reazione elettrochimica che coinvolge l'elettrodo in ferro e gli agenti inquinati dà luogo alla produzione di idrossidi insolubili, ovvero fiocchi che vengono facilmente separati dall'acqua.

Considerando un anodo in alluminio, il meccanismo che si sviluppa durante l'elettrocoagulazione dell'anodo è: l'alluminio in forma solida, perdendo elettroni a causa del campo elettrico, rilascia ioni di alluminio nella miscela. In sintesi, scrivendo in formule avremo:



Infine, avviene la produzione spontanea di idrogeno gassoso e di idrossidi di alluminio che si formano con la dissoluzione dell'alluminio in soluzione acquosa: $\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^{+}_{(aq)}$

La formazione degli idrossidi, operata dall'anodo, favorisce la destabilizzazione degli inquinanti. Infatti, questi composti (idrossidi di alluminio) formano facilmente aggregati grazie alla loro elevata capacità di adsorbimento. Il passaggio della corrente attraverso il catodo permette l'elettrolisi dell'acqua: $4\text{H}_2\text{O} + 4e^{-} \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^{-}$. Gli ioni idrossido (OH^{-}), prodotti dalla riduzione dell'acqua al catodo, si muovono verso l'anodo avente carica opposta, dove ossidano gli anioni. Al catodo con la riduzione dell'acqua, oltre all'idrossido si separano ioni idrogeni caricati positivamente che quindi si uniscono in molecole H_2 allo stato gassoso. Inoltre, l'elettrolisi dell'acqua genera il radicale ossidrilico ($\bullet\text{OH}$), uno degli ossidanti più forti, che ossida la sostanza organica formando derivati dell'idrogeno e dell'idrossido (Giwa et al., 2015).

Il radicale ossidrilico si forma all'anodo con la sottrazione di un elettrone alla molecola d'acqua: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + e^{-} + \text{H}^{+}$.

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

L'effetto positivo sulla rimozione dei contaminanti è dunque provocato dalle reazioni che avvengono tra gli idrossidi di alluminio che si formano a causa dei processi elettrochimici e gli anioni dei contaminanti. In particolare, i fosfati hanno un'affinità maggiore nel reagire con i coagulanti e quindi vengono eliminati totalmente per precipitazione (in un impianto a fanghi attivi il modo convenzionale di eliminazione dei fosfati consiste proprio nell'aggiunta di coagulanti e dell'implementazione di una fase anossica che però ha solo un ruolo quasi marginale rispetto all'effetto dei coagulanti). Per quanto riguarda i nitrati, l'effetto della densità di corrente sul pH può causare un'inibizione nei batteri nitrificanti. Infatti, il pH nella zona compresa tra anodo e catodo diminuisce e può raggiungere valori troppo bassi, lontani dal valore ideale leggermente basico per la nitrificazione. Ciò può essere evitato assicurando la giusta densità di corrente e garantendo l'intermittenza del campo elettrico. Allo stesso tempo il campo elettrico induce condizioni anossiche nel reattore, fondamentali per far sì che avvenga la denitrificazione. Le condizioni anossiche sono scaturite dalle reazioni che coinvolgono l'ossigeno al catodo, dove la sua riduzione causa una reazione di questo tipo: $O_2 + e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$ Come abbiamo visto il rilascio di radicali ossidrilici facilita la degradazione della sostanza organica. Ciò migliora il rendimento di rimozione biologica del COD solubile e permette un minor sfruttamento della membrana, che in questo modo dura più a lungo. Infatti, numerosi studi hanno provato che il rendimento totale di rimozione del COD di un SMEBR varia di pochissimi punti percentuali rispetto a quello di un convenzionale MBR. Il miglioramento sta proprio nella diversa ripartizione delle aliquote di rendimento tra quello biologico che migliora e quello di filtrazione che peggiora (avendo meno carico da assorbire). Ciò si ripercuote positivamente sul tasso di sviluppo del fouling, che appunto viene meno a contatto con composti solubili. Inoltre, la precipitazione attuata dall'elettrocoagulazione, elimina anche parte delle particelle colloidali che rimangono intrappolate nei fiocchi più grandi e pesanti. Infine, l'alluminio in soluzione reagisce con la parte solubile delle sostanze polimeriche extracellulari e con i prodotti microbici solubili causandone la precipitazione. Questo è un altro vantaggio dell'elettrocoagulazione che si ripercuote sull'efficienza della membrana.

3.3 ELETTROCINETICA DEL PROCESSO

I principali fenomeni elettrocinetici possono distinguersi in: elettrosmosi, elettroforesi, potenziale di flusso e potenziale di sedimentazione.

L'**elettrosmosi** viene definita come il movimento di un liquido all'interno di una matrice porosa indotto dal campo elettrico applicato. In condizioni stazionarie l'effetto del campo elettrico è bilanciato dal flusso di liquido di ritorno, sotto l'azione della differenza di pressione ai capi del corpo poroso (Hosseinzadeh et al., 2015).

Mentre l'**elettroforesi**, ossia il movimento di particelle caricate verso l'elettrodo caricato di segno opposto su cui si depositano, è un ulteriore meccanismo elettrocinetico responsabile del processo di riduzione del fouling (Wang et al., 2019).

Le particelle si muovono verso l'elettrodo avente carica opposta rispetto alla carica delle particelle stesse. L'efficienza di questo fenomeno dipende dalla disponibilità e dalla mobilità degli ioni metallici, dalla loro concentrazione, dal tipo di soluzione elettrolitica utilizzata e dall'intensità del campo elettrico applicato.

Il moto di un fluido in prossimità di una superficie carica genera una differenza di potenziale elettrico, detta *potenziale di flusso*.

I fenomeni elettrocinetici sono causati dalle cariche opposte presenti sulle particelle solide e nel liquido, difatti si sviluppano a causa del doppio strato di cariche elettriche presenti lungo la parete liquida e solida, a quest'ultima appartiene uno strato di ioni.

Per comprendere meglio il funzionamento del doppio strato elettrico, si prenda in considerazione la superficie carica di un solido a contatto con un mezzo acquoso (che contiene ioni positivi e negativi). La carica superficiale influenza la distribuzione degli ioni nel mezzo acquoso: gli ioni di carica opposta, definiti *controioni*, vengono attratti dalla superficie, mentre gli ioni di carica uguale, definiti *co-ioni*, vengono respinti. I fenomeni sopradescritti porteranno alla formazione di un doppio strato elettrico composto da cariche superficiali e da ioni di carica opposta in eccesso rispetto agli ioni di carica uguale, distribuiti nel mezzo acquoso.

Il doppio strato elettrico può essere suddiviso in due strati: uno strato più interno costituito da ioni adsorbiti e uno strato diffusivo all'interno del quale gli ioni sono distribuiti sotto l'influenza di forze elettriche e di

movimenti termici casuali, in particolar modo avremo che le particelle colloidali, frequentemente caricate negativamente, migrano dal catodo all'anodo per l'effetto del campo elettrico. Ciò ha un effetto più che positivo sull'incremento di TMP. Infatti, il campo elettrico limita i fenomeni di pore blocking causati soprattutto da queste particelle.

E' stato dimostrato che l'applicazione simultanea di questi due meccanismi migliora nettamente la capacità di filtrazione della membrana riducendo il tasso di sporcamento (Bani-Melhem and Elektorowicz, 2011).

La forza esercitata dal processo di elettroforesi dipende dalla mobilità elettroforetica che si esprime tramite l'equazione di Helmholtz – Smoluchowski (Bayar et al., 2016):

$$u_e = \varepsilon_0 D_i \zeta / \mu$$

dove:

- D_i è la costante dielettrica;
- ε_0 è la permittività elettrica del vuoto;
- ζ è il potenziale zeta delle particelle (V);
- μ è la viscosità dinamica.

La comunità scientifica ha rilevato che il processo di elettroforesi riduce in modo significativo le concentrazioni di SMP ed EPS e quindi incide significativamente nella formazione del fouling (Bayar et al., 2016).

3.4 RIMOZIONE DEI CONTAMINANTI CONVENZIONALI ED EMERGENTI ED EFFETTO SUI PRECURSORI DEL FOULING

La comunità scientifica negli anni ha dimostrato che l'applicazione di un campo elettrico è in grado di migliorare la degradazione dei composti organici e di impedire il deposito dei fiocchi di fango sulla superficie delle membrane (Yin et al., 2019).

L'applicazione del campo elettrico riesce ad agire anche sui principali precursori del fouling (EPS, SMP, TEP) in quanto la repulsione elettrostatica esercitata dal campo elettrico agisce sui polisaccaridi e proteine (principali costituenti dei foulants) allontanandoli dalla membrana mentre tramite i radicali ossidrilici OH si riesce ad ottenere la degradazione degli stessi EPS (Yin et al., 2019).

Pertanto i meccanismi che sono alla base del processo di riduzione del fouling in un eMBR (Figura 3.4) sono frutto di complesse reazioni chimiche che avvengono agli elettrodi e della forza esercitata dal campo elettrico che incide sulle caratteristiche dei contaminanti (Zhang et al., 2015).

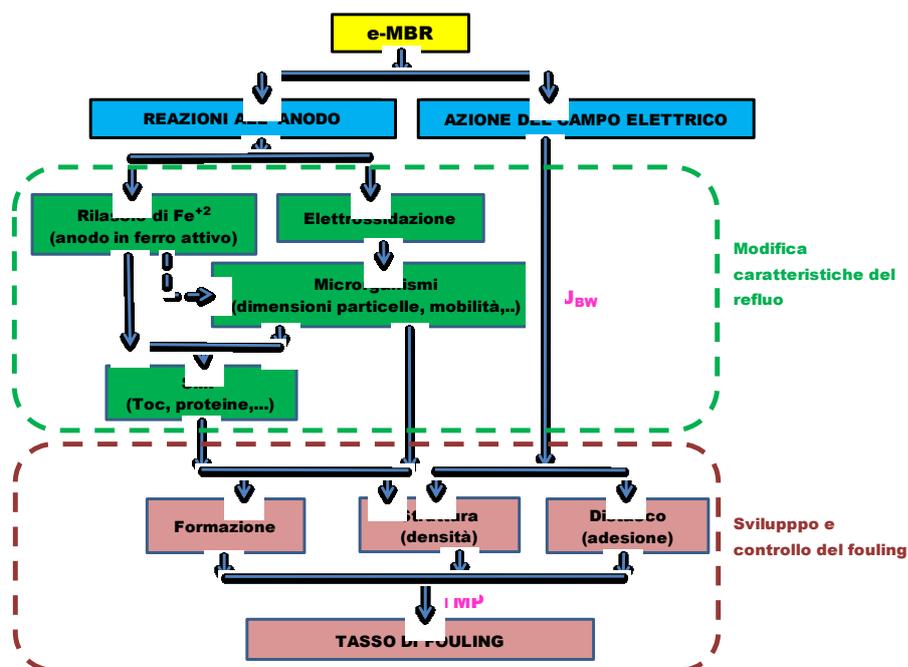


Figura 3.4 Rappresentazione schematica dei meccanismi di riduzione del fouling negli eMBR (riadattato da Zhang et al., 2015)

In un processo eMBR l'azione del campo elettrico incide sui contaminanti come una sorta di forza repulsiva in quanto, essendo i fiocchi di fango caricati negativamente, nel momento in cui si applica la tensione di corrente subiscono dai catodi, posti nella membrana,

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

un'azione repulsiva che li costringe ad allontanarsi dalla superficie della membrana stessa ostacolando così la crescita del fouling su di essa (Zhang et al., 2015).

I numerosi studi effettuati in merito al problema della formazione del fouling hanno dimostrato la capacità dei sistemi eMBR di riuscire a contenere e ridurre tale fenomeno (Ensano et al., 2019).

Ad esempio Zhang et al., (2015) hanno realizzato un eMBR a scala di laboratorio per studiare l'efficienza di tale sistema in termini di riduzione del fouling e rimozione del fosforo dalle acque reflue di origine urbana.

Lo studio si è basato sul confronto in termini di rese di funzionamento tra due reattori eMBR uguali in dimensioni ma aventi elettrodi di differenti materiali: il primo avente anodi di acciaio inossidabile e catodi in titanio all'interno dei moduli di membrane sommerse, il secondo invece, avente anodi e catodi in titanio.

È stato realizzato un reattore eMBR di volume pari a 10 L (Figura 3.5) al cui centro sono stati posti dei moduli di membrane piane sommerse aventi porosità di $0,1 \mu\text{m}$, è stato impostato un flusso di filtrazione di $15 \text{ L/m}^2\text{h}$ ed un campo elettrico di tensione pari a $2,72 \text{ V}$ con densità di corrente di $0,1 \text{ A}$ tramite un generatore di corrente continua ed è stato previsto un sistema di controlavaggio delle membrane quando la pressione di transmembrana (TMP) raggiungeva valori di circa 35 kPa .

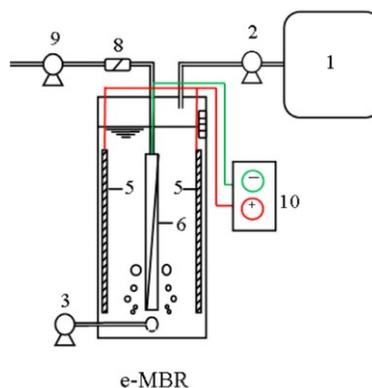


Figura 3.5 Setup sperimentale eMBR (Zhang et al., 2015)

È stata rilevata una rimozione del COD per entrambi gli eMBR del 95% e una rimozione del fosforo totale di circa il 92% negli eMBR aventi anodo di acciaio rispetto al 43 % rilevato negli eMBR aventi anodo in titanio; tale differenza trova giustificazione nel fatto che gli anodi in ferro durante il processo di EC rilasciano ioni ferro che reagiscono con il fosforo presente in soluzione e danno origine a dei precipitati insolubili

Ancora si è osservato che per valori $> 2,5 \text{ A/m}^2$ della densità di corrente un eMBR registra una percentuale di rimozione di azoto ammoniacale nettamente inferiore (circa 78%) di quella che si ottiene con un convenzionale MBR (circa 89%) perché il processo di nitrificazione viene ostacolato da un campo elettrico troppo forte che inibisce la crescita batterica.

Gli eMBR hanno mostrato, inoltre, elevate diminuzioni delle concentrazioni (Figura 3.6) sia della sostanza organica totale (TOC) (composti organici, acidi fulvici e acidi umici) circa 15 mg/L e sia dei polisaccaridi circa 13 mg/L, principali costituenti degli SMP.

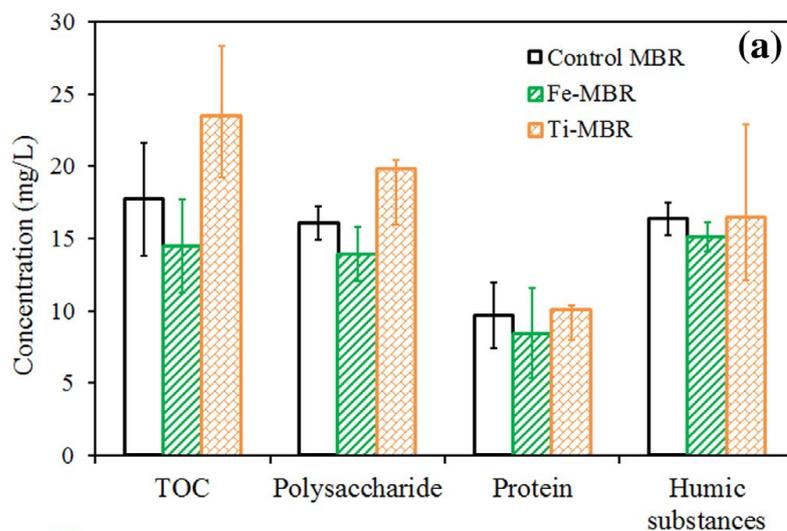


Figura 3.6 Confronto tra i due eMBR e un convenzionale MBR dell'abbattimento delle concentrazioni dei principali contaminanti (Zhang et al., 2015)

Gli elettrobioreattori a membrane aventi anodi in acciaio inossidabile hanno mostrato rese di rimozioni elevate e un abbattimento della TMP

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

del 30% anche se con un aumento del consumo energetico del 10 % si considerano una tecnologia depurativa promettente.

Bani-Melhem and Elektorowicz (2011) hanno dimostrato che l'elettro-bioreattore a membrane è un metodo efficiente sia per ridurre il fouling sia per aumentare la qualità delle acque reflue trattate. Operando con un MBR convenzionale, gli autori hanno registrato una diminuzione dell'81,2% del flusso filtrato attraverso la membrana. Con l'introduzione del campo elettrico è stato osservato un miglioramento significativo della permeabilità della membrana di circa il 16,3% rispetto all'MBR convenzionale, con la conseguente riduzione della frequenza di lavaggi chimici. Inoltre, in tale studio l'impianto eMBR ha consentito una rimozione di oltre il 98% degli ortofosfati disciolti e del 96% di COD.

Hua et al., (2015) hanno registrato una riduzione del tasso medio di incrostazione di 7/8 volte in un elettro-bioreattore a membrana rispetto a un MBR convenzionale. La mitigazione del fouling nell'elettro-MBR può essere attribuita alla neutralizzazione della carica, all'adsorbimento dei foulants solubili e all'ossidazione elettrochimica dei foulants legati. In questo studio, gli autori prevedevano una fase di pulizia chimica della membrana ogni volta che la TMP assumeva valori almeno pari a 70kPa. La pulizia della membrana nell'MBR convenzionale era necessaria più frequentemente rispetto a quella dell'elettro-MBR (Figura 3.7). Un'ulteriore conferma della migliore mitigazione del fouling nell'elettro-MBR è stata osservata nella diminuzione della concentrazione di sostanze polimeriche extracellulari (EPS) rispetto all'impianto MBR convenzionale. Particolare importanza è stata attribuita alle differenti morfologie dei fiocchi di fango formati nei due impianti: nell'MBR si sono formati fiocchi di fango aggregati con batteri filamentosi, mentre nell'elettro-MBR sono stati osservati pochissimi batteri filamentosi. La ridotta crescita di batteri filamentosi, grazie al processo di elettrocoagulazione nel sistema e-MBR, consente una migliore filtrazione in quanto si riduce la quantità di EPS prodotto che rappresenta uno dei principali precursori del fouling di membrana.

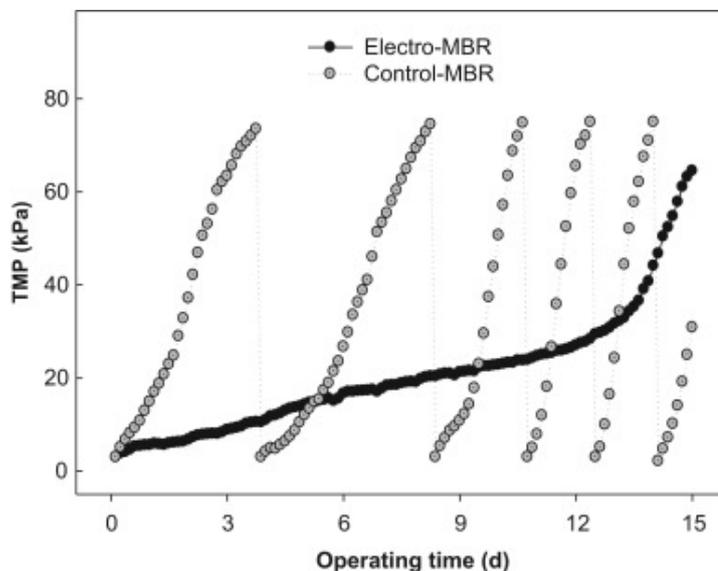


Figura 3.7 Confronto dell'andamento della pressione di transmembrana (TMP) tra l'elettro-MBR e l'MBR convenzionale (Hua et al., 2015)

Wei et al., (2012) hanno confrontato i risultati ottenuti con un elettro-bioreattore a membrana e un MBR convenzionale. Nell'impianto eMBR, rispetto all'impianto MBR convenzionale, hanno osservato una diminuzione tra il 30 e il 51% della domanda chimica di ossigeno (COD), una maggiore capacità dell'eMBR nella rimozione del fosforo e una riduzione del 26-46% delle concentrazioni di EPS e un aumento della TMP molto più lento, con conseguente inferiore richiesta di pulizia chimica della membrana.

Ibeid et al., (2013) hanno eseguito diversi studi tra un rettore eMBR e un MBR convenzionale, operando con diverse condizioni operative. Nel caso di alimentazione dei reattori con refluo ad elevata concentrazione proteica (140-160 mg/L) la diminuzione del tasso di incrostazione della membrana nell'eMBR è stata molto significativa (1,8 kPa/d rispetto a 13,4 kPa/d dell'MBR convenzionale). La pulizia della membrana è stata eseguita ogni volta che la TMP ha superato 10 kPa. In 13 giorni di funzionamento la membrana dell'MBR è stata pulita 6 volte rispetto alle sole 2 volte della configurazione eMBR. Invece, con reflui contenenti una concentrazione proteica significativamente inferiore (20-120 mg/L) il tasso di incrostazione della membrana non era molto maggiore

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

nell'MBR rispetto all'elettro-bioreattore a membrana. In particolare, durante i primi 10 giorni di funzionamento, l'impianto eMBR presentava un tasso di incrostazione simile all'MBR; in seguito il miglioramento nell'eMBR è stato sostanziale. Ciò era dovuto alla variazione della concentrazione di SMP nel fango: nei primi 10 giorni di funzionamento le concentrazioni di polisaccaridi e proteine erano rispettivamente comprese tra 10-30 mg/L e 30-60 mg/L. Durante gli ultimi 16 giorni di funzionamento queste concentrazioni sono aumentate negli MBR (fino a 80 mg/L e 120 mg/L), mentre nell'impianto eMBR non è stata registrata alcuna variazione. Durante l'intero periodo di funzionamento il tasso medio di incrostazione della membrana era circa tre volte inferiore nell'eMBR (3,5 kPa/d) rispetto all'MBR (9,2 kPa/d). In questo caso le operazioni di pulizia sono state eseguite, in 26 giorni di funzionamento, 10 volte per il bioreattore a membrana convenzionale e 6 volte per l'elettro-bioreattore a membrana.

Vijayakumar et al., (2015) hanno confrontato le prestazioni di un eMBR con un sistema MBR convenzionale in termine di rimozione di metalli pesanti (particolarmente rame Cu, cromo Cr e zinco Zn). I risultati ottenuti in tale studio evidenziano che l'applicazione di processi elettrochimici negli impianti MBR consente di incrementare l'efficienza di rimozione dei metalli pesanti: mentre con l'impianto MBR convenzionale la rimozione di cromo, rame e zinco è stata rispettivamente pari al 60.90%, 53.24% e 48.22%, nell'impianto eMBR è stata registrata una rimozione del 98.60% di Cr, 97.53% di Cu e 93.52% di Zn.

Il processo elettrochimico dell'elettrocoagulazione, inoltre, si è dimostrato efficaci anche nella rimozione dei composti refrattari come i composti farmaceutici.

Uno studio di Ensano et al.,(2019) si è concentrato sulla rimozione, tramite applicazione di processi elettrochimici a un MBR, dei composti farmaceutici che vengono ultimamente intercettati nelle acque reflue di origine civile quali: diclofenac (DCF), carbamazepina (CBZ), amoxicillina (AMX) e ha osservato che per elevati valori di densità di corrente corrispondono rese di rimozione elevate.

In particolare è stato riscontrato che la rimozione di DCF, CBZ e AMX è funzione delle caratteristiche fisico-chimiche di ciascun composto.

Infatti la CBZ ha proprietà idrofobe pertanto ha una maggiore tendenza ad essere assorbita dagli agenti coagulanti prodotti nel processo di elettrocoagulazione, mentre l'AMX e il DCF in seguito alla neutralizzazione della carica sono rimossi tramite elettroflottazione.

Lo studio ha utilizzato anodo in alluminio e catodo in acciaio inossidabile (Figura 3.8) e il campo elettrico con densità elettrica costante di $0,3 \text{ mA/cm}^2$ è stato applicato tramite generatore di corrente con ciclo di funzionamento pari a 5 minON/20 minOFF.

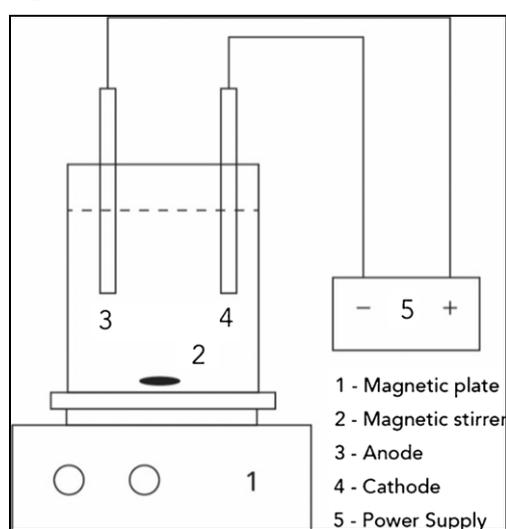


Figura 3.8 Schema processo EC (Ensano et al., 2019)

Tale studio ha dimostrato (Figura 3.9) che partendo da concentrazioni iniziali di $0,1 \text{ mg/L}$ presenti nel refluo sintetico preparato in laboratorio è possibile ottenere rese di rimozione dei contaminanti emergenti maggiori lavorando con un campo elettrico continuo piuttosto che discontinuo, perché in tal modo vengono rilasciati in modo continuativo gli ioni alluminio Al_3^+ responsabili del processo di neutralizzazione della carica dei contaminanti e successiva precipitazione ed eliminazione delle piccole particelle di solidi sospesi.

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

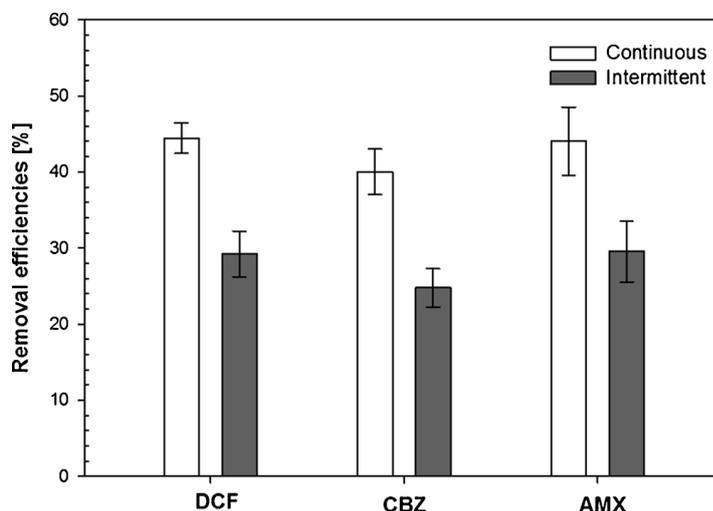


Figura 3.9 Efficienze di rimozione dei tre contaminanti farmaceutici analizzati (Ensano et al., 2019)

Borea et al., (2019) hanno analizzato come la densità di corrente influisca sul processo di rimozione dei contaminanti convenzionali ed emergenti. Nello studio è stato analizzato il comportamento di un elettrobioreattore (e-MBR) operante a differenti densità di corrente applicata (0.3 , 0.5 e 1.15 mA/cm^2) (Figura 3.10) e confrontando i risultati ottenuti con quelli di un bioreattore tradizionale.

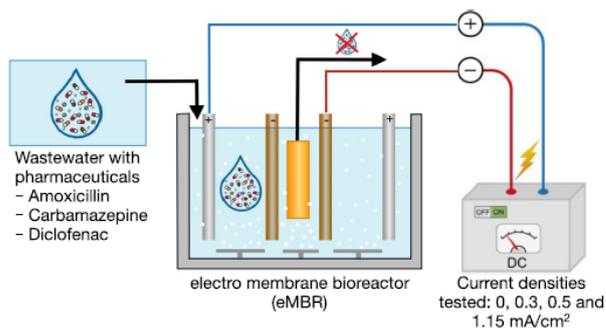


Figura 3.10 Setup sperimentale e-MBR (Borea et al., 2019)

Sono state ottenute elevate efficienze di rimozione di COD e DOC ($\sim 100\%$) in tutti i runs sperimentali indipendentemente dalla densità di

corrente applicata. Al contrario, le migliori efficienze di rimozione di amoxicillina (AMX), diclofenac (DCF) e carbamazepina (CBZ) sono state ottenute all'aumentare della densità di corrente applicata. Il tasso di sporcamento della membrana nell'eMBR rispetto all'MBR convenzionale è stato ridotto del 24, 44 e 45% a densità di corrente rispettivamente di 0,3, 0,5 e 1,15 mA/cm². Il meccanismo di rimozione dei composti farmaceutici è avvenuto grazie alla neutralizzazione della carica tra i composti farmaceutici, caricati negativamente, e coagulanti di alluminio caricati positivamente, per formare particelle più grandi che sono poi state trattenute dai pori della membrana. All'aumentare della densità di corrente applicata è stata riscontrata una migliore mitigazione del fouling in termini di concentrazione dei precursori del fouling (Figura 3.11).

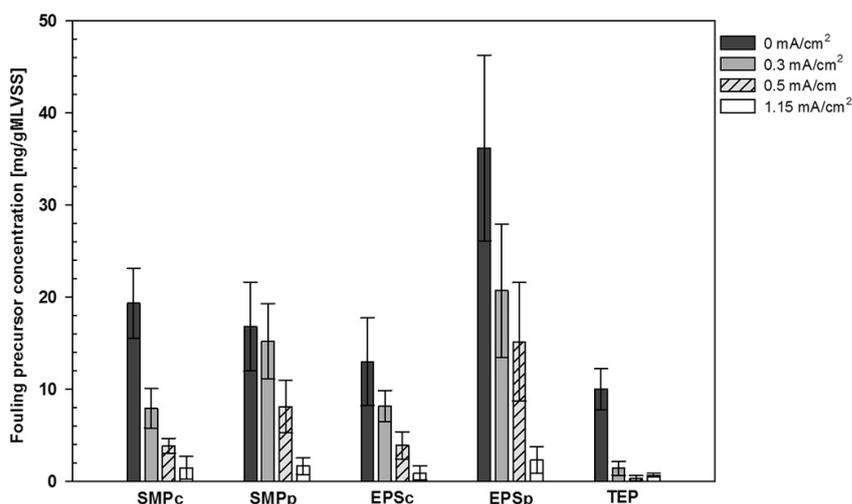


Figura 3.11 Concentrazione dei precursori del fouling al variare della densità di corrente applicata (Borea et al., 2019)

Hasan et al., (2014) hanno realizzato un impianto a scala pilota alimentato con acque reflue urbane reali ad una portata influente pari a 0,6 m³/d. L'impianto a scala pilota (Figura 3.12) consisteva in un reattore cilindrico di volume pari a 0,3 m³ con moduli di membrane a fibra cava sommerse in PVDF di 1,6 m di altezza e 0,5 m di diametro e porosità di 0.1 μm; il campo elettrico veniva applicato attraverso due elettrodi cilindrici perforati situati centralmente all'interno del reattore biologico (anodo di alluminio e catodo di acciaio inossidabile) collegati a un alimentatore CC.

3. Applicazione dei processi elettrochimici ai bioreattori a membrana (e-MBR)

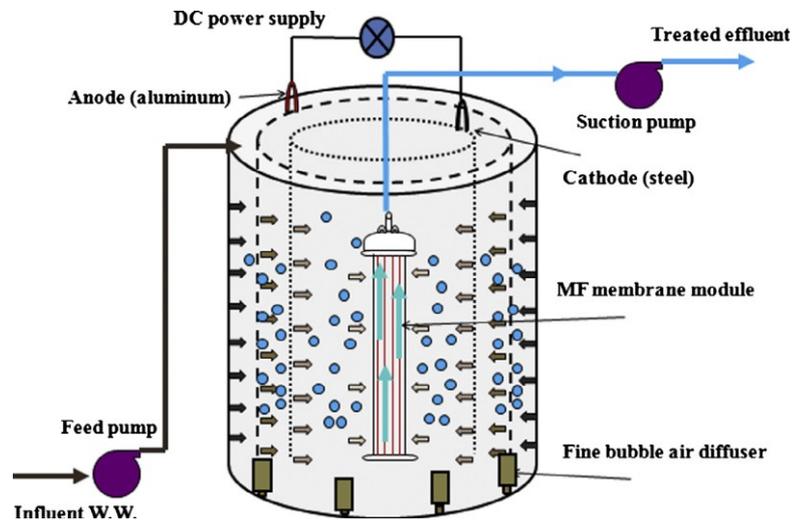


Figura 3.12 Schema eMBR pilota (Hasan et al., 2014)

Lo studio ha previsto una densità di corrente costante di 12 A m^{-2} con cicli di 5 min ON/10 min OFF. Il refluo in ingresso all'impianto presentava le seguenti concentrazioni, espresse in mg/L, dei principali contaminanti: COD (316), SST (120), fosforo (4,1) e azoto ammoniacale (43). Le efficienze di rimozione (Figura 3.13) dell'azoto ammoniacale, del fosforo e del COD sono state rispettivamente pari al 99%, 99% e 92% lavorando con valori costanti di pressione transmembrana monitorata intorno ai $0,02 \text{ kPa d}^{-1}$.

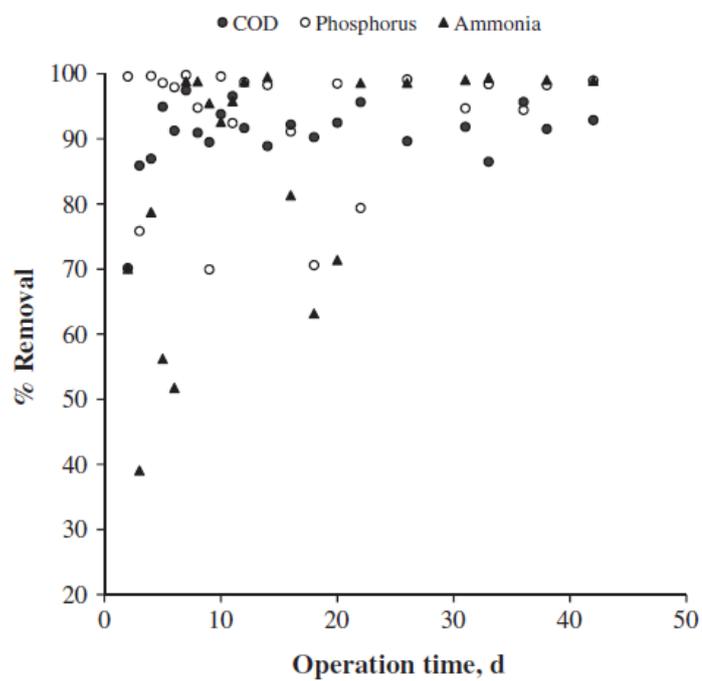


Figura 3.13 Percentuali rimozioni ottenute (Hasan et al., 2014)

4 BIOREATTORI A MEMBRANE DINAMICHE AUTOFORMANTI

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha posto sempre più maggiore interesse nell'utilizzo di membrane dinamiche autoformanti nei processi MBR, in sostituzione dei tradizionali moduli a membrana, per ridurre i costi del processo e, al tempo stesso, mitigare il fenomeno del fouling.

Le prestazioni delle membrane dinamiche auto-formanti sono determinate da diversi fattori, tra cui la concentrazione dei microrganismi presenti nella miscela aerata, il tipo, il peso molecolare della soluzione di filtraggio e dalla velocità del flusso di cross flow.

I bioreattori a membrane dinamiche autoformanti (SFDMBR) presentano diversi vantaggi tra cui il facile controllo del fouling, i bassi costi dei materiali utilizzati per la realizzazione del supporto per la formazione della membrana, un basso fabbisogno di energia ed elevata capacità di trattamento (Xiong et al., 2016a, 2014b).

La caratteristica principale di questo sistema è che la membrana dinamica autoformante si forma su materiali a basso costo come rete di materiale inerte, nylon, tessuti, ceramiche, che hanno dimensione dei pori in un intervallo compreso di 10-200 μm . Tale membrana è generata dalle sostanze presenti nel reattore biologico e funge da vera e propria membrana selettiva in quanto, dopo la sua completa formazione, ha una porosità nettamente inferiore rispetto al materiale di supporto sul quale si è generata, e del tutto paragonabile a una micro/ultrafiltrazione ottenuta con le membrane tradizionali (Salerno et al., 2017). Tuttavia l'effluente ricavato nella fase iniziale del processo non ha una qualità elevata come quella che è possibile raggiungere con le membrane convenzionali (Meng et al., 2009), per tale motivo la sua applicazione su scala reale è ancora fortemente limitata.

4.1 CONFIGURAZIONE DEI BIOREATTORI A MEMBRANA DINAMICA AUTOFORMANTE

In base alla posizione del modulo di supporto per la creazione della membrana dinamica autoformante, la configurazione SFDMBR può essere di due tipologie, vale a dire, sommersa (all' interno del reattore biologico) (Figura 4.1) o configurazione side-stream (Figura 4.2). La maggior parte di questi impianti presenta una configurazione di tipo sommersa in quanto il materiale di supporto deve essere costantemente a contatto con la miscela aerata al fine di favorire la formazione della membrana autoformante.

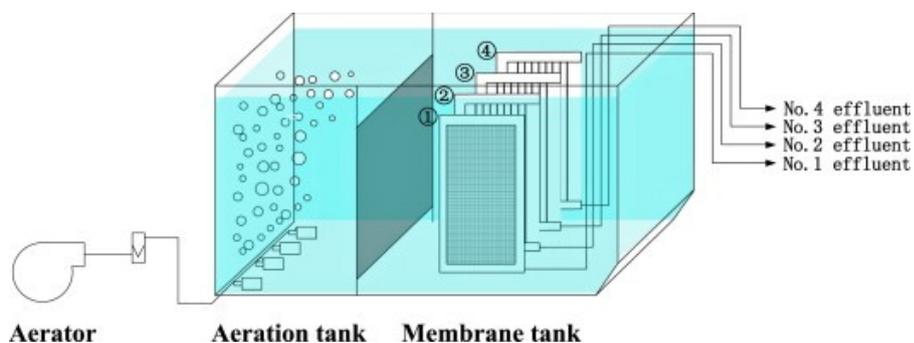


Figura 4.1 Schema di un SFDMBR con configurazione sommersa (Xiong et al., 2016a)

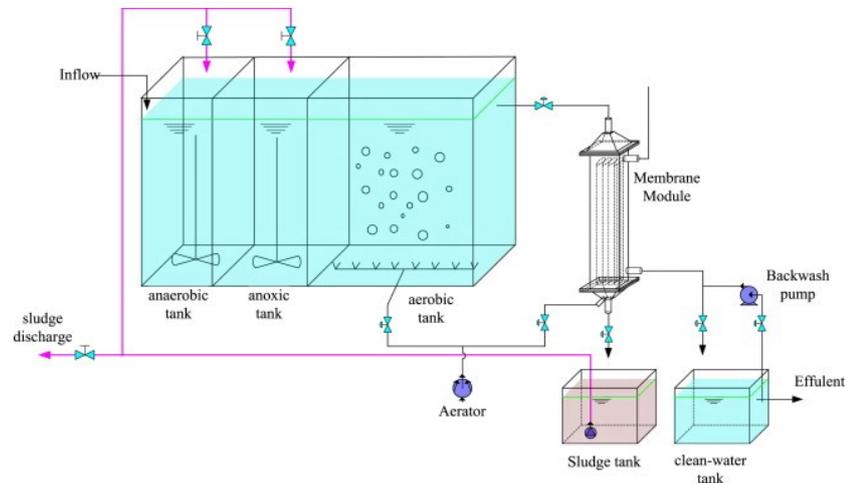


Figura 4.2 Schema di un SFDMBR con configurazione side-stream (Xiong et al., 2014b)

Per quanto concerne le configurazioni dei moduli utilizzati quelle piane e quelle tubolari sono le configurazioni testate dalla comunità scientifica, anche se tra le due configurazioni quelle piane risultano ampiamente utilizzate per la loro semplicità nella costruzione e nel funzionamento operativo (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

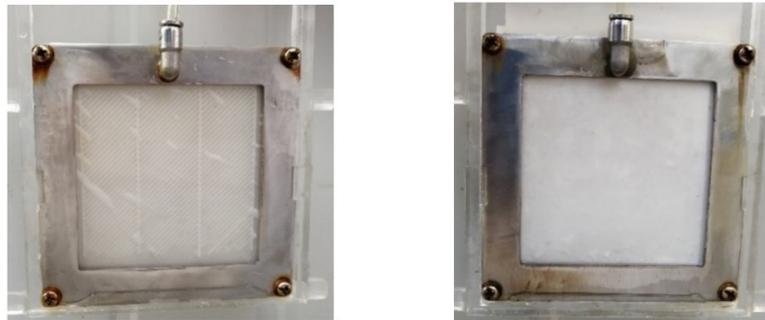


Figura 4.3 Modulo di nylon (a sinistra) e modulo di polivinilidene fluoruro (PVDF) (a destra) (Zhu et al., 2019)

Quest'ultime possono presentare un supporto ed una cornice di chiusura, generalmente in plexiglass o acciaio inossidabile, al cui interno è posto il materiale, poggiato a sua volta su un supporto, su cui andrà a formarsi la membrana dinamica, il tutto mantenuto a tenuta stagna

mediante l'utilizzo di una o più guarnizioni poste tra la cornice di chiusura e il supporto; più semplicemente esistono dei moduli formati da una cornice di supporto in acciaio inossidabile e da un distanziatore su cui è posto il materiale di supporto per la DM (filtro a rete con dimensione dei pori fino a $200\ \mu\text{m}$); oppure, esistono dei moduli con configurazione più semplice; in cui lo strato di supporto utilizzato per la formazione della membrana autoformante, prevede una rete di acciaio inossidabile con un'apertura equivalente di $74\ \mu\text{m}$; il modulo, predisposto in configurazione sommersa, possiede un'area di filtraggio effettiva su entrambi i lati di $0,084\ \text{m}^2$ ($28\ \text{cm} \times 15\ \text{cm}$) (Chu et al., 2008).

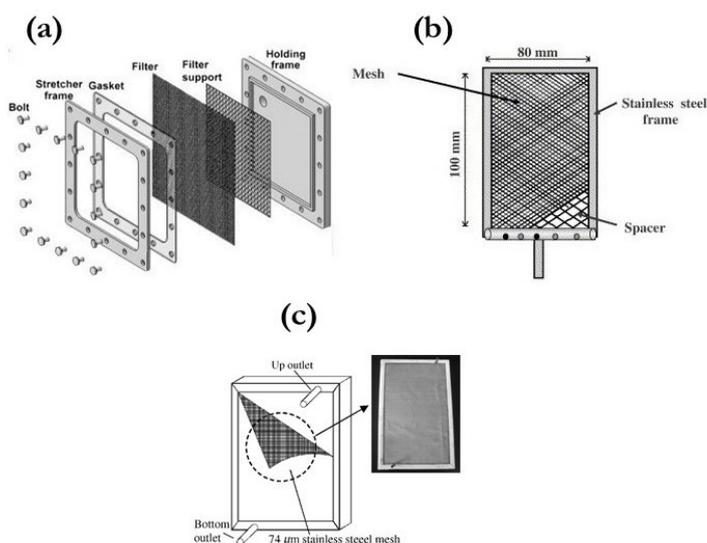


Figura 4.4 Esempi di configurazione di due moduli con filtro a maglia: (a) supporto con cornice di chiusura e guarnizione, (b) supporto in acciaio inossidabile, (c) supporto con maglia in acciaio inossidabili (Chu et al., 2008; Kiso et al., 2005; Rezvani et al., 2014)

In diversi studi scientifici sono state testate con successo anche membrane di tipo tubolare in modalità sia esterna che sommersa; infatti Loderer et al., (2012) hanno utilizzato materiali filtranti realizzati con filamenti di poliestere intrecciati a trama normale; i filamenti differivano nelle dimensioni delle aperture delle maglie che erano nell'intervallo da $25\text{-}140\ \mu\text{m}$. I tubi filtranti, disposti in maniera parallela e a distanza di $2\ \text{mm}$ ciascuno, sono racchiusi in un guscio tubolare per la raccolta del filtrato (Loderer et al., 2012).

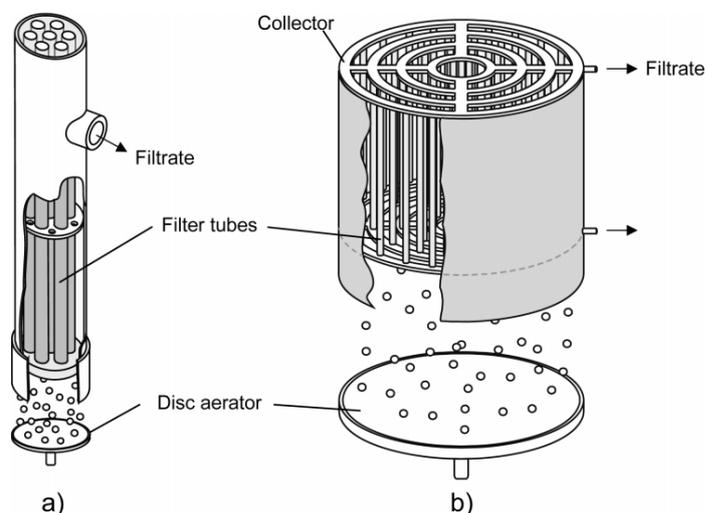


Figura 4.5 Configurazione di una membrana tubolare (Loderer et al., 2012)

Seo et al., (2007) hanno confrontato le configurazioni piane con quelle tubolari e hanno scoperto che lo spessore di SFDM in configurazione tubolare era più del doppio di quello della configurazione piana e che per entrambe le configurazioni si riusciva ad ottenere una rimozione stabile degli inquinanti. Anche Xiong et al., (2014) hanno confrontato le configurazioni piane con quelle tubolari e hanno rilevato come il tempo di formazione della membrana dinamica era massimo per la configurazione piana rispetto a quella tubolare, ma la rimozione degli inquinanti era stabile per entrambe le configurazioni. Ciò suggerisce che le SFDM possono fornire una buona rimozione degli inquinanti indipendentemente dalla sua configurazione, anche se si verifica una differenza nel tempo di formazione del DM, poiché l'area totale della membrana piana è maggiore di quella dei moduli tubolari, lo spessore di SFDM potrebbe essere maggiore nel modulo tubolare rispetto al modulo della lamiera piana.

4.2 MECCANISMI DI FORMAZIONE E FILTRAZIONE

La formazione di una membrana dinamica autoformante è un processo complesso che coinvolge sia meccanismi biologici che fenomeni

idrodinamici. La formazione di una SFDM può essere classificata in due grandi fasi: fase iniziale di formazione e fase di completa formazione della membrana dinamica autoformante.

La formazione iniziale comprende il periodo di tempo necessario affinché dall'avvio di un impianto si formi la membrana dinamica, è possibile analizzare il processo di formazione di una SFDM attraverso i valori della torbidità dell'effluente che subiscono una forte riduzione fino a raggiungere valori inferiori a 5 NTU.

Poiché la riduzione della torbidità è indicativa del processo di microfiltrazione, una significativa riduzione della torbidità in SFDMBR indica che la membrana dinamica autoformante opera un processo di microfiltrazione del tutto analogo alle membrane tradizionali. La fase iniziale di filtrazione attraverso il materiale di supporto avente dimensioni dei pori elevate (10-200 μm) produrrà un effluente con torbidità elevata.

Una volta che l'operazione inizia si verifica la deposizione di particelle di grandi dimensioni sul materiale di supporto. Lo strato depositato di fiocchi di fango è noto come SFDM. A causa della formazione di SFDM, la torbidità dell'effluente si riduce rispetto al valore iniziale e questa riduzione conferma la completa formazione di SFDM. Il contributo di particelle più grandi per la formazione di SFDM è maggiore rispetto alle particelle più piccole, perché l'effetto della velocità di convezione sarà maggiore su particelle più grandi rispetto a particelle più piccole. La deposizione iniziale di fiocchi di fango sulla superficie pulita della membrana è dominata dall'interazione tra la membrana e i fiocchi di fango, nota come processo di adesione. Il tempo impiegato per la formazione di SFDM varia da pochi minuti a pochi giorni in base alla dimensione dei pori del materiale di supporto, alla dimensione delle particelle del fango attivo (che forma il DM), alle caratteristiche del fango e alle condizioni operative. Nella fase di funzionamento stabile si verifica un'operazione di filtrazione continua che può durare da diverse ore a diversi giorni. Nella fase di maturazione, la superficie del materiale di supporto viene ricoperta con ulteriori fiocchi di fango presenti nel bioreattore, questo processo prende il nome di coesione dei fanghi. L'SFDM risulta essere multistrato e poroso, e riesce a trattare con successo il refluo influente al reattore.

La membrana dinamica autoformante (Figura 4.6) svolge un ruolo fondamentale nel processo di filtrazione degli MBR; generalmente gli strati di membrana sono costituiti da due strati: uno strato di “cake” e uno strato di gel sottostante. Gli strati di “cake”, che costituiscono l’86-88 % della membrana dinamica sono composti da fiocchi di fango attaccati liberamente, proteggono gli strati di gel sottostanti dalla collisione diretta di particelle di grandi dimensioni.

Lo strato di gel, composto prettamente da sostanze polimeriche extracellulari (EPS), difficilmente può essere rimosso mediante pulizia fisica, mentre lo strato di “cake” è facilmente rimovibile mediante controlavaggio.

Durante il processo di filtrazione, gli strati di “cake” continuano a formarsi generando il fouling di membrana dinamica che riduce sia il flusso di permeato che il tempo di operazione del sistema (Ersahin et al., 2012; Xiong et al., 2016a).

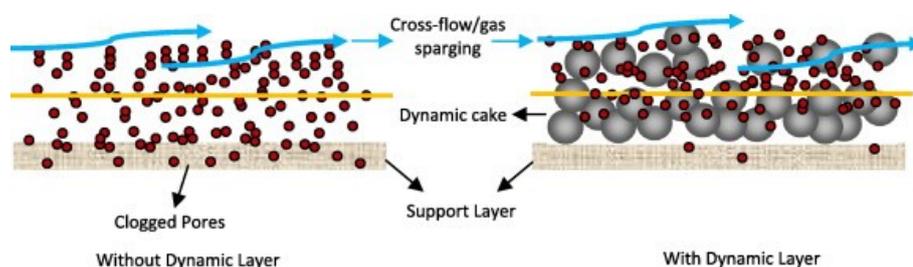


Figura 4.6 Membrana dinamica autoformante (Ersahin et al., 2012)

Sulla base di quanto detto, strutturalmente la membrana dinamica autoformante può essere suddivisa in tre parti (Figura 4.7):

- Strato di substrato (gel): costituito da particelle con diametro di 0,1 mm;
- Strato di separazione: costituito da particelle che diminuiscono dall'interno verso l'esterno;
- Strato di fouling: costituito da particelle di fango, colloidi, soluti.

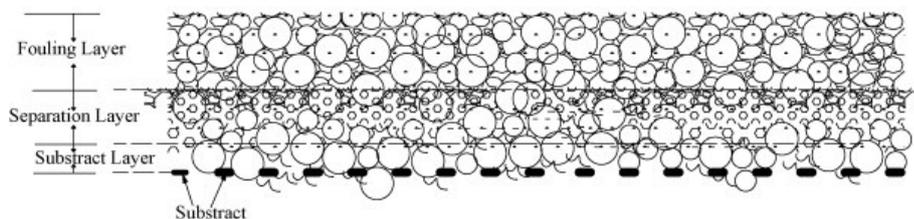


Figura 4.7 Struttura della membrana dinamica autoformante (Liu et al., 2009)

4.3 CICLO OPERATIVO DEI BIOREATTORI A MEMBRANA DINAMICA

Il processo operativo di un SFDMBR prevede le seguenti tre fasi: 1) Formazione di SFDM, 2) Funzionamento stabile e 3) Pulizia per la rigenerazione di una SFDM (Yu et al., 2019a). Queste tre fasi possono essere mostrate dal flusso di permeato o dalla torbidità dell'effluente, ovvero, caduta improvvisa dal flusso iniziale o torbidità nella fase di formazione, mantenimento del flusso o torbidità stabile nella fase di funzionamento stabile, ulteriore riduzione del flusso nella fase di formazione del fouling che richiede la pulizia per la rigenerazione.

Nella prima fase, il flusso è molto elevato, infatti può arrivare fino a 1000 LMH e possono essere necessarie diverse ore (3-24) per la formazione della membrana dinamica, a seconda delle caratteristiche e della porosità del materiale utilizzato come supporto. Un materiale avente dimensione dei pori superiori a 100 μm necessita di un tempo considerevolmente lungo. In questa fase non è facile mantenere una buona qualità dell'effluente, per questo motivo è necessaria una fase di ricircolo per evitare la dispersione di solidi sospesi e consentire quindi di mantenere stabile la concentrazione all'interno del reattore. Una volta formata la membrana dinamica, si entra nella fase stabile, in cui è possibile ottenere un'elevata qualità dell'effluente grazie alle buone prestazioni di separazione solido-liquido della membrana. Poiché il comportamento della membrana autoformante è sempre in continua evoluzione a causa delle continue interazioni tra membrana e miscela areata, è necessario compiere sforzi per ottimizzare le condizioni operative al fine di prolungare la filtrazione stabile ed evitare lavaggi continui del materiale di supporto.

Le tre fasi del ciclo operativo sono correlate tra loro e dal punto di vista del funzionamento; l'ideale sarebbe ottimizzare le condizioni operative al fine di aumentare il tempo di filtrazione stabile e pulire efficacemente la membrana, in modo da poter realizzare un vero e proprio ciclo continuo (Hu et al., 2016a).

A tal proposito, notevole rilievo assume lo studio di un impianto SFDMBR a scala di laboratorio condotto da Hu et al., (2016). Esso prevedeva un reattore di 34 litri al cui interno è stata posta una membrana in nylon con dimensione dei pori di 25 μm ; il dispositivo di aerazione, con funzione continua, era posto lateralmente, in più è stato installato inferiormente alla membrana un diffusore con funzione periodica (5 minuti ogni 8 ore), il cui obiettivo era quello di pulire la membrana da eventuale sporco. La concentrazione dei solidi sospesi nella miscela areata era di 3000 ± 500 mg/l e la concentrazione di ossigeno disciolto era compresa nell'intervallo di 4-6 mg/l. In queste condizioni operative, assumono rilievo le risposte date dal sistema nei primi 5 minuti dall'avvio; infatti è stato notato che il flusso di permeato si era dimezzato (da 445 LMH a 222 LMH) e che la torbidità, da un valore iniziale di 3 NTU (nephelometric turbidity unit) era passato ad un valore al di sotto di 0,5 NTU (Figura 4.8). Ciò ha indicato che è stata raggiunta una rapida formazione della membrana autoformante. Dopo la stabilizzazione di questa fase, durata circa 4 ore, si è cercato di ottimizzare le condizioni operative al fine di prolungare il più possibile la filtrazione stabile; è stato notato che il sistema di aerazione svolgeva un ruolo fondamentale nel corretto funzionamento del sistema, infatti è stato verificato che un'aerazione periodica sul fondo della membrana (aerazione di 5 minuti ogni 8 ore), aveva reso possibile un ciclo operativo di 24 ore, rispetto ad altre condizioni di aerazione ad alta frequenza (ogni 4 ore) o a bassa frequenza (ogni 12 ore).

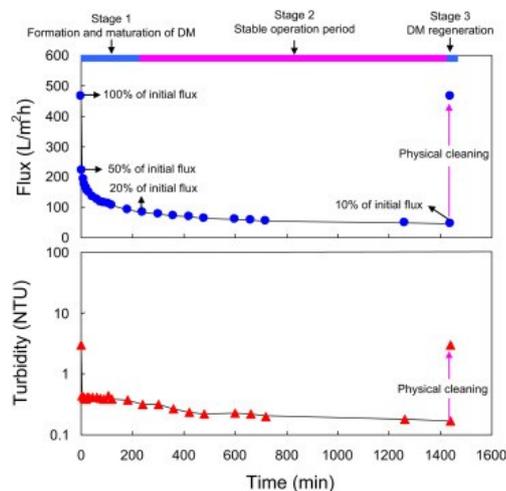


Figura 4.8 Variazioni di flusso e torbidità durante un ciclo operativo del SFDMBR (Hu et al., 2016a)

Effetti negativi sono stati riscontrati con un'aerazione a bassa frequenza che ha causato un eccessivo accumulo di fango sulla membrana autoformante. Infine è stata necessaria la pulizia fisica, il controlavaggio e la pulizia meccanica tramite spazzolatura, effettuata al termine della fase stabile dei sei cicli operativi, per la rigenerazione della membrana dinamica autoformante ed è stato dimostrato che l'accoppiamento di entrambi i metodi erano efficaci per la completa rimozione della stessa (Figura 4.9). Inoltre è stato visto che un equilibrato strato di membrana dinamica potrebbe formarsi dopo un processo di pulizia fisica rispetto alla prima formazione con supporto nuovo, in quanto lo strato di gel che aderisce strettamente al materiale di supporto, fornisce una superficie ottimale per l'accumulo degli strati successivi di membrana (Ersahin et al., 2012; Hu et al., 2016a).

Nonostante la combinazione dei due metodi di pulizia fisica, tra le intersezioni delle fibre c'erano comunque dei residui catalogabili come fouling irrimovibile, problema riscontrato anche dallo studio condotto da Chu et al., (2014) (Figura 4.10).

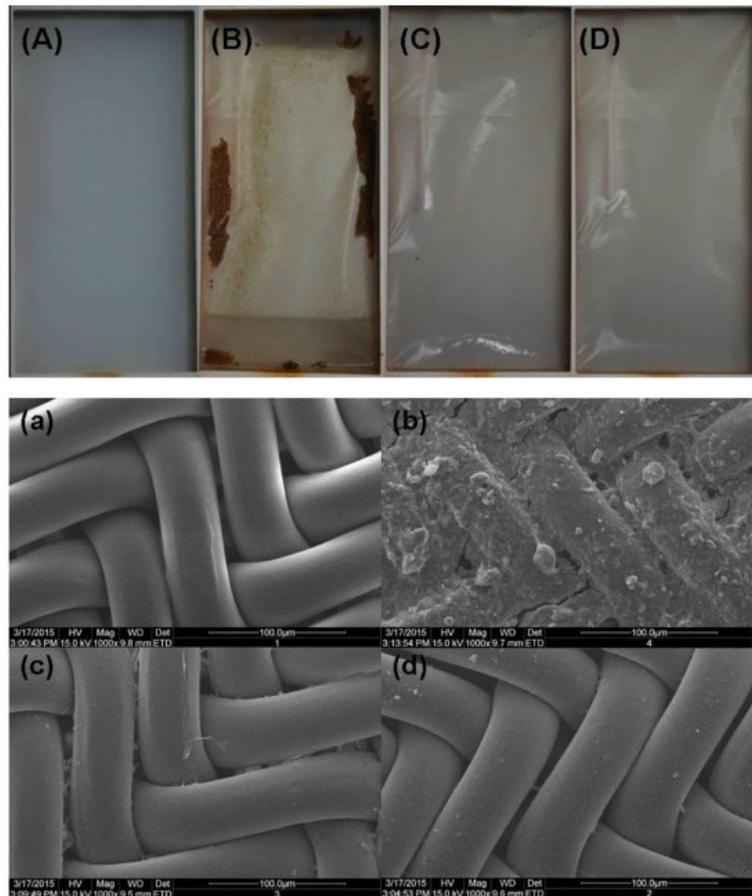


Figura 4.9 Modulo membrana dinamica: (A) membrana pulita; (B) membrana dopo ciclo di funzionamento; (C) membrana dopo il controlavaggio con aria; (D) membrana sia dopo il controlavaggio con aria che dopo la spazzolatura della superficie; (a) SEM membrana pulita; (b) SEM di membrana dopo ciclo di funzionamento; (c) SEM della membrana dopo il controlavaggio con aria e (d) SEM della membrana dopo il controlavaggio con aria e la spazzolatura della superficie (Hu et al., 2016a)

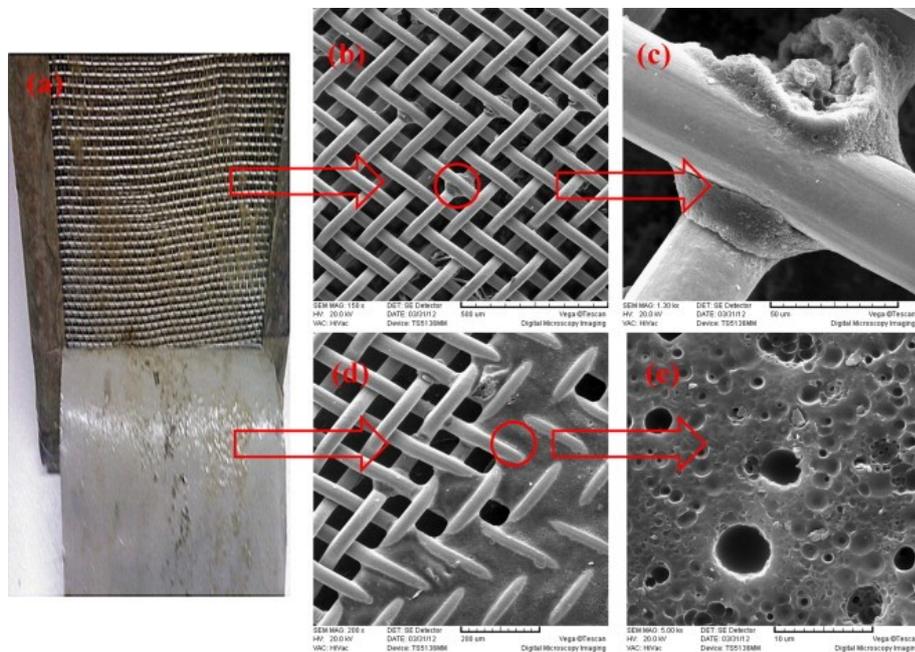


Figura 4.10 Rete in acciaio inossidabile dopo il controlavaggio: (a) modulo di supporto; (b) la rete di supporto interna; (c) SEM della parte posteriore della rete di supporto esterna; (e) SEM della parte anteriore della rete di supporto della superficie interna (Chu et al., 2014)

Le analisi condotte hanno dimostrato che sia lo strato di membrana autoformante che le sostanze residue incrostate sul supporto erano composti da proteine e polisaccaridi; attraverso l'analisi delle immagini con microscopio a scansione laser è stato osservato come la quantità di polisaccaridi (colore rosso) aumentava dall'esterno verso l'interno della membrana autoformante, mentre la quantità di proteine (colore verde) era prevalente in tutti gli strati (Figura 4.11). Dalle immagini riportate in Figura 4.11 si può notare come lo strato superiore sia meno compatto di quello inferiore; ciò è dovuto al fatto che essendo la membrana di supporto a pori grossolani, solo fiocchi di fango con dimensioni simili sono intercettate e hanno il tempo di compattarsi; infatti procedendo verso la parte esterna a contatto con la miscela areata si nota come particelle più piccole e meno stabili si sono depositate sulla membrana in fase di formazione.

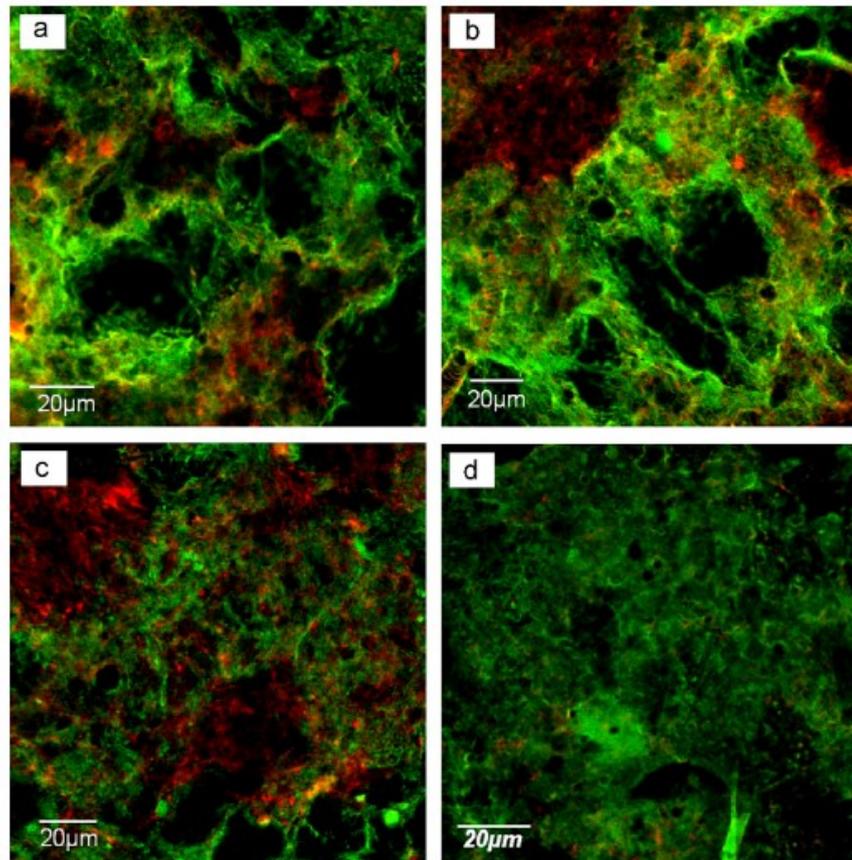


Figura 4.11 Immagini CLSM di (a) strato superiore del DM; (b) strato DM centrale; (c) strato di DM inferiore e (d) sostanze lavate dalla rete di acciaio inossidabile (Chu et al., 2014)

4.4 FATTORI CHE INFLUENZANO LE MEMBRANE AUTOFORMANTI

Le prestazioni di trattamento, la stabilità e i vantaggi economici offerti dagli impianti SFDMBR dipendono molto dalle caratteristiche di filtrazione della stessa. Da un'indagine dettagliata delle ricerche sulle SFDMBR, i seguenti parametri vengono identificati come quelli che ne influenzano maggiormente le prestazioni: materiale di supporto, flusso di

filtrazione, proprietà dei fanghi, effetto del rapporto F/M ed intensità di areazione.

4.4.1 Materiale di supporto

La dimensione dei pori del materiale di supporto gioca un ruolo importante durante la fase di formazione iniziale e dopo la pulizia della membrana poichè a causa dell'elevata dimensione dei pori del materiale di supporto, la biomassa può essere allontanata con gli effluenti trattati. Le dimensioni dei pori comprese tra 10 e 200 μm sono state segnalate come adatte per la formazione di una membrana dinamica autoformante (Saleem et al., 2017). Una volta formata la membrana dinamica e raggiunta un'operazione stabile, non ci sarà alcuna correlazione tra la dimensione dei pori del materiale di supporto e la qualità dell'effluente.

I risultati di Cai et al., (2018) hanno suggerito che la torbidità degli effluenti era simile per tutte le dimensioni dei pori (5, 10 e 25 μm) del materiale di supporto e che la dimensione dei pori non ha avuto effetto sulla rimozione del COD dopo la completa formazione della SFDM (Figura 4.12).

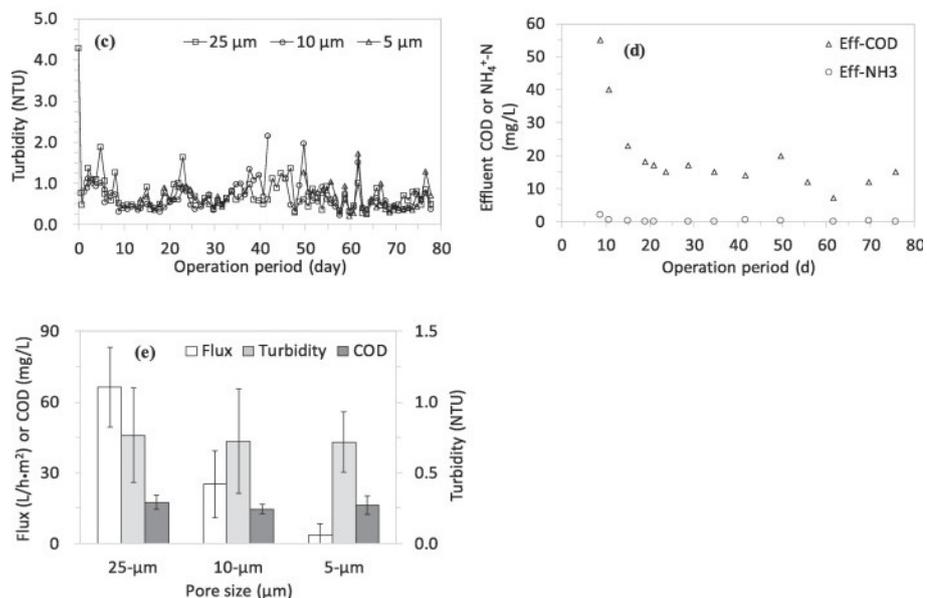


Figura 4.12 Cambiamenti nella (c) torbidità dell'effluente e (d) COD dell'effluente e concentrazioni di ammoniaca durante la prova a lungo termine; (e) flusso medio, torbidità e COD per i filtri a rete con diverse dimensioni dei pori durante la fase stabile (Cai et al., 2018).

Sahinkaya et al., (2017) hanno riferito che la SFDM ha fornito una rimozione di COD e SS elevata dopo la sua completa formazione indipendentemente dalla dimensione dei pori, pari rispettivamente a 25 μm e 50 μm . Ciò implica che, una volta formata la SFDM, la rimozione degli inquinanti si basa esclusivamente sullo strato di materiale dinamico depositato sul materiale di supporto, risultando indipendente dalla dimensione iniziale dei pori iniziali. Visto che la SFDM è costituita da fiocchi di fango con microrganismi quando il refluo passa attraverso la membrana dinamica si verifica la degradazione delle materie organiche e la conversione di composti complessi in prodotti finali semplici. Il modulo in tessuto non tessuto con una dimensione dei pori di 20 μm si mostra meno efficace ai fini della disinfezione (Chang et al., 2007), mentre Zahid and El-Shafai, (2011) hanno dimostrato che la conta dei coliformi fecali era ridotta di quattro log quando si utilizzava il filtro a media in tessuto; ciò era dovuto alla dimensione dei pori del filtro in tessuto. Guo et al., (2008) ha ottenuto una rimozione completa del coliforme totale e fecale con una membrana commerciale avente una

dimensione dei pori di $0,1 \mu\text{m}$. Quindi, per ottenere una migliore rimozione dei batteri, la dimensione dei pori deve ancora essere ridotta o può aiutare la modifica della superficie del materiale di supporto come ad esempio il rivestimento antibatterico sul materiale di supporto o installazione di un foglio di rete rivestita antibatterica tra i due materiali di supporto o tra il materiale di supporto e il telaio di supporto.

Per piccole dimensioni dei pori ($<10 \mu\text{m}$) del materiale di supporto, la formazione della SFDM non è necessaria per un'efficace separazione solido-liquido (Cai et al., 2018). Hu et al., (2016) hanno scoperto che il materiale con pori da $25 \mu\text{m}$ richiedeva una breve durata (entro 5 min) per la formazione della SFDM, dato confermato dal valore della torbidità dell'effluente, pari a $0,5 \text{ NTU}$ dopo i primi 5 min dall'inizio della prova di laboratorio (Figura 4.13). Ciò può essere dovuto al fatto che la dimensione ridotta dei pori del materiale di supporto accelera la formazione della SFDM in quanto è capace di trattenere una maggiore quantità di fiocchi di fango presenti nella miscela aerata.

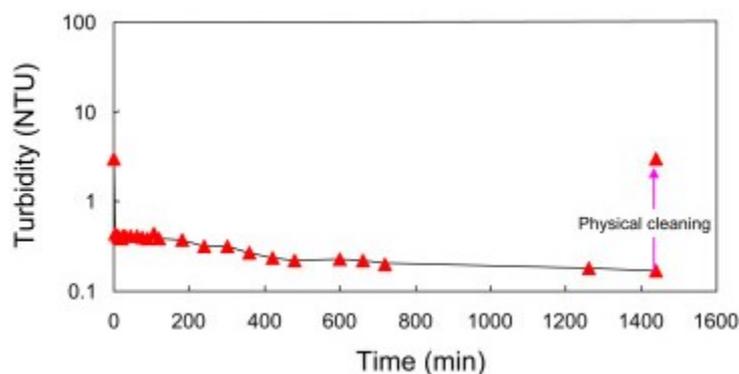


Figura 4.13 Variazione della torbidità durante un ciclo operativo di SFDMBR (Hu et al., 2016b)

Rahman et al., (2014) hanno osservato che con un materiale di supporto avente porosità di $100 \mu\text{m}$ si riesce a respingere i solidi sospesi (SS), riuscendo a mantenere in vasca concentrazioni di MLSS fino a 8000 mg/L . Il materiale di supporto con dimensione dei pori di $50\text{-}100 \mu\text{m}$ determina un tempo di formazione maggiore della SFDM e una minore resistenza alla filtrazione. Khuntia et al., (2019) hanno riferito che durante il periodo dell'esperimento, la torbidità degli effluenti ottenuti utilizzando due materiali di supporto differenti, aventi rispettivamente

una porosità di 100 μm e 50 μm , non è stata ridotta al di sotto di 29 NTU e 30 NTU per il trattamento delle acque grigie. Questa alta concentrazione di torbidità dell'effluente potrebbe essere dovuta alla presenza di tensioattivi nelle acque grigie ad alta concentrazione che potrebbero aver indebolito la formazione dello strato di materiale dinamico. Sreedra et al., (2018) hanno valutato le prestazioni della rete in polietilene ad alta densità (HPDE) da 2 mm per il trattamento delle acque reflue e hanno registrato una torbidità inferiore a 2 NTU durante i 135 giorni di funzionamento dell'impianto. Ci sono voluti 21 giorni per raggiungere la torbidità di 19 NTU da 118 NTU e circa 30 giorni per raggiungere una torbidità ≈ 1 NTU. Poiché questa è la più alta delle dimensioni dei pori riportate nella letteratura scientifica del settore, si è concluso che la dimensione dei pori non ha influenzato la formazione di SFDM; inoltre, la composizione e la popolazione batterica era simili a quella riscontrata negli studi che hanno utilizzato pori molto più piccoli. Con piccole dimensioni dei pori del materiale di supporto, è stato osservato un rapido aumento della pressione transmembrana (TMP), che ha richiesto una pulizia frequente (Saleem et al., 2019). Ogni volta che la dimensione dei pori del materiale di supporto è piccola, è ovvia la rapida formazione della SFDM da parte delle particelle più grandi, a seguito della quale si verifica un ulteriore accumulo di particelle più piccole o colloidali sulla SFDM già formata. Di conseguenza, la porosità della SFDM viene ridotta, il che potrebbe portare a un aumento della resistenza idraulica. Quindi, laddove viene utilizzato un materiale di supporto di dimensioni dei pori minori, è necessaria una pulizia più frequente per ripristinare il flusso richiesto. Guan et al., (2018) hanno riportato che, nonostante le grandi dimensioni dei pori (13, 20, 23 e 35 μm) della maglia, la dimensione dei pori dello strato dinamico era inferiore a 100 nm e c'era una relazione inversa tra TMP e distribuzione della dimensione dei pori della membrana dinamica, che indicava che il livello dinamico sarebbe stato compresso all'aumentare del TMP. La relazione inversa tra la distribuzione delle dimensioni dei pori TMP e SFDM può essere spiegata in due modi: (i) ogni volta che la TMP è elevata, l'attrazione e l'accumulo di particelle sempre più piccole sulla SFDM formato avviene in modo che la porosità del DM si riduce ulteriormente; (ii) a causa della pressione di aspirazione creata a causa dell'aumento della TMP, si verifica la compattazione della SFDM, per cui si verifica la riduzione della dimensione dei pori. Wang et al., (2015)

hanno osservato che, dopo 90 e 200 giorni, la dimensione dei pori del materiale di supporto si è ridotta rispettivamente a 8 e 6 μm dalla dimensione originale di 38,1 μm , a causa della deposizione di particelle, colloidali ed EPS sui pori della membrana (Figura 4.14). Con l'aumento dei giorni di operatività, si verifica l'escrezione di biopolimeri, la rottura dei fiocchi di fango e/o la diminuzione della dimensione delle particelle di fango. Quindi, le particelle più piccole si accumulano all'interno dei pori, riducendo così la dimensione originale dei pori del materiale di supporto.

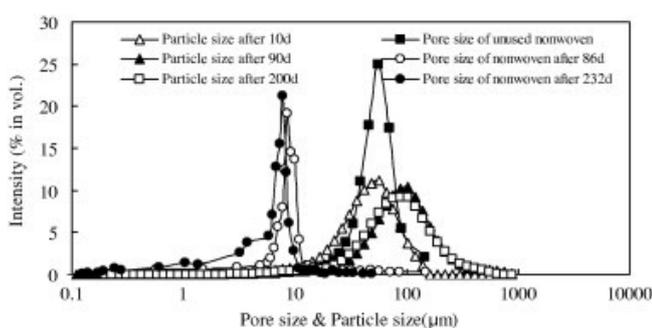


Figura 4.14 Cambiamenti nella distribuzione delle dimensioni dei pori della membrana non tessuta e della distribuzione delle dimensioni delle particelle dei fanghi attivi in diversi tempi operativi (Wang et al., 2015a)

Si può quindi concludere che la dimensione dei pori rappresenta un parametro chiave, ma la sua rilevanza dipende anche dalle caratteristiche del flusso, dalla pressione di trasmembrana e dalle caratteristiche del fango. Non vi è alcuna relazione tra la dimensione dei pori del materiale di supporto e le prestazioni di rimozione, dopo la formazione della SFDM. Quindi non esiste una dimensione ottimale del materiale di supporto per il trattamento delle acque reflue, perché tutte le dimensioni dei pori comprese tra 10 μm e 200 μm hanno funzionato bene e hanno supportato la formazione delle SFDM. Ma l'ostacolo della dimensione dei pori del materiale di supporto per un SFDMBR si basa sulla ritenzione di biomassa durante il periodo della completa formazione della SFDM. Una dimensione dei pori inferiore a 10 μm favorisce la rapida formazione delle SFDM ma il flusso di permeazione è inferiore, facendo registrare rapidamente un incremento della pressione di trasmembrana. Quindi il materiale a rete con dimensione dei pori <10 μm potrebbe essere utilizzato come post-trattamento per un SFDMBR

con dimensioni dei pori maggiori, che potrebbe essere utile per evitare la perdita di biomassa dal reattore biologico.

4.4.2 Flusso di filtrazione

Come negli MBR convenzionali, i sistemi SFDMBR possono essere azionati in modalità flusso costante o modalità pressione costante. La modalità a pressione costante è ampiamente adottata rispetto alla modalità a flusso costante perché, per mantenere un flusso costante, il requisito della pompa di aspirazione è obbligatorio mentre in modalità a pressione costante può essere evitato. Nella modalità a pressione costante, la pressione viene applicata fornendo una perdita di carico dell'acqua tra il livello dell'acqua nel reattore e il livello della porta di effluente. Nella modalità flusso costante, il flusso viene mantenuto costante con l'aiuto di una pompa peristaltica di aspirazione. Alcuni studi hanno cercato di applicare il concetto di flusso critico alla filtrazione con SFDM, come definito nei processi di filtrazione a membrana convenzionali (Wang et al., 2015a). Il flusso critico, come già discusso precedentemente, è un flusso al di sotto del quale non vi sono incrostazioni o sono incrostazioni trascurabili e al di sopra delle quali le incrostazioni sono significative (Yang et al., 2019). Il flusso critico delle membrane tradizionali è determinato dai metodi del flusso continuo o dalla TMP, dove il fouling è indicato dall'aumento della resistenza alla filtrazione in ciascuna fase (Chu et al., 2014). In un SFDMBR, a causa della complessità dei fenomeni nella formazione della SFDM, l'approccio basato sull'aumento graduale del flusso ha validità molto limitata (Pollice and Vergine, 2020)

Nella modalità a pressione costante, il flusso di filtrazione è un parametro importante perché indica i diversi stadi di un SFDMBR come la formazione, il funzionamento stabile e la fase di maturazione. Durante il periodo iniziale il flusso può essere maggiore e dopo un periodo, un'improvvisa caduta di flusso sta ad indicare la completa formazione della membrana dinamica, dopodiché verrà mantenuto un flusso stabile fino alla formazione del fouling irreversibile della membrana. Maggiore è il flusso operativo, maggiore sarà la resistenza alla filtrazione a causa del movimento delle particelle verso la membrana durante il processo di filtrazione (Chang et al., 2007). Ogni volta che il flusso aumenta il tempo

richiesto per la formazione della SFDM diminuisce (Rezvani et al., 2014). Yu et al., (2019) hanno prelevato l'effluente mantenendo il livello dell'acqua di 10 cm (cioè, 10 cm = 1 kPa) e hanno scoperto che non c'erano fluttuazioni drastiche nel flusso dell'effluente e in altri parametri di qualità (Figura 4.15).

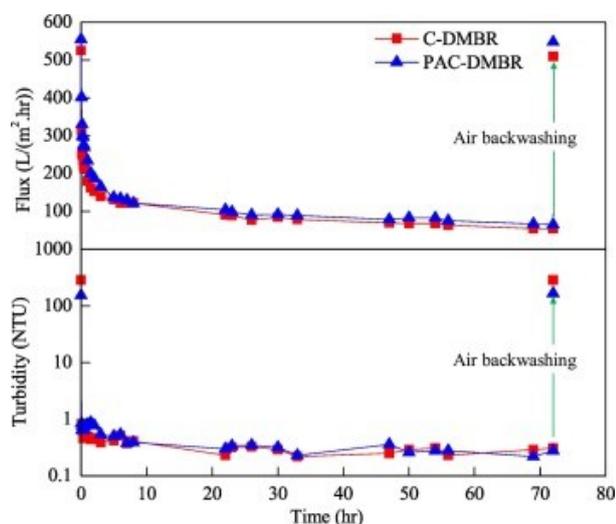


Figura 4.15 Variazione dei profili di flusso e di torbidità degli effluenti durante un ciclo operativo nel C-DMBR e nel PAC-DMBR (Yu et al., 2019b)

Wang et al., (2015) hanno evidenziato che si verifica un aumento nella deposizione di foulants a un flusso superiore al flusso critico. Hanno anche riferito che la deposizione o il blocco dei foulants di membrana è più veloce con flussi superiori al flusso critico. Si forma uno strato di cake layer ma denso quando il flusso è superiore al flusso critico. Al contrario, uno strato spesso ma sciolto si è formato quando il flusso è inferiore al flusso critico. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la deposizione di particelle sotto flusso critico è bassa e stabile, il che è favorevole per la formazione della SFDM. Quando il flusso è più del flusso critico, si verificherà un rapido accumulo di particelle che causerà un aumento della resistenza alla filtrazione con una SFDM sottile e compattata. Chu et al., (2014) hanno evidenziato come un SFDMBR operante con un flusso subcritico mostra un tempo di filtrazione più lungo e un minore declino nel flusso (Figura 4.16). Quando la SFDM è stata testata con un flusso supercritico, la TMP è aumentata con una curva più ripida. Inoltre, il fouling della membrana è aumentata con

l'aumento del flusso, il che suggerisce che operare con flussi inferiori comporterebbe una diminuzione dell'incrostazione della membrana seguita da una pulizia della membrana meno frequente e, di conseguenza, minori costi di gestione del sistema.

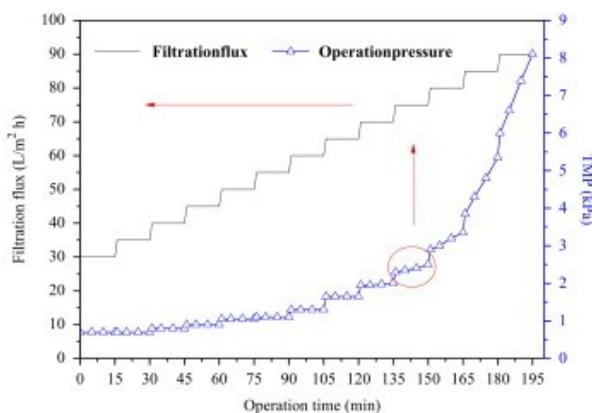


Figura 4.16 Flusso critico e TMP della SFDM (Chu et al., 2014)

Un flusso più elevato potrebbe essere utile per la rapida formazione di SFDM, ma ciò causerebbe anche frequenti incrostazioni della membrana. Quindi la selezione del flusso e della TMP dovrebbe bilanciare la rapida formazione di SFDM e la bassa frequenza di pulizia.

4.4.3 Proprietà dei fanghi

La dimensione delle particelle è il fattore principale che determina la formazione di una membrana dinamica, poichè essa è formata da particelle di fango che si depositano, durante il processo di filtrazione, su un materiale di supporto. Particelle di dimensione simile alla dimensione dei pori del materiale di supporto causerebbero incrostazioni repentine (Chang et al., 2006; Hu et al., 2016b), mentre particelle troppo grandi nella miscela aerata sembravano accelerare la formazione di una SFDM (Hu et al., 2016b). Le particelle più grandi si accumulano facilmente sui materiali a pori grossolani. Ciò può essere spiegato come segue: in primo luogo, a causa di pori elevati, le particelle più piccole permeano attraverso il materiale di supporto; quindi il loro ruolo nella formazione della SFDM diminuisce. In secondo luogo, la deposizione delle particelle è determinata dalla velocità netta, cioè dall'equilibrio tra la velocità di

convezione dovuta al flusso di permeato e la velocità di trasporto che aumenta con l'aumento della dimensione delle particelle (Liang et al., 2013). Quanto riportato è stato confermato da Hu et al., (2016) e da Sabaghian et al., (2018) che hanno trovato particelle con dimensioni maggiori sullo strato di cake layer e particelle di dimensioni più piccole nel fango attivo (Figure 4.17).

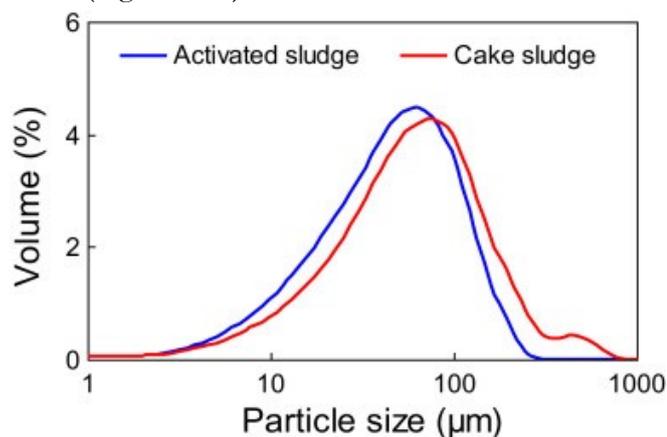


Figura 4.17 PSD nella miscela aerata e nel DM costituente la SFDM (Mohamad Sabaghian et al., 2018)

Wang et al., (2015) ha evidenziato come la dimensione delle particelle aumenta con l'aumentare dei giorni di funzionamento, ovvero la dimensione delle particelle era di 46,4 µm, 95 µm e 105 µm rispettivamente a 10 giorni, 90 giorni e 200 giorni. Ciò può essere dovuto al fatto che i batteri filamentosi presenti nell'acqua reflua aiuterebbero a unire le particelle, il che porta ad un aumento della dimensione delle particelle che costituiscono la membrana dinamica.

Considerato che minore è la dimensione media delle particelle, maggiore sarà la resistenza alla filtrazione della membrana (Meng et al., 2006; Satyawali and Balakrishnan, 2008) è importante ridurre le piccole particelle per controllare meglio le incrostazioni della membrana (Xie et al., 2012). Cioè, ogni volta che il fango attivo contiene particelle di dimensioni inferiori o uguali alla dimensione dei pori della membrana, si verifica il loro accumulo sui pori o all'interno dei pori (blocco dei pori o restringimento dei pori), che porterà ad un aumento della resistenza della membrana. In tali condizioni, è necessaria una selezione appropriata della dimensione dei pori del materiale di supporto in base alle caratteristiche

di alimentazione. In caso contrario, l'aggiunta di coagulanti o carbone attivo in polvere (PAC) può aiutare ad aumentare la dimensione delle particelle. Yu et al., (2019) ha suggerito che l'aggiunta di PAC (1 g/L) ha aumentato la dimensione delle particelle di fango (Figura 4.18), perché il PAC adsorbe sostanze organiche e biopolimeri, aumentando la dimensione dei fiocchi di fango.

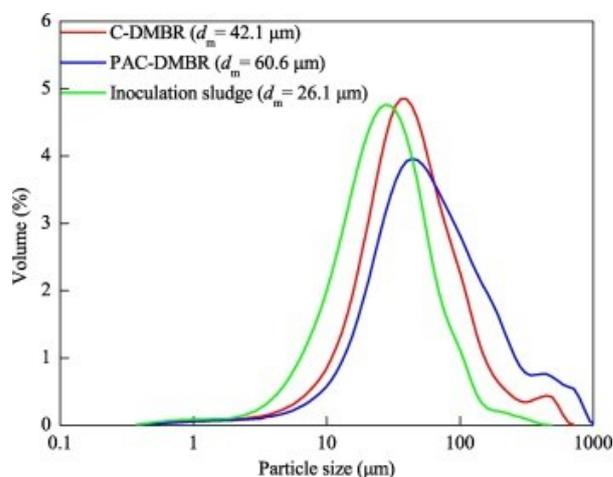


Figura 4.18 PSD dei fanghi di inoculazione, dei fanghi PAC-DMBR e fanghi C-DMBR (Yu et al., 2019b)

Anche la concentrazione di MLSS contribuisce alla formazione della SFDM. Maggiore è la concentrazione di particelle influenti, più rapida sarà la formazione della SFDM. Poiché la miscela aerata contiene un'ampia gamma di particelle con dimensioni diverse, con un aumento della concentrazione di MLSS, aumenta anche la concentrazione delle singole particelle. In tali condizioni, le particelle più grandi contribuiscono alla rapida formazione della SFDM, e allo stesso tempo le particelle più piccole vengono scaricate con l'effluente e/o bloccano i pori del materiale di supporto provocando così una resistenza alla filtrazione (Chu and Li, 2006). Una distribuzione granulometrica ampia può essere ottenuta con un aumento del SRT (Chuang et al., 2011) in quanto con un SRT elevato, la flocculazione delle particelle sarà scarsa. È ovvio che le proprietà dei fanghi, la morfologia (distribuzione granulometrica), la sedimentabilità, la disidratazione e la flocculabilità

all'interno del reattore hanno un impatto maggiore sulle prestazioni di un SFDMBR rispetto ai convenzionali sistemi MBR. Per ottenere le prestazioni richieste, è necessario selezionare la dimensione dei pori del materiale di supporto in base alla dimensione delle particelle. È inoltre necessario avere un controllo sulle condizioni operative (SRT, durata operativa, intensità di aerazione, flusso imposto o TMP) che influenzano la dimensione delle particelle. Per riflocculare i fiocchi di fango con scarsa capacità di flocculazione, sarebbe utile l'aggiunta di cationi multivalenti (come ad esempio Mg^{2+} , Ca^{2+}) (Sheng et al., 2010). Hu et al., (2017) hanno riferito che l'aggiunta di PAC ha aumentato la capacità di sedimentazione, flocculazione e disidratazione delle particelle di fango (Figura 4.19). La causa principale della scarsa capacità di flocculazione, stabilità e aumento della repulsione è l'EPS, e la produzione di EPS è maggiore con l'aumento dell'SRT. Pertanto, un corretto controllo delle condizioni operative sarebbe utile per avere un migliore controllo sulla dimensione delle particelle e sulle loro caratteristiche.

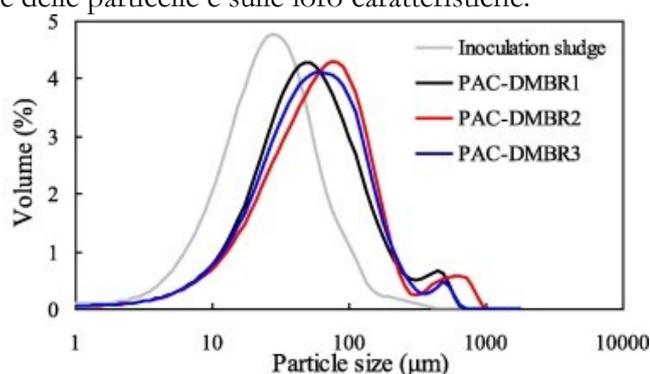


Figura 4.19 PSD di campioni di fanghi attivi nei PAC-DMBR a diverse concentrazioni di PAC (Hu et al., 2017)

4.4.4 Intensità d'aerazione

La fornitura di aria è indispensabile per la crescita microbica e il controllo del fouling della membrana, oltre che per mantenere in sospensione i fiocchi di fango presenti all'interno di un reattore biologico. Il sistema di aerazione viene spesso posto sotto o accanto ai moduli della membrana, provocando un forte flusso incrociato che può avere un effetto negativo sulla formazione della SFDM (Xiong et al., 2014b). Negli MBR convenzionali, l'aerazione ad alta intensità aiuterà a

controllare il fouling della membrana; mentre in un SFDMBR non sarà possibile controllare il fouling della membrana. Con una maggiore aerazione si verifica uno stress di taglio maggiore sui fiocchi di fango che causa il rilascio di proteine e polisaccaridi e/o una dimensione media ridotta delle particelle (Mohamad Sabaghian et al., 2018), seguito da fouling della membrana. Sabaghian et al., (2018) hanno studiato l'effetto della velocità di aerazione (2,5, 5, 10, 15 L/min) sulla formazione di una SFDM e hanno scoperto che a bassa aerazione (2,5 e 5 L/min) la SFDM si formava molto velocemente, ma a velocità di aerazione elevate la SFDM è stata rimossa e la torbidità è rimasta superiore a 5 NTU. Allo stesso modo Fuchs et al., (2005) hanno riportato anche una maggiore concentrazione di solidi sospesi nell'effluente in cui la membrana operava con una maggiore aerazione (Figura 4.20)

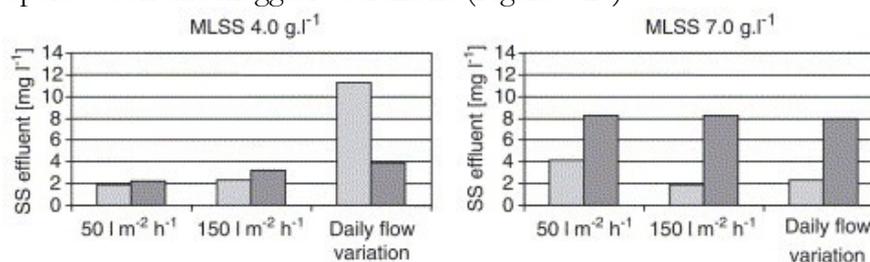


Figura 4.20 Concentrazione di SS nell'effluente in diverse condizioni operative: Risultati con una concentrazione di fango attivo di $4,0 \text{ g l}^{-1}$ MLSS (a sinistra) a diverse velocità di flusso e velocità di aerazione di 2 l n min^{-1} (barre chiare) e 8 l n min^{-1} (barre scure). Risultati corrispondenti a una concentrazione di fanghi di 7 g l^{-1} (a destra) (Fuchs et al., 2005)

Quando si confrontano le condizioni di aerazione continua e intermittente, la rimozione dell' azoto totale è buona anche in condizioni di aerazione intermittente, il che potrebbe essere dovuto all'aerazione alternata e alla condizione anossica nel sistema, che è favorevole per la nitrificazione e la denitrificazione (Kiso et al., 2005). Chang et al., (2007) hanno studiato l'effetto dell'intensità di aerazione (0,5, 2,5, 5, 7,5 L/min) sulla resistenza alla filtrazione su tessuti non tessuti e hanno scoperto che la resistenza idraulica era minima fino a 5 L/min. Sabaghian et al., (2018) hanno riportato che un aumento dell'intensità di aerazione (3, 6, 12 e 18 L/min) aumenta la resistenza alla filtrazione, la torbidità dell'effluente, il tempo di formazione e riduce la dimensione media delle particelle (Figura4.21).

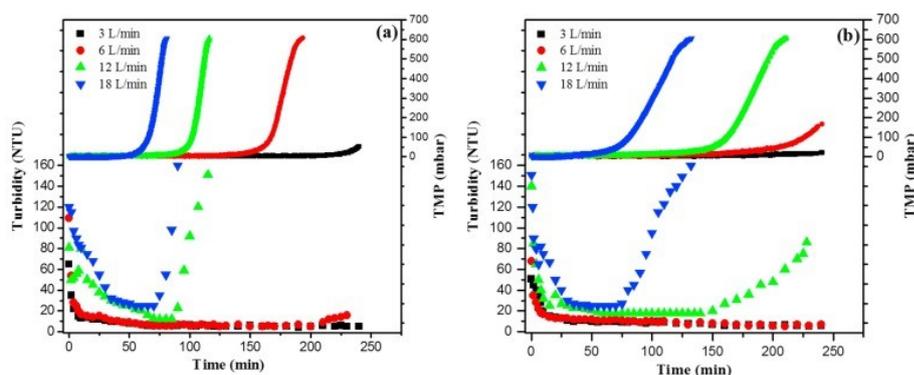


Figura 4.21 Variazioni della torbidità dell'effluente e del TMP nel tempo in funzione dell'intensità di aerazione (Mohamad Sabaghian et al., 2018)

Allo stesso modo Rahman et al., (2014) hanno riferito che il tempo di formazione della SFDM aumenta con un aumento dell'intensità di aerazione, che può essere dovuto al restringimento della dimensione delle particelle dovuto allo stress di taglio. Poostchi et al., (2012) hanno studiato l'effetto delle intensità di aerazione (0,13–1,6 L/min) sulla qualità del filtrato con flussi sub e supercritici. Sotto il flusso subcritico c'era una diminuzione della resistenza di filtrazione con un aumento dell'intensità di aerazione; sotto flusso super critico la resistenza alla filtrazione è leggermente diminuita con l'aumento dell'intensità di aerazione. Successivamente, la resistenza alla filtrazione è aumentata, ciò conferma che la resistenza alla filtrazione non è solo influenzata dall'intensità di aerazione ma anche dal flusso imposto.

L'applicazione dell'aerazione può svolgere un duplice ruolo, positivo e negativo in base alle condizioni operative e ai requisiti di aerazione. Pertanto, l'aerazione ottimale deve essere decisa sulla base di studi in batch perché, il requisito di aerazione può differire per ogni studio a causa della variazione della concentrazione MLSS, SRT e caratteristiche dei fanghi attivi. L'aerazione ottimale deve essere quindi decisa in base alle particolari condizioni operative.

4.5 ESPERIENZE SULL'APPLICABILITÀ DEL PROCESSO CON REFLUI REALI

Negli ultimi anni le membrane dinamiche autoformanti sono state applicate sempre più con maggiore frequenza per il trattamento delle acque reflue, rivelandosi una valida alternativa alle membrane tradizionali (Mohan and Nagalakshmi, 2020). Tuttavia, l'applicazione di tali innovative membrane è stata testata soprattutto con impianti a scala di laboratorio che operano con reflui sintetici e a condizioni operative standard, mentre poche sono le applicazioni delle SFDM a reflui reali. In questo paragrafo verranno esaminati gli studi attualmente disponibili in letteratura.

Un esempio di applicazione del processo SFDMBR su reflui reali è il caso studio sviluppato da Xiong et al. (2016) riguardante il trattamento di acque reflue urbane della città di Wuxi in Cina.

Il processo è stato condotto utilizzando un reattore a scala di laboratorio (Figura 4.22) composto da due vasche: una destinata all'aerazione di 22,2 L con 5 diffusori sul fondo e un'altra destinata ad accogliere i moduli delle membrane piane di volume pari a 54,1 L.

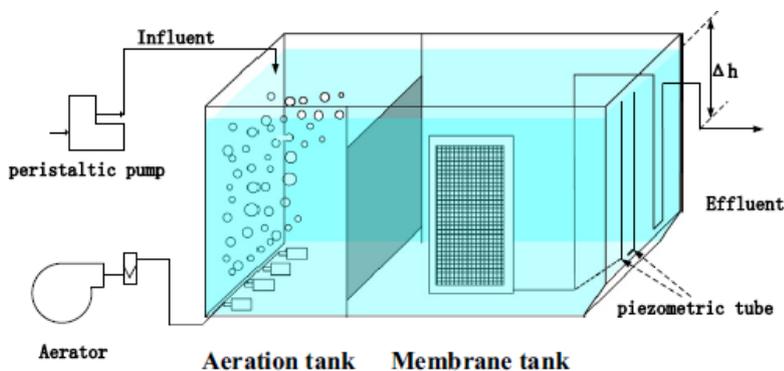


Figura 4.22 Diagramma dell'SF-DMBR (Xiong et al., 2016b)

Il materiale di supporto scelto per la formazione della membrana dinamica è una maglia in PVC di porosità pari a 48 μm . Il refluo in ingresso nel reattore presentava valori di COD, NH_3N , SST, fosforo totale e torbidità rispettivamente pari a 124 mg/L, 13 mg/L, 180 mg/L, 6 mg/L e 32 NTU; al termine del processo l'effluente presentava valori

delle concentrazioni nettamente ridotti essendo pari rispettivamente a 8 mg/L, 1 mg/L, 15 mg/L, 1 mg/L e 3 NTU. In particolare la torbidità è rapidamente diminuita già a valori di circa 4 NTU nei primi 5 minuti del processo.

Nelle prime 30 h, inoltre, è stato rilevato un aumento della TMP da 5,5 Pa a 35,7 Pa, mentre il flusso di filtrazione è diminuito da 110 L a 88 L; sempre nello stesso arco temporale (30 h) lo spessore della membrana dinamica è aumentato da 0,49 mm a 1,56 mm per poi aumentare rapidamente a circa 6 mm nelle ore successive (Figura 4.23).

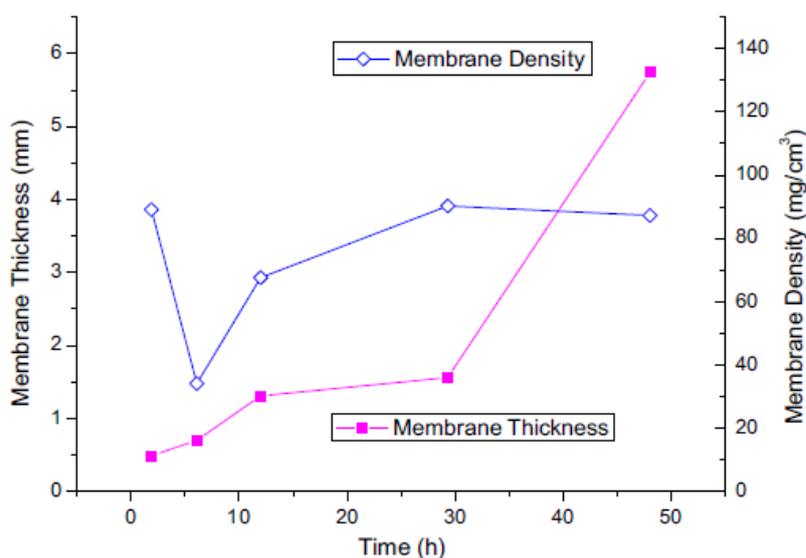


Figura 4.23 Variazione dello spessore della membrana dinamica nel tempo (Xiong et al., 2016b)

Altro studio è quello condotto da Fan and Huang, (2002) che ha utilizzato acque reflue reali provenienti dell'Università di Tsinghua in Cina.

Lo studio è stato condotto utilizzando un bioreattore di volume pari a 140 L (Figura 4.24) con 18 moduli di membrane sommerse; è stato scelto il dacron come materiale di supporto per la formazione delle DM avente una porosità di 100 μm .

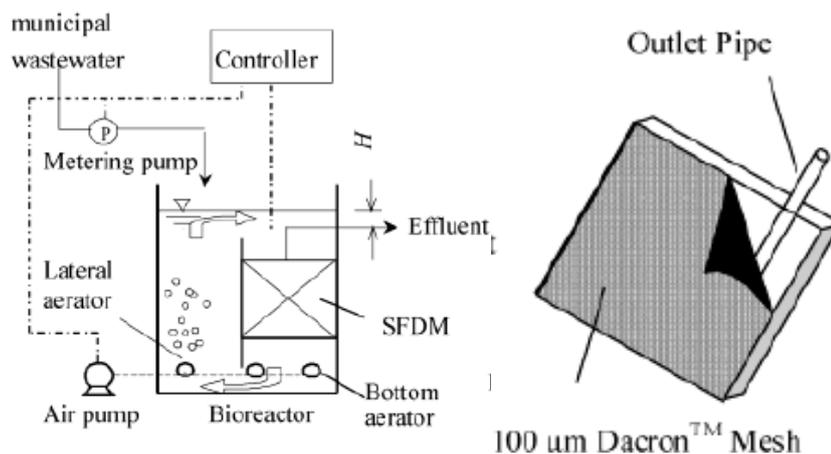


Figura 4.24 Schema bioreattore e struttura del materiale di supporto (Fan and Huang, 2002)

Erano presenti due diffusori: uno disposto sul fondo ai fini della pulizia delle membrane e l'altro lateralmente il reattore per fornire l'ossigeno necessario ad effettuare il processo depurativo (Fan and Huang, 2002).

Il refluo in ingresso presentava valori di COD e di azoto ammoniacale rispettivamente pari a 150 mg/L e 30 mg/L.

All'inizio del ciclo la concentrazione di SS nel filtrato era simile a quello della miscela areata ed è diventato gradualmente più pulito con una concentrazione di SS prossima a zero in circa 15-30 min (Figura 4.25).

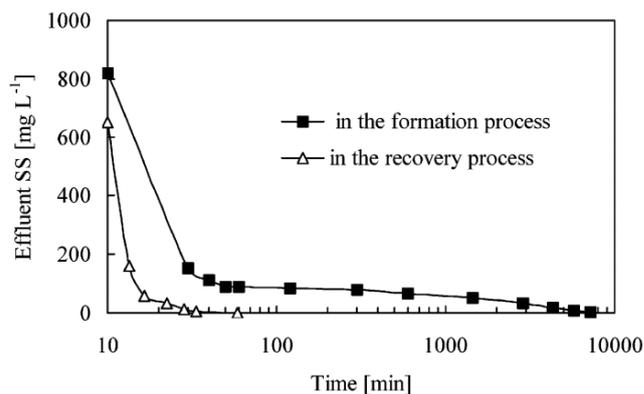


Figura 4.25 Concentrazione dei SS degli effluenti durante i processi di formazione e recupero (Fan and Huang, 2002)

Le efficienze depurative medie (Figura 4.26) sono state dell'84,2% per il COD e del 98,03% per l' azoto ammoniacale.

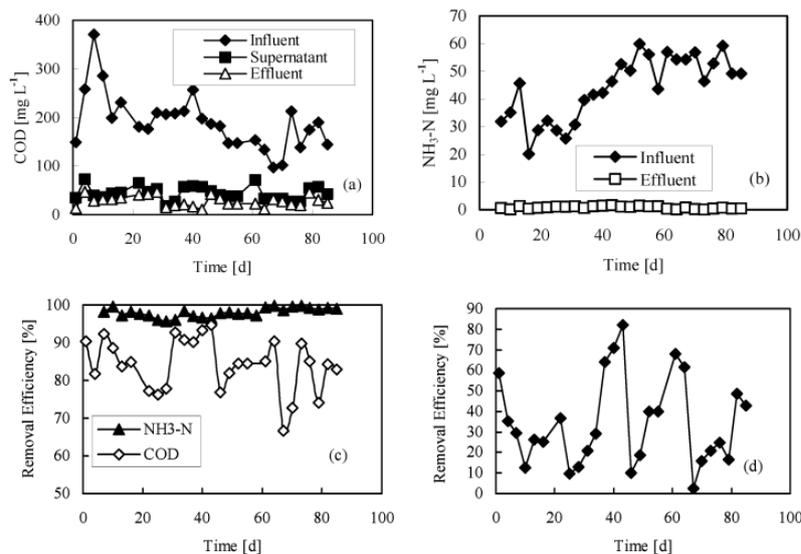


Figura 4.26 (a) concentrazioni di COD nell'influente, nel surnatante e nell'effluente; (b) Concentrazioni di $\text{NH}_3\text{-N}$ nell'influente e nell'effluente; (c) efficienze di rimozione di COD e $\text{NH}_3\text{-N}$ dell'intero sistema; (d) Efficienza di rimozione del COD della SFDM (Fan and Huang, 2002)

Ultima applicazione del processo SFDM su reflui reali è quello condotto da Vergine et al., (2018) riguardante il trattamento di acque reflue urbane prelevate dall'impianto di trattamento della città di Bari in Italia.

Due bioreattori identici a scala di laboratorio con volume operativo di 4 L sono stati utilizzati per le prove sperimentali, così come mostrato in Figura 4.27. In ciascun reattore, è stato utilizzato un modulo di filtrazione sommerso costituito da rete di nylon da 50 μm . Ciascun modulo di filtrazione aveva una superficie di 72 cm^2 , mentre la miscelazione dei fanghi era garantita da un aeratore a spirale posto sul fondo di ogni reattore, che assicurava anche una concentrazione di ossigeno disciolto adeguata.

In uno dei due bioreattori sono stati immersi 200 carrier in polietilene per supportare la crescita della biomassa in forma adesa generando un reattore con un IFAS (Integrated Fixed-film Activated Sludge). Il volume occupato dai carrier corrisponde ad una percentuale di riempimento del

19%. Il bioreattore con la sola biomassa sospesa è stato denominato SFD-MBR, mentre il bioreattore con biomassa sia adesa che sospesa IFAS-SFD-MBR. In quest'ultima il modulo filtrante è stato avvolto da una grande rete in polietilene con porosità 50 mm per proteggere lo strato di torta da eventuali urti con i supporti.

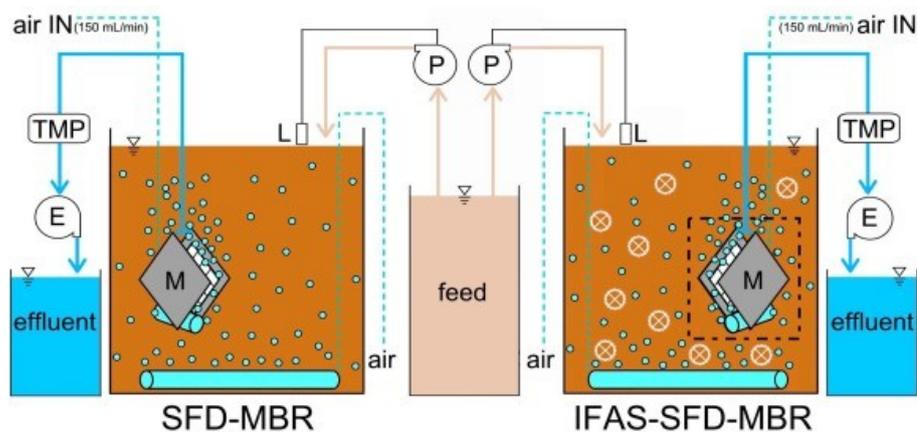


Figura 4.27 Schemi di impianti: (P) pompa di alimentazione; (L) controllo di livello collegato a P; (M) modulo di filtrazione; (E) pompa effluente; (TMP) manometro pressione di tras membrana; (air) pompa aria (Vergine et al., 2018)

L'influente presentava valori di COD, Fosforo Totale, SST, Torbidità, Nitrati (NO_3) e Nitriti (NO_2) rispettivamente pari a 33,1 mg/L, 7,9 mg/L, 29,1 mg/L, 5 NTU, 7,7 mg/L, 5,5 mg/L.

Durante il funzionamento sono state osservate buone prestazioni in entrambi i sistemi. Entrambe le configurazioni hanno rimosso più del 90% del COD e hanno ottenuto una nitrificazione completa (NO_2^- e NH_4^+ sempre inferiori a 1 mg/L. Le concentrazioni più basse di nitrati, e di conseguenza TN, nell'effluente IFAS-SFD-MBR suggeriscono il verificarsi di processi di denitrificazione. Nei reattori a biofilm aerobici i batteri denitrificanti possono essere infatti trovati negli strati biologici più profondi che aderiscono al mezzo di supporto, a causa di concentrazioni di ossigeno inferiori. Per quanto riguarda il pH, i valori più bassi nell'SFD-MBR possono essere correlati a intervalli più lunghi tra gli eventi di pulizia che potrebbero aver causato una leggera acidificazione nello strato del DM.

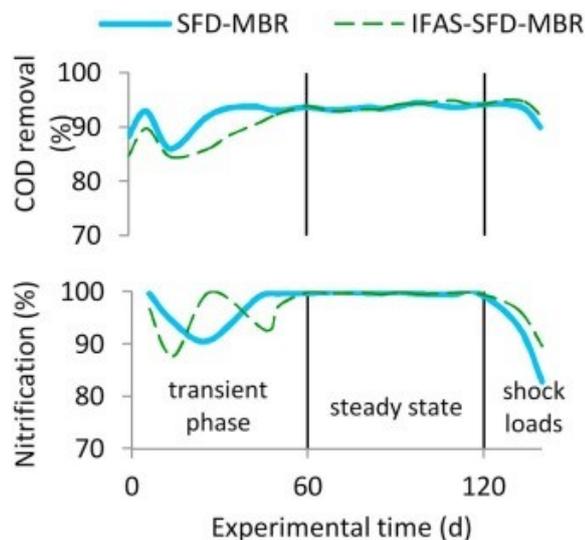


Figura 4.28 Prestazioni dei due sistemi analizzati (Vergine et al., 2018)

La Figura 4.29 mostra che l'intervallo tra due eventi di pulizia consecutivi è piuttosto instabile, specialmente nell'SFD-MBR dove varia tra 1 e 21 giorni. Considerando l'intera sperimentazione, non si evidenzia un aumento della frequenza di pulizia nel tempo in nessuno dei due sistemi. Ciò suggerisce che le condizioni applicate in questo studio non sembrano causare incrostazioni irreversibili delle reti di supporto. Confrontando i due sistemi in termini di requisiti di pulizia della rete, l'SFD-MBR ha richiesto 16 pulizie della rete durante l'intero periodo di prova, con una frequenza media di 8,8 d, mentre l'IFAS-SFD-MBR richiedeva 40 pulizie della rete, con una frequenza media 3,5 giorni. Inoltre, le variazioni della TMP erano piuttosto nette nel sistema IFAS, dove la pressione di aspirazione aumentava molto rapidamente raggiungendo -100 mbar in poche ore. Al contrario, nell'SFD-MBR l'aumento della pressione era più lento e di solito ci voleva più di un giorno per avere la stessa variazione. Questi risultati suggeriscono che la presenza di supporti in plastica per la crescita del biofilm ha aumentato la tendenza all'ostruzione della rete. Tuttavia, è importante sottolineare che nei test qui presentati entrambi i sistemi hanno funzionato la maggior parte del tempo a pressioni di aspirazione prossime allo zero.

4. Bioreattori a membrane dinamiche autoformanti

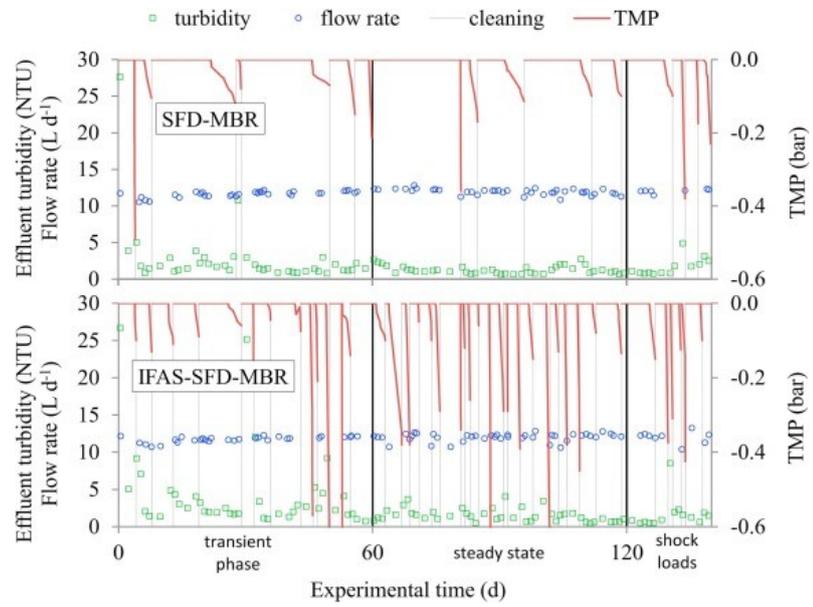


Figura 4.29 Andamento della pressione di transmembrana (TMP), della portata e della torbidità degli effluenti nei due sistemi (Vergine et al., 2018)

5 MATERIALI E METODI

L'attività sperimentale svolta durante il corso di Dottorato di Ricerca in Rischio e Sostenibilità nei sistemi dell'Ingegneria Civile, Edile ed Ambientale (XXXIII ciclo) e finanziata con borsa PON R&I 2014-2020 nell'ambito dei Dottorati Innovativi con Caratterizzazione Industriale è stata svolta presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) del Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università degli Studi di Salerno (Italia), presso il Laboratorio di Ingegneria Chimica e Ambientale (LEQUA) dell'Università degli Studi di Girona (UdG) (Spagna) (in modalità smart working) e presso l'Azienda Asis Salernitana Reti ed Impianti SpA con sede legale a Salerno (Italia).

L'attività di ricerca si è svolta in IV fasi durante i tre anni del programma di ricerca:

- Fase I: progettazione, realizzazione e domanda di deposito brevetto di un dispositivo e un sistema di filtrazione per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue in sostituzione delle membrane tradizionali;
- Fase II: progettazione e realizzazione di un impianto a scala di laboratorio operante presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università degli Studi di Salerno che utilizza come sistema di filtrazione il dispositivo realizzato durante la fase I in sostituzione delle membrane tradizionali. L'impianto ha operato senza processi elettrochimici (bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, ESFDMBR) e con l'applicazione dei processi elettrochimici (elettro-bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, e-ESFDMBR); L'impianto e-ESFDMBR ha operato a diverse densità di corrente (0.3- 0.5- 0.9 mA/cm²) in accordo a precedenti studi condotti presso il laboratorio SEED (Borea et al., 2019).
- Fase III: progettazione e realizzazione di una nuova biotecnologia sostenibile per la depurazione delle acque reflue tramite combinazione di processi elettrochimici con MBR ed inoculo costituito da fanghi attivi ed alghe. Lo studio ha riguardato la valutazione delle performance depurative raggiunte

da questa promettente tecnologia e il confronto con i dati precedentemente ottenuti senza l'inoculazione con alghe. L'attività è stata svolta nell'ambito dello svolgimento del periodo di soggiorno all'estero (svolto in modalità smart working a causa della emergenza epidemiologica da Covid-19) presso il Laboratorio di Ingegneria Chimica e Ambientale (LEQUIA) dell'Università degli Studi di Girona;

- Fase IV: progettazione e realizzazione di un impianto a scala pilota costituito da un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) operante presso l'impianto di depurazione di Battipaglia (Salerno) in gestione strumentale dell'azienda ASIS Salernitana Reti ed Impianti SpA. Il sistema progettato ha avuto l'obiettivo di verificare la fattibilità tecnica del dispositivo realizzato durante la fase I in sostituzione delle membrane tradizionali ed operante senza processi elettrochimici (ESFDMBR) e con l'applicazione di processi elettrochimici (e-ESFDMBR) a diverse densità di corrente ($0.5-0.9 \text{ mA/cm}^2$) in accordo agli studi precedentemente condotti a scala di laboratorio.

5.1 MEMBRANA DINAMICA AUTOFORMANTE INCAPSULATA

L'innovativo modulo brevettato dal gruppo di ricerca del laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università degli Studi di Salerno (Naddeo et al., 2020) ha lo scopo di sostituire le membrane tradizionali utilizzate nella depurazione delle acque reflue e ridurre lo sporco delle stesse ad opera dei fiocchi di fango presenti nella biomassa. Altro obiettivo è quello di ovviare agli svantaggi che caratterizzano le membrane dinamiche autoformanti finora studiate nell'ambito scientifico e che ne limitano la loro diffusa applicazione. La peculiarità di tale invenzione risiede nello sfruttare il fenomeno del fouling di membrana per incrementare le filtrabilità del sistema, che, partendo da una porosità del materiale filtrante molto elevata raggiunge una porosità pari micro o ultra filtrazione mediante l'intercettazione e il successivo incapsulamento della biomassa tra due strati di materiale di supporto.

In particolare, nell'innovativo processo proposto avviene l'intrappolamento della biomassa che passa attraverso il primo strato di materiale filtrante, avente una porosità nota, e si deposita tra il primo e il secondo strato filtrante, che ha anch'esso una porosità nota e che può essere uguale o anche differente a quella del primo strato filtrante, andando a formare una membrana dinamica autoformante incapsulata (encapsulated self-forming dynamic membranes, ESFDM) di qualche millimetro che rimane intrappolata tra questi elementi. Tale strato biologico che si forma tra i due strati di materiali filtranti di supporto agisce, difatti, come membrana filtrante in grado di incrementare le capacità depurative del sistema biologico in cui essa viene inserita. Lo strato della membrana dinamica autoformante incapsulata può essere facilmente incrementato o diminuito in funzione del processo che si vuole ottenere. Aumentando, difatti, lo spessore della membrana dinamica si può ottenere lo sviluppo di condizioni anossiche all'interno dello strato filtrante incapsulato che permettono la rimozione di determinati contaminanti quali i nitrati dalle acque reflue mediante denitrificazione.

La membrana dinamica così formata risulta, altresì, protetta dai due strati di materiale filtrante di supporto in cui è incapsulata, questo fa sì che lo strato filtrante dinamico una volta formato garantisce una certa stabilità al variare delle condizioni operative del processo. La membrana incapsulata non è soggetta, difatti, a fenomeni di instabilità come le membrane dinamiche autoformanti finora presenti in letteratura.

Per realizzare questo innovativo processo si possono utilizzare diversi dispositivi realizzati con diversi materiali, come ad esempio il plexiglass, che possono avere delle configurazioni differenti, come ad esempio piane o cilindriche concentriche tra loro, opportunamente progettate e realizzate in funzione dei processi e degli obiettivi che si vogliono raggiungere e del campo di applicabilità in cui l'innovativo processo proposto va ad operare.

5.1.1 Progettazione e realizzazione modulo per la formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata

Il dispositivo comprende 3 parti principali e strettamente dipendenti tra loro:

- Elemento centrale (L1);
- Elemento laterale sinistro (L2);
- Elemento laterale destro (L3).

L'elemento centrale (L1) rappresenta l'elemento portante di tutto il dispositivo ed è realizzato in plexiglass e presenta una cornice laterale. L'elemento L1 risulta aperto centralmente con tre distanziatori forati inseriti per evitare il contatto tra le membrane localizzate sui i due lati dell'elemento centrale che consentono lo sviluppo della membrana dinamica autoformante mediante cattura della biomassa presente nel reattore biologico.

Una scanalatura consente il posizionamento di due strati di rete di supporto in plastica HDPE forata intervallate da membrane in dacron con porosità di 30 micron.

Tra la superficie interna della seconda membrana e la superficie esterna della prima membrana localizzata più internamente nella scanalatura si forma la membrana dinamica autoformante incapsulata composta dalla biomassa del reattore biologico, in cui è inserito il supporto, che rimane catturata nel sistema durante la filtrazione. Tale membrana autoformante, contraddistinta dal fouling biologico, è caratterizzata da una porosità nettamente inferiore a quella iniziale delle membrane di supporto su cui si forma, raggiungendo anche valori di micro o ultrafiltrazione. Tale sistema consente, pertanto, elevate efficienze di rimozione dei contaminanti presenti nelle acque reflue.

Sulla cornice dell'elemento centrale sono realizzati dei fori per poter allocare delle viti e consentire in tal modo la chiusura ermetica dei tre elementi che costituiscono il supporto. Sulla superficie superiore lungo il lato minore dell'elemento è realizzato centralmente un foro per poter inserire il tubo di aspirazione del permeato nel processo di filtrazione.

L'elemento laterale sinistro (L2) e destro (L3) rappresentano l'elemento di chiusura laterale sinistro e destro dell'intero dispositivo. Sono realizzati in plexiglass ed hanno le stesse dimensioni dell'elemento L1.

Il dispositivo realizzato va collocato all'interno di un reattore biologico MBR che unisce la degradazione biologica dei contaminanti con la filtrazione attraverso il modulo di membrane per il trattamento delle

acque reflue. Il sistema sviluppato consente la sostituzione delle membrane tradizionali ad alto costo, impiegate convenzionalmente per i reattori MBR, con membrane a basso costo autoformanti caratterizzate da elevate performance. Allorquando la membrana dinamica, caratterizzata dalla biomassa catturata nel sistema, risulta formata, si ottengono efficienze di rimozione comparabili con i sistemi MBR convenzionali. Il sistema sviluppato consente, altresì, di limitare il problema del fouling dei reattori MBR convenzionali. Si riscontrano, difatti, velocità di formazione del fouling notevolmente inferiori rispetto alle membrane convenzionali utilizzate nei reattori MBR con necessità di minori lavaggi fisici e chimici delle membrane, aumentando così la vita utile delle stesse e riducendo i costi operativi del processo.

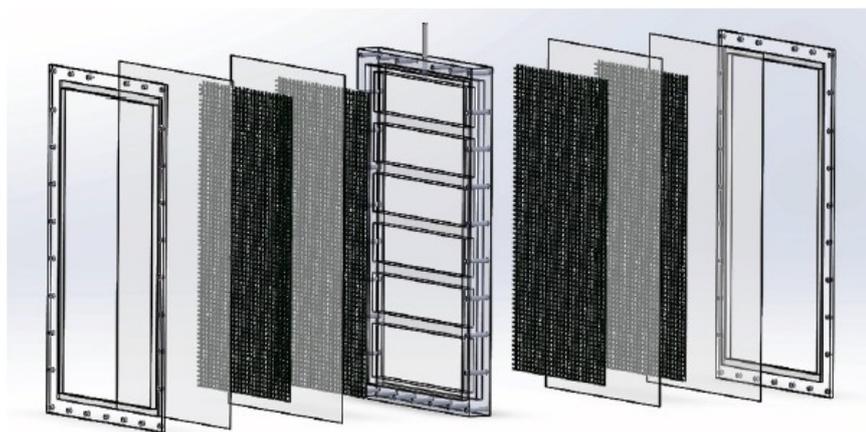


Figura 5.1 Rappresentazione esplosa del dispositivo di supporto per la creazione di una membrana dinamica autoformante incapsulata

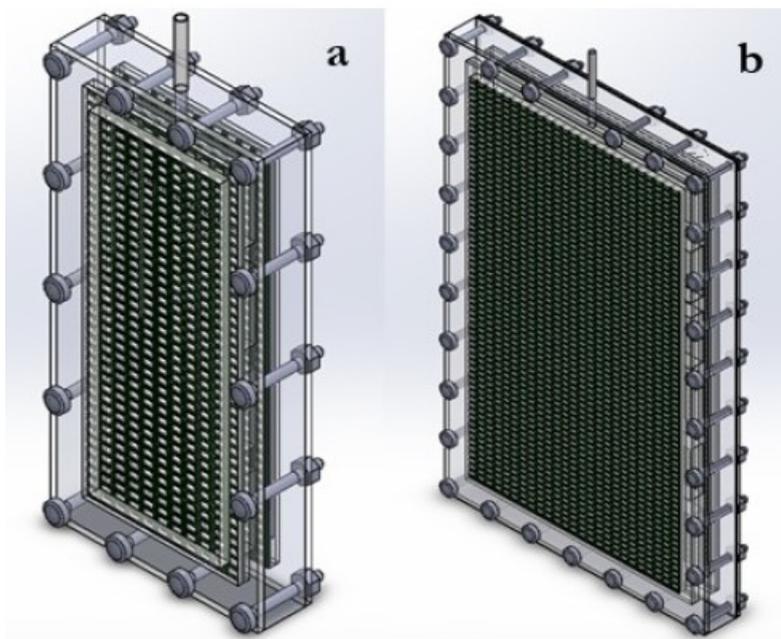


Figura 5.2 Supporto per la formazione della membrana dinamica autoformante per gli impianti a scala di laboratorio (a) e per l'impianto pilota (b)

Si è proceduti alla realizzazione di due distinti moduli di membrana dinamica autoformante incapsulata a seconda che il modulo dovesse essere utilizzato presso l'impianto a scala di laboratorio o presso l'impianto a scala pilota.

Entrambi i moduli realizzati sono composti da:

- n. 3 telai rettangolari in plexiglass (Figura 5.3);



Figura 5.3 Telai in plexiglass

- n. 4 fogli di dacron, con porosità 30 μm (Figura 5.4)

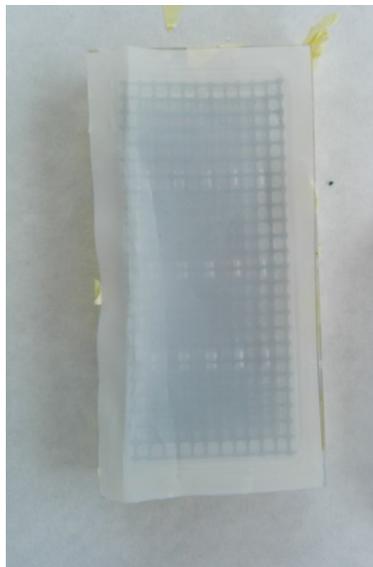


Figura 5.4 Fogli di Dacron

- n. 4 reti in materiale plastico per l'irrigidimento del sistema e per evitare che i fogli di dacron entrino in contatto tra loro riducendo lo spazio interno adibito alla filtrazione (Figura 5.5);

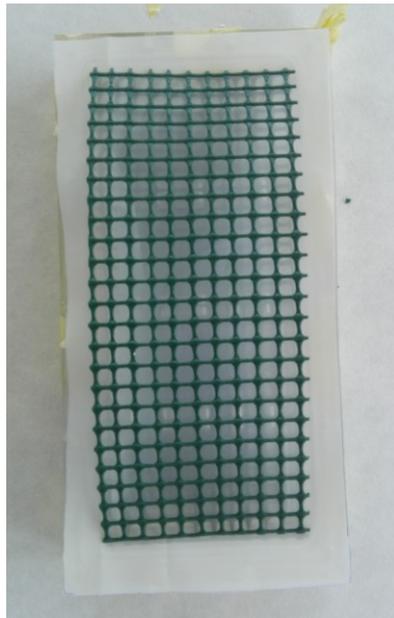


Figura 5.5 Materiale plastico per irrigidimento dei fogli di dacron

La costruzione del materiale di supporto per la formazione della membrana dinamica prevede l'assemblaggio dei diversi elementi sopra citati;

Infine, per sigillare tutto ermeticamente sono state inserite delle viti sull'intero perimetro del modulo.

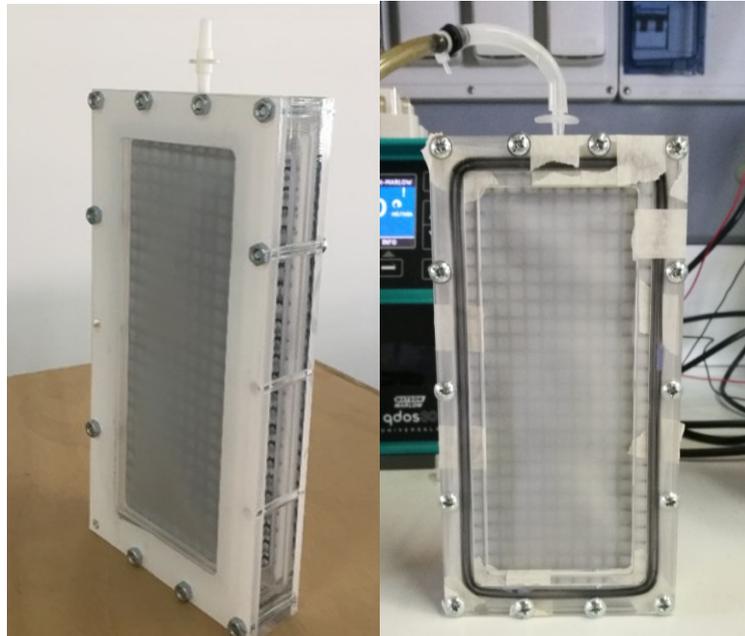


Figura 5.6 Struttura finale utilizzata per gli impianti a scala di laboratorio



Figura 5.7 Assemblaggio struttura per formazione membrana dinamica a scala pilota



Figura 5.8 Struttura finale utilizzata per l'impianto a scala pilota

5.2 SETUP SPERIMENTALI

5.2.1 Bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR)

Il bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) a scala di laboratorio è stato progettato con un volume di lavoro pari a 19 litri (Figura 5.9- 5.10).

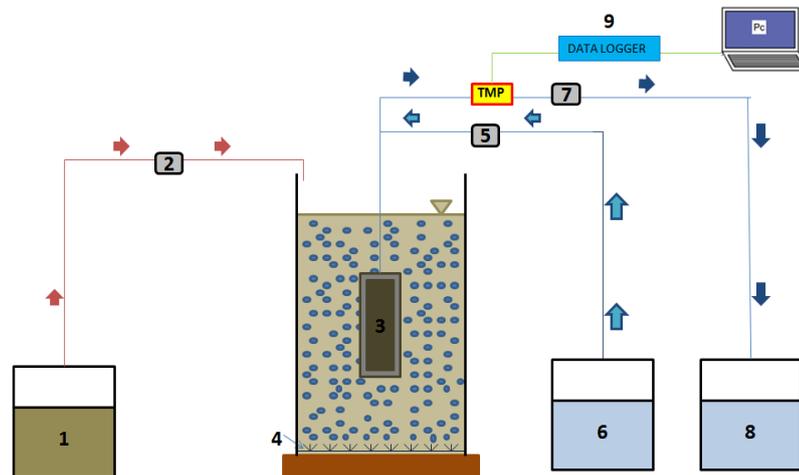


Figura 5.9 Setup sperimentale bioreattore a membrana dinamica incapsulata (ESFDMBR): (1) Serbatoio di stoccaggio refluo influente; (2) Pompa alimentazione refluo influente; (3) Modulo a membrana dinamica autoformante; (4) Diffusori areazione; (5) Pompa per il controlavaggio membrane; (6) Serbatoio acqua distillata per controlavaggio membrana; (7) Pompa dosatrice estrazione permeato; (8) Serbatoio di stoccaggio del permeato; (9) Data logger.



Figura 5.10 Impianto ESFDMBR a scala di laboratorio presso il laboratorio SEED

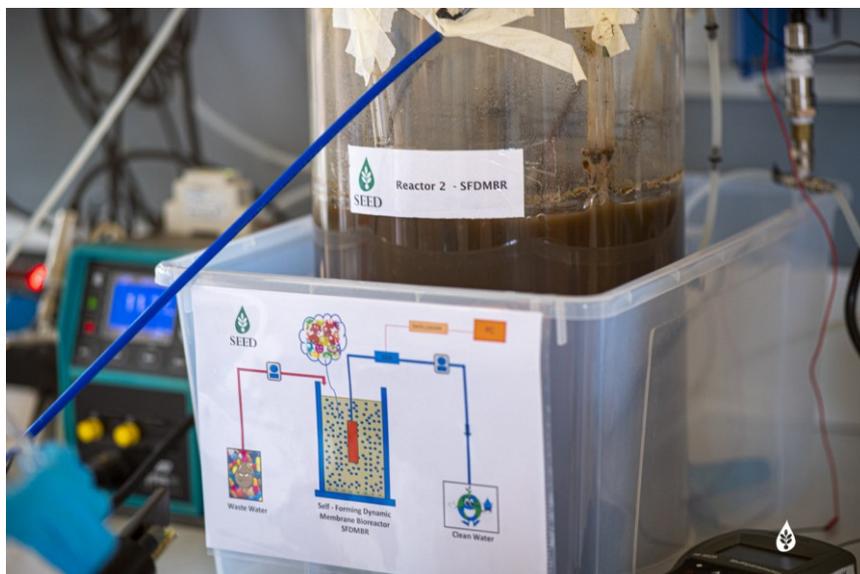


Figura 5.11 Bioreattore ESFDMMR, particolare

Il bioreattore è stato alimentato in continuo con un refluo sintetico, aventi le stesse caratteristiche di un refluo reale civile, con la differenza che in questo caso le concentrazioni erano costanti nel tempo.

Come modulo di filtrazione è stato utilizzato il dispositivo descritto nel paragrafo 5.1.

Due sistemi di diffusione dell'aria sono stati posizionati sotto e attorno al modulo della membrana (Figura 5.12) per mantenere una buona miscelazione dei fiocchi di fanghi sospesi e per ridurre il fouling della membrana.

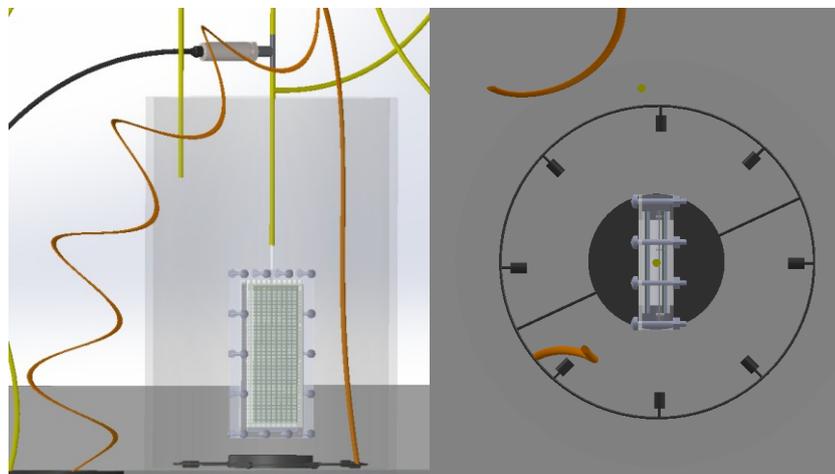


Figura 5.12 Bioreattore in plexiglass contenente il supporto per la formazione della membrana dinamica e il sistema di areazione, vista frontale (a sinistra) e pianta (a destra) (modellazione virtuale).

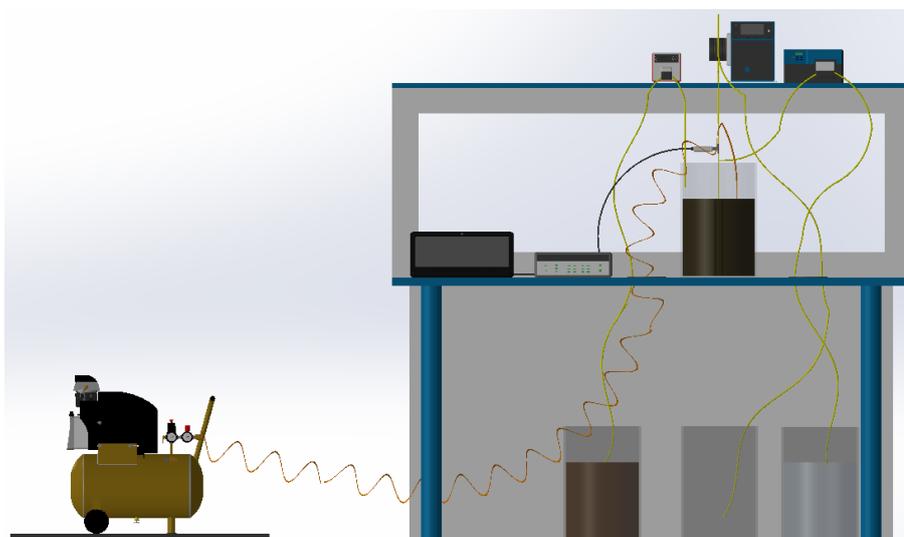


Figura 5.13 Modello virtuale dell'impianto ESFDMBR (modello virtuale).

Per l'avvio dell'impianto è stato prelevato dell'inoculo presso l'impianto di depurazione della città di Salerno (Italia) ed in particolare dalla linea di ricircolo del fango dal sedimentatore secondario alla vasca di ossidazione.

Il refluo è stato pompato con un flusso di 6,40 ml/min tramite pompa peristaltica (Watson Marlow 323U, Watson Marlow) al bioreattore (Figura 5.14).

Il reattore ha funzionato a una flusso costante di 30 LMH, prelevando l'effluente tramite una pompa dosatrice (qdos30, Watson-Marlow Pumps Group), con un tempo di ritenzione idraulica (HRT) pari a 19 h. È stata applicata una modalità di funzionamento ciclica consistente in periodi di produzione di permeato e controlavaggio del modulo a membrana rispettivamente di 9 min e 1 min regolamentato tramite timer, mentre un misuratore di pressione (PX409-0-15VI, Omega) è stato inserito nel tubo del permeato per monitorare l'andamento della pressione di trasmembrana (Figura 5.15).

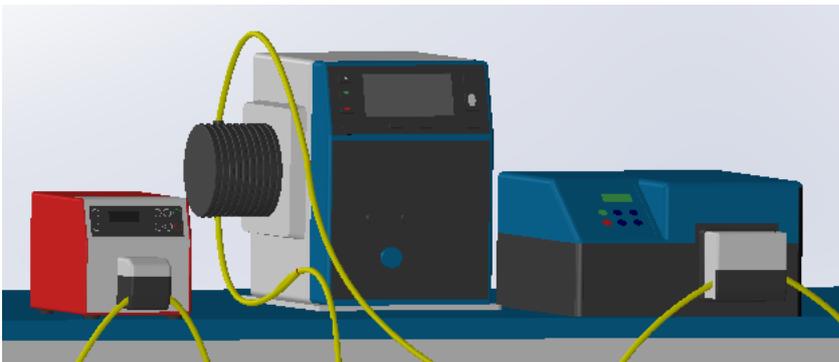


Figura 5.14 Rappresentazione virtuale pompa influente, effluente e controlavaggio



Figura 5.15 Particolare del timer, misuratore di pressione e pompa dosatrice permeato

5.2.2 ElettroBioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR)

L' elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR) a scala di laboratorio è stato progettato con un volume di lavoro pari a 19 litri, in grado di funzionare come un bioreattore aerobico/anossico (Figura 5.16).

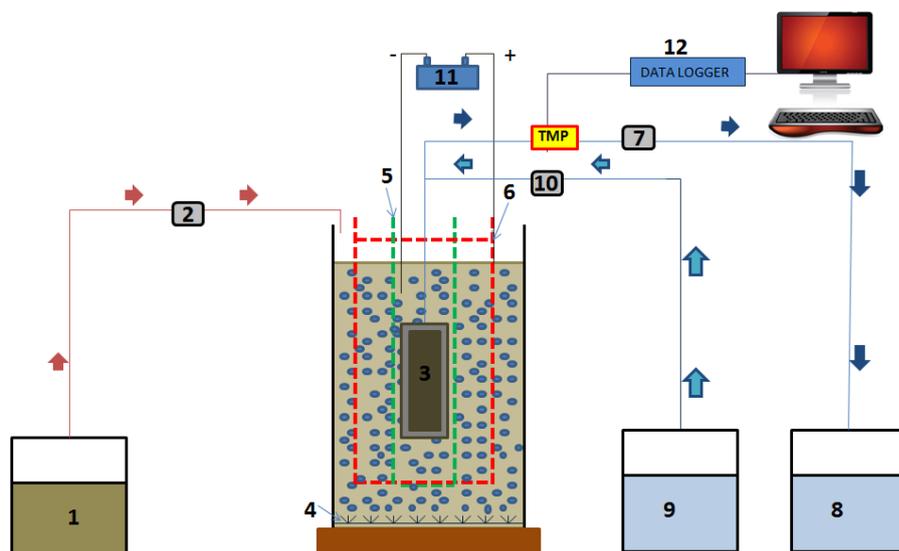


Figura 5.16 Setup sperimentale elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR): (1) Serbatoio di stoccaggio refluo influente; (2) Pompa alimentazione refluo influente; (3) Modulo a membrane; (4) Diffusori areazione; (5) Catodo cilindrico in acciaio inossidabile; (6) Anodo cilindrico in alluminio; (7) Pompa dosatrice estrazione permeato; (8) Serbatoio di stoccaggio del permeato; (9) Serbatoio acqua distillata per controlavaggio membrana; (10) Pompa per il controlavaggio membrane; (11) Generatore di corrente; (12) Data logger.

Il bioreattore è stato alimentato in continuo con un refluo sintetico preparato in laboratorio. Il refluo è stato pompato con un flusso di 6,4 ml/min tramite pompa peristaltica (Watson Marlow 323U, Watson Marlow) al bioreattore.

Come modulo di filtrazione è stato utilizzato il dispositivo descritto nel paragrafo 5.1.

Un anodo cilindrico perforato in alluminio e un catodo in acciaio inossidabile sono stati immersi attorno al modulo della membrana a una distanza tra loro di 6 cm (Figura 5.17). L'anodo e il catodo avevano un diametro di 24 cm e 12 cm, rispettivamente in accordo a precedenti studi condotti presso il laboratorio SEED dell'Università degli Studi di Salerno con membrane tradizionali (Borea et al., 2019, 2018).

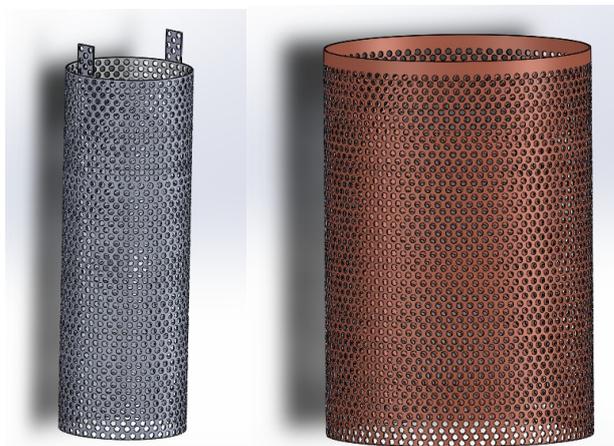


Figura 5.17 Catodo in acciaio inossidabile (sinistra) e anodo in alluminio (destra) (rappresentazione virtuale)

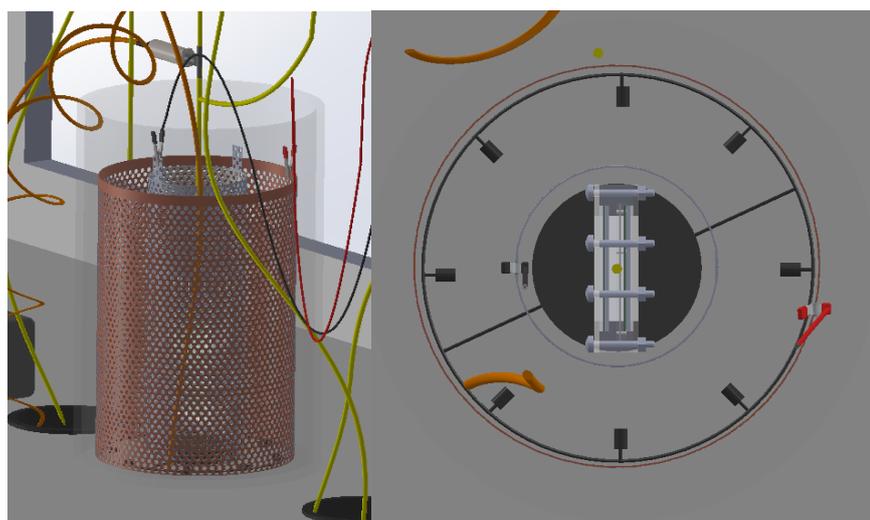


Figura 5.18 Posizionamento dei due elettrodi all'interno del bioreattore

Gli elettrodi sono stati collegati a un alimentatore CC digitale (CPX400, TTi, 0-60 V, 0-20 A) con una modalità di funzionamento intermittente di 5 min ON e 20 min OFF da un controller elettronico programmabile (ChronTrol XT, Chronrol US) (Figura 5.19). Gli studi di letteratura hanno infatti dimostrato come l'applicazione di un campo elettrico in

maniera continua possa destabilizzare l'attività batterica dei fanghi attivi e, quindi il ciclo di funzionamento scelto (5 ON e 20 OFF) è risultato ottimale per ottenere elevate performance depurative e buone mitigazioni del fouling (Borea et al., 2019; Ensano et al., 2016; Millanar-Marfa et al., 2018).



Figura 5.19 Generatore di corrente (a sinistra) e timer control (a destra)

Due sistemi di diffusione sono stati posizionati sotto e attorno al modulo della membrana per mantenere una buona miscelazione dei fiocchi di fanghi sospesi e per ridurre il fouling della membrana.

Un inoculo di fanghi è stato prelevato presso l'impianto di trattamento delle acque reflue comunali di Salerno (Italia) per l'avvio del sistema, e precisamente dalla linea di ricircolo dei fanghi dal sedimentatore II alla vasca di aerazione.

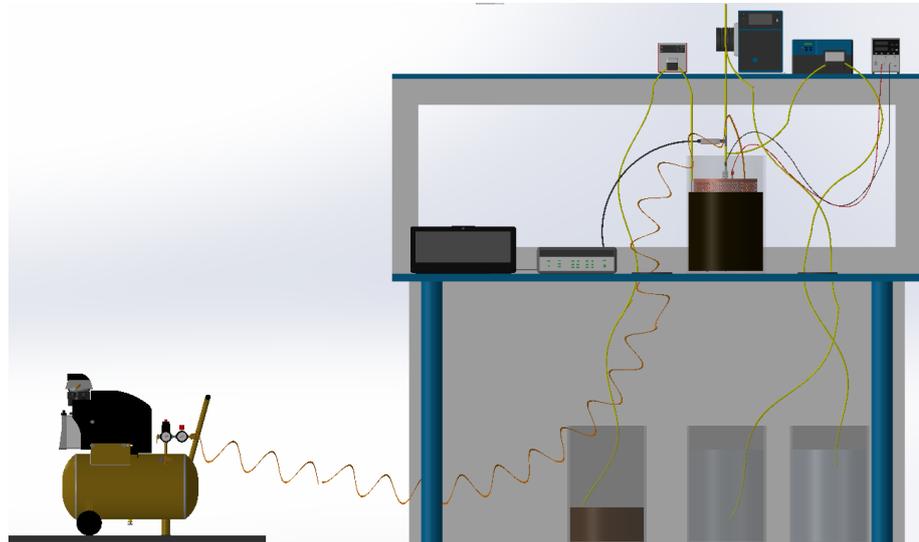


Figura 5.20 Modello virtuale dell'impianto e-ESFDMBR a scala di laboratorio.



Figura 5.21 Particolare dell'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata

Il reattore ha funzionato a una portata costante di 30 LMH, prelevando l'effluente tramite una pompa dosatrice (qdos30, Watson-Marlow Pumps Group), con un tempo di ritenzione idraulica (HRT) pari a 19 h. È stata

applicata una modalità di funzionamento ciclica consistente in periodi di produzione di permeato e controlavaggio del modulo a membrana rispettivamente di 9 min e 1min regolamentato tramite timer, mentre un misuratore di pressione (PX409-0-15VI, Omega) è stato inserito nel tubo del permeato per monitorare l'andamento della pressione di trasmembrana.

Sono stati svolti diversi cicli di analisi dove è stata variata la densità di corrente applicata all'interno del reattore biologico, in particolare è stata applicata una densità di 0.3- 0.5- 0.9 mA/cm² in accordo allo studio di Borea et al., (2019) al fine di stabilire l'effetto di tale parametro nell'efficienza di rimozione dei contaminanti, sulla rapidità di formazione della membrana dinamica e sulla variazione dell'andamento dei precursori del fouling (EPS, SMP, TEP).

5.2.3 Biotecnologie avanzate per la depurazione delle acque reflue: bioreattore ed elettrobioreattore con inoculo alghe-fango attivo

Durante lo svolgimento del periodo di ricerca presso il Laboratory of Chemical and Environmental Engineering (LEQUIA) dell'Università degli Studi di Girona (Spagna) (svolto in modalità smart working a causa dell'emergenza epidemiologica da Covid-19) è stato possibile sviluppare una sinergica collaborazione col gruppo di ricerca che da anni è dedicato allo sviluppo di soluzioni ambientali eco-innovative, tramite applicazione di processi elettrochimici avanzati per il trattamento e il recupero delle risorse, e tramite processi fisico-chimici avanzati per il trattamento e/o il riutilizzo. L'attività di ricerca ha portato alla progettazione di una nuova e promettente biotecnologia per la depurazione sostenibile delle acque reflue tramite l'utilizzo di inoculo costituito da alghe e fango attivo, testato sia con che senza l'applicazione dei processi elettrochimici. L'elettrobioreattore a membrana algale (eAAs-MBR) a scala di laboratorio è stato progettato con un volume di lavoro pari a 19 litri, in grado di funzionare come un bioreattore aerobico/anossico sia utilizzando membrane tradizionali che membrane dinamiche incapsulate. Al fine di testare l'interferenza dell'applicazione del campo elettrico nelle efficienze depurative del sistema si è deciso di far operare in parallelo all'elettrobioreattore un reattore a membrana algale (AsMBR) con le stesse condizioni operative dell'elettrobioreattore ma senza l'applicazione

del campo elettrico, sia quando sono state utilizzate membrane tradizionali sia quando sono state testate le membrane dinamiche autoformanti incapsulate, descritte nel paragrafo 5.1 (Figura 5.22).

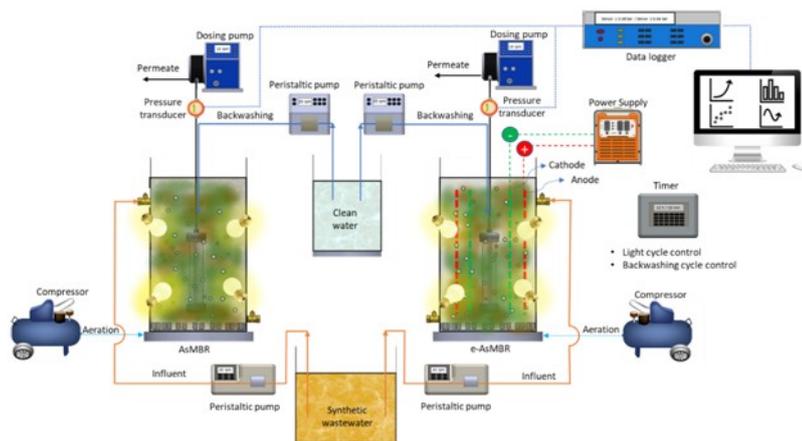


Figura 5.22 Setup sperimentale bioreattore alge-fango attivo a membrana (AAsMBR) ed elettrobioreattore alge-fango attivo a membrana (e-AAsMBR)

Il bioreattore è stato alimentato in continuo con un refluo sintetico, aventi le stesse caratteristiche delle acque reflue urbane. Il refluo è stato pompato tramite pompa peristaltica (Watson Marlow 323U, Watson Marlow) al bioreattore.

Un anodo cilindrico perforato in alluminio e un catodo in acciaio inossidabile sono stati immersi attorno al modulo della membrana a una distanza tra loro di 6 cm (Figura 5.23). L'anodo e il catodo avevano un diametro di 24 cm e 12 cm, rispettivamente.

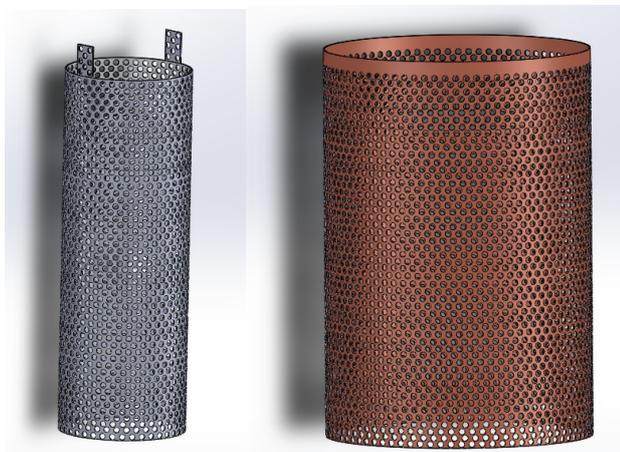


Figura 5.23 Catodo in acciaio inossidabile (sinistra) e anodo in alluminio (destra) (rappresentazione virtuale)

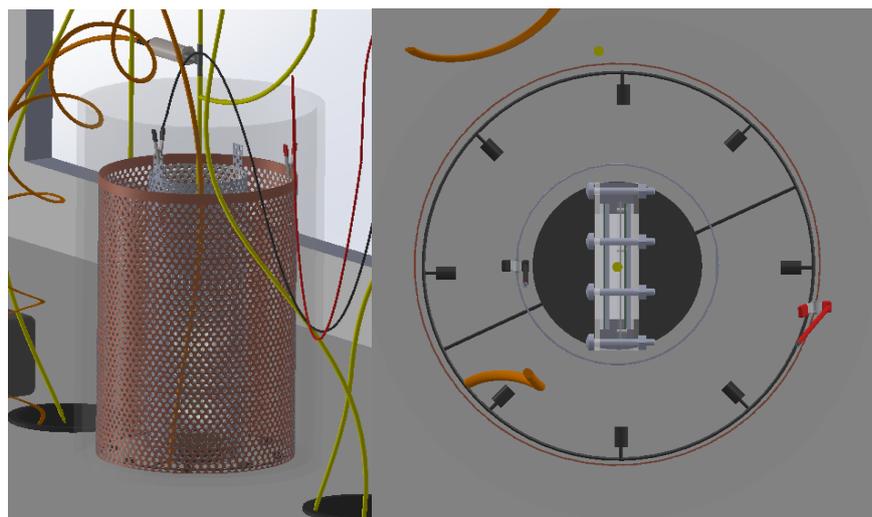


Figura 5.24 Posizionamento dei due elettrodi all'interno del bioreattore

Gli elettrodi sono stati collegati a un alimentatore CC digitale (CPX400, TTI, 0-60 V, 0-20 A) con una modalità di funzionamento intermittente di 5 min ON e 20 min OFF da un controller elettronico programmabile (ChronTrol XT, Chroncontrol US) (Figura 5.25).



Figura 5.25 Generatore di corrente (a sinistra) e timer control (a destra)

Due sistemi di diffusione sono stati posizionati sotto e attorno al modulo della membrana per mantenere una buona miscelazione dei fiocchi di fanghi sospesi e per ridurre il fouling della membrana.

Un inoculo di fanghi è stato prelevato presso l'impianto di trattamento delle acque reflue comunali di Salerno (Italia) per l'avvio del sistema, e precisamente dalla linea di ricircolo dei fanghi dal sedimentatore II alla vasca di areazione.



Figura 5.26 Impianto AAsMBR ed e-AAsMBR a scala di laboratorio

Il reattore ha funzionato a una portata costante di 15 LMH con membrane tradizionali e a 30 LMH con membrane dinamiche autoformanti incapsulate, prelevando l'effluente tramite una pompa dosatrice (qdos30, Watson-Marlow Pumps Group), con un tempo di ritenzione idraulica (HRT) pari a 19 h. È stata applicata una modalità di funzionamento ciclica consistente in periodi di produzione di permeato e controlavaggio del modulo a membrana rispettivamente di 14,5 min e 0,5 min per membrana tradizionale e di 9 min e 1 min per membrana dinamica incapsulata, regolamentato tramite timer.

La densità di corrente applicata all'interno del elettrobioreattore è stata di 0.5 mA/cm^2 applicata in maniera intermittente tramite cicli di 20 min OFF e 5 min ON (Borea et al., 2019).

Nei reattori biologici sono state azionate con modalità ciclica di 12 ore ON e 12 ore OFF delle luci LED (Lee et al., 2019) per favorire lo sviluppo della massa algale del sistema, in particolare le luci a LED erano accese dalle 7:00 alle 19:00 e spente dalle 19:00 alle 7:00. Questo ciclo ha dimostrato di fornire la rimozione ottimale dei nutrienti e la produzione

di biomassa microbica in un bioreattore contenente alghe e batteri dei fanghi per il trattamento delle acque reflue urbane (Lee et al., 2015). La densità del flusso di fotoni fotosintetici (PPFD) è stata mantenuta a $130 \mu\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ in entrambi i reattori.

L'inoculo utilizzato per le prove sperimentali era composto da una miscela di alghe e fango attivo, con un rapporto tra alghe e fango a 1: 5, in accordo a precedenti studi sperimentali (L. Sun et al., 2018c). Il fango attivo è stato prelevato dalla linea di ricircolo dei fanghi dal sedimentatore secondario alla vasca di areazione dell'impianto di depurazione delle acque reflue della città di Salerno (Italia). L'inoculo di alghe era composto da *Chlorella vulgaris*, ceppo CCAP 211 / 11B, precedentemente coltivato utilizzando un fotobioreattore tubolare separato in un mezzo basale di Bold con un'intensità di luce di $120 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ con 12h:12h di ciclo buio-luce.

5.2.4 Elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota (e-ESFDMBR)

L'attività di tirocinio, svolta presso la Società "Asis Salernitana Reti Impianti S.p.a", è stata finalizzata alla progettazione e gestione di un impianto a scala pilota e-ESFDMBR operante con refluo reale presso l'impianto di depurazione di Battipaglia in località Tavernola (Italia).

L'e-ESFDMBR, oggetto del seguente studio è stato posizionato in corrispondenza dell'unità di dissabbiatura presente presso l'impianto di depurazione di Battipaglia. Il reattore biologico, di volume utile pari a 100 L, unitamente a tutta l'impiantistica elettromeccanica necessaria per le fasi sperimentali, sono stati collocati all'interno di un box rimovibile in pannelli di lamiera coibentati (Figura 5.27), opportunamente progettato nella fase preliminare dell'avvio delle attività.

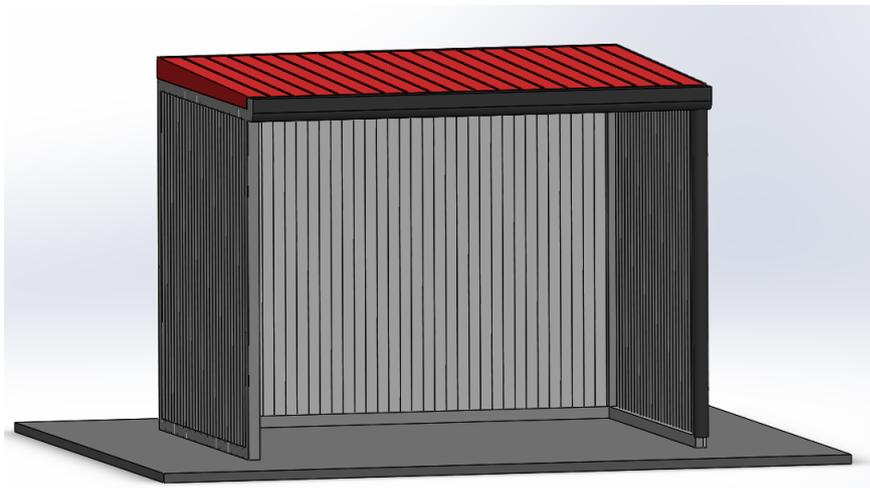


Figura 5.27 Box in pannelli di lamiera coibentati contenente l'impianto e-ESFDMBR pilota (progettazione virtuale)



Figura 5.28 Box in lamiera dopo la realizzazione presso l'impianto di Battipaglia

Di seguito si riporta lo schema dell'impianto e-ESFDMBR ed una descrizione dettagliata di tutte le apparecchiature elettromeccaniche ed accessori che lo compongono (Figura 5.29):

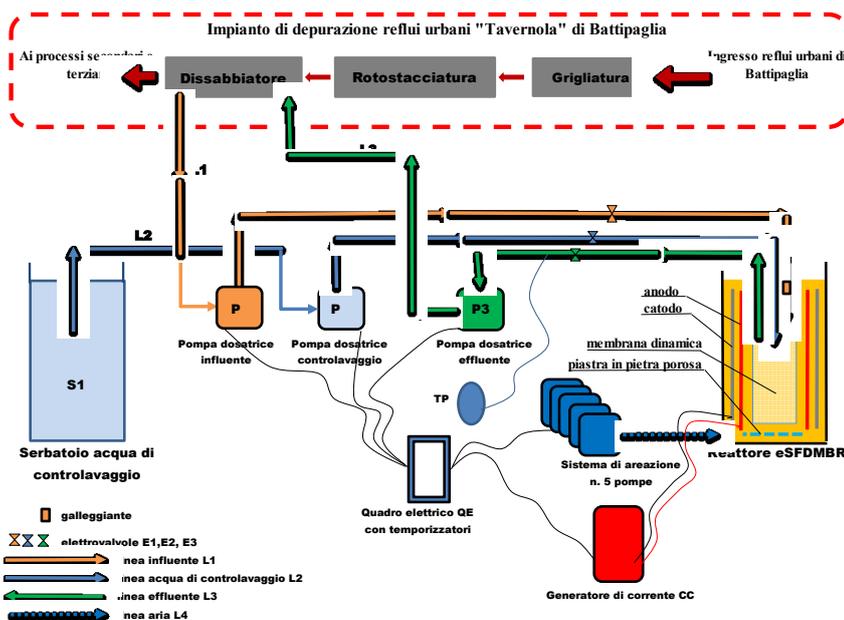


Figura 5.29 Schema impianto pilota e-ESFDMBR

L'impianto a scala pilota è composto da quattro linee principali costituite dalla tubazione L1 che rappresenta la linea acque "influyente" per il prelievo della Q_{inf} dal dissabbiatore e l'immissione nell'elettrobioreattore; la tubazione L3 costituisce la linea acque "permeato" per il prelievo dal modulo della membrana dinamica autoformante incapsulata del permeato e l'immissione nel dissabbiatore; la tubazione L2 costituisce la linea acque "controlavaggio" e serve per la pulizia fisica della membrana. Infine la tubazione L4 costituisce la linea dell'areazione, e collega le pompe d'areazione ai diffusori posti sul fondo del reattore biologico.

Sono presenti tre pompe dosatrici a membrana (STEIEL Elettronica s.r.l. modello PSP161-GA/PKT-AS) per l'immissione del refluo influente, il prelievo del permeato ed, infine per lo svolgimento della fase di controlavaggio del modulo a membrana (Figura 5.30).



Figura 5.30 Pompe dosatrici progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Un serbatoio (S1) in polietilene è stato utilizzato per lo stoccaggio dell'acqua di rete necessaria al controlavaggio delle membrane (Figura 5.31).

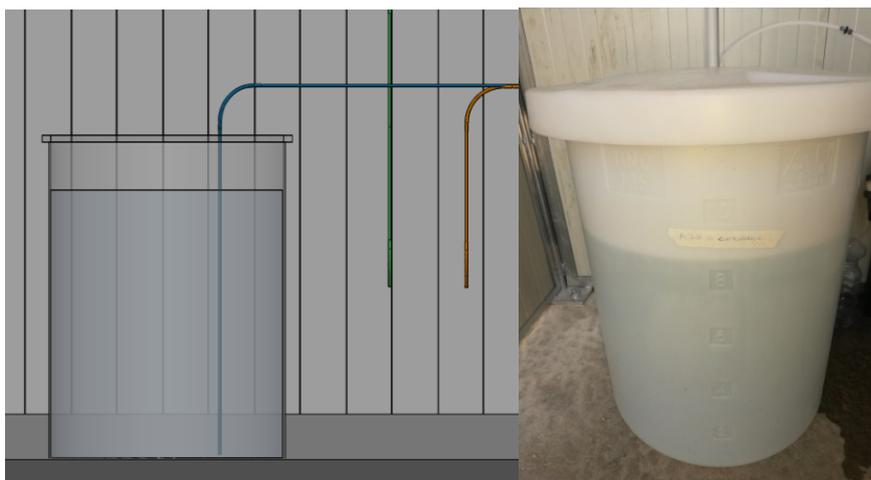


Figura 5.31 SerbatoioS1, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

La corrente elettrica è stata fornita tramite un quadro elettrico (QE) dotato di tre temporizzatori (LOVATO modello TMM1) per il controllo del ciclo di funzionamento, accoppiati a tre contattori (SIEMENS modello 5TT58000), e 6 prese elettriche (Figura 5.32);

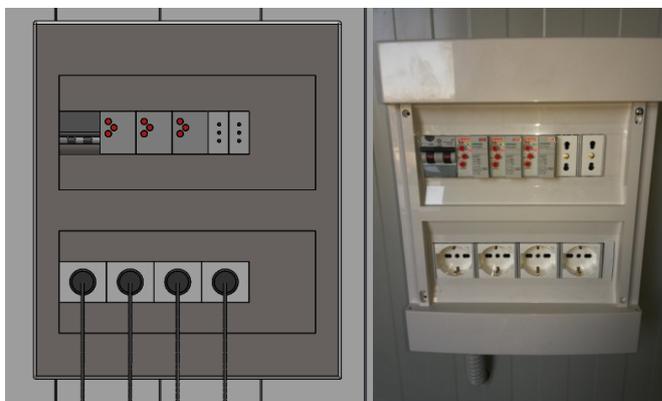


Figura 5.32 Quadro elettrico QE con n.3 temporizzatori, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Nelle tubazioni L1, L2 e L3 sono state inserite tre elettrovalvole (E1, E2, E3) (PNEUMAX modello MB24/1) (Figura 5.33) con posizione normalmente aperta della valvola se la corrispondente pompa dosatrice è in funzione, altrimenti se quest'ultima è spenta la valvola è chiusa.

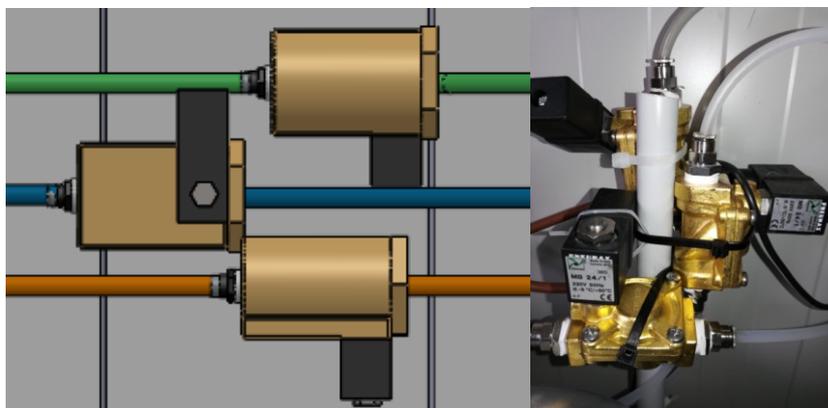


Figura 5.33 Elettrovalvole E1, E2, E3, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Per l'applicazione del campo elettrico all'interno del reattore biologico è stato utilizzato un generatore di corrente continua (CC) (Power Supply modello CPX400S) con caratteristiche nominali max di 60 V e 20 A (Figura 5.34).



Figura 5.34 Generatore di corrente continua (CC), progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Un trasduttore di pressione (TP) collegato ad un manometro portatile (PCE Instruments modello PCE-932) con datalogger interno è stato utilizzato per il monitoraggio in continuo della pressione di trasmembrana del sistema (Figura 5.35).



Figura 5.35 Manometro portatile e trasduttore di pressione di 2 bar progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Per fornire l'aerazione necessaria al mantenimento delle condizioni aerobiche del sistema e, allo stesso tempo, garantire una completa miscelazione della biomassa presente nel reattore sono state utilizzate

cinque pompe di areazione (HAILEA modello ACO-9610) aventi portata nominale pari a 10L/min (Figura 5.36).

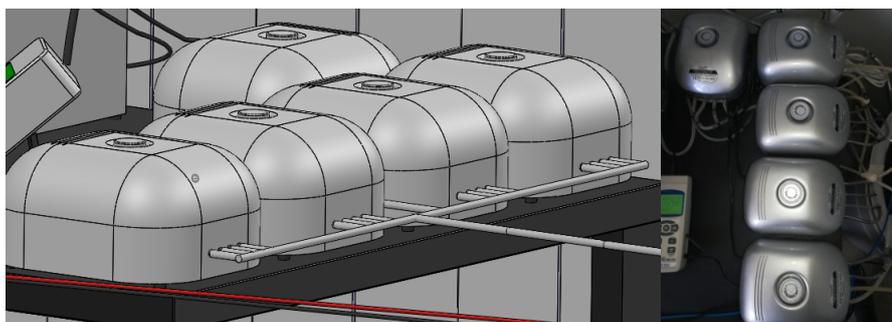


Figura 5.36 Sistema di areazione, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

All'interno del reattore e-ESFDMBR, costituito da un cilindrico in polietilene di volume pari a 125L e operativo di 100 L, sono stati posti i due elettrodi cilindrici (anodo e catodo) il supporto in plexiglass per la formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata e il sistema di areazione.

In particolare, l'anodo in alluminio presentava un'altezza bagnata pari a 53 cm e un raggio pari a 20,5 cm, mentre il catodo in acciaio inossidabile presentava un'altezza bagnata pari a 53 cm e un raggio pari a 14,3 cm (Figura 5.37).



Figura 5.37 Anodo e catodo progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra).

Il sistema di areazione previsto all'interno del reattore era composto da un disco in pietra porosa con diametro pari a 25 cm sul fondo del reattore in corrispondenza del punto in cui viene inserita la membrana e da dei diffusori a bolle fini disposti uniformemente lungo tutta la superficie degli elettrodi (Figura 5.38).

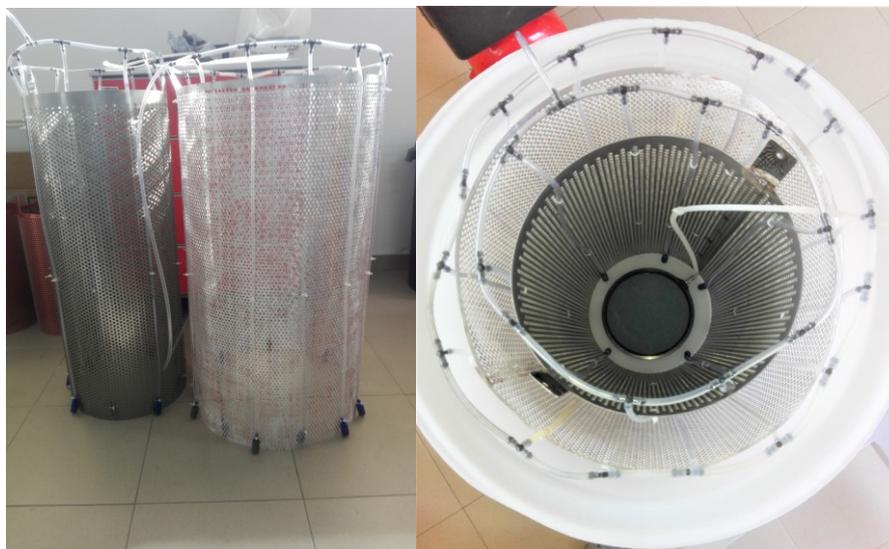


Figura 5.38 Costruzione finale del sistema di areazione su anodo e catodo (a sinistra) e vista dall'alto del reattore (a destra)

Un interruttore galleggiante (RS PRO NO/NC) collegato alla pompa del refluo influente è stato inserito per il controllo del livello idrico all'interno del reattore biologico (Figura 5.39).

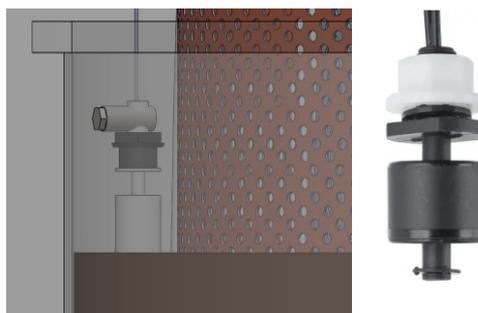


Figura 5.39 Interruttore galleggiante, progettazione (a sinistra) e vista reale (a destra)

Il refluo, prelevato dal dissabbiatore dell'impianto ed immesso all'interno del reattore sperimentale è sottoposto al processo di depurazione e filtrazione tramite membrana dinamica autoformante incapsulata.

La pulizia della membrana è effettuata tramite controlavaggio con acqua di fontana; la Q_{bw} è prelevata dal serbatoio di controlavaggio tramite aspirazione con pompa dosatrice con una modalità intermittente di 9 min OFF e 1 min ON.

Infine, l'estrazione del permeato (Q_{perm}) avviene tramite aspirazione per mezzo di una pompa dosatrice; questa prelevava il permeato mediante la tubazione posta al centro della struttura della membrana sommersa e lo reimmetteva in testa al dissabbiatore (Figura 5.40).

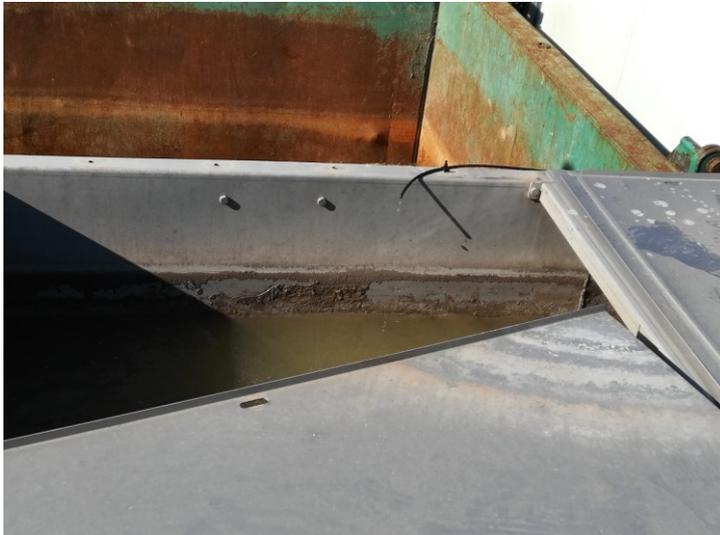


Figura 5.40 Reimmissione Qpermeato in testa al dissabbiatore

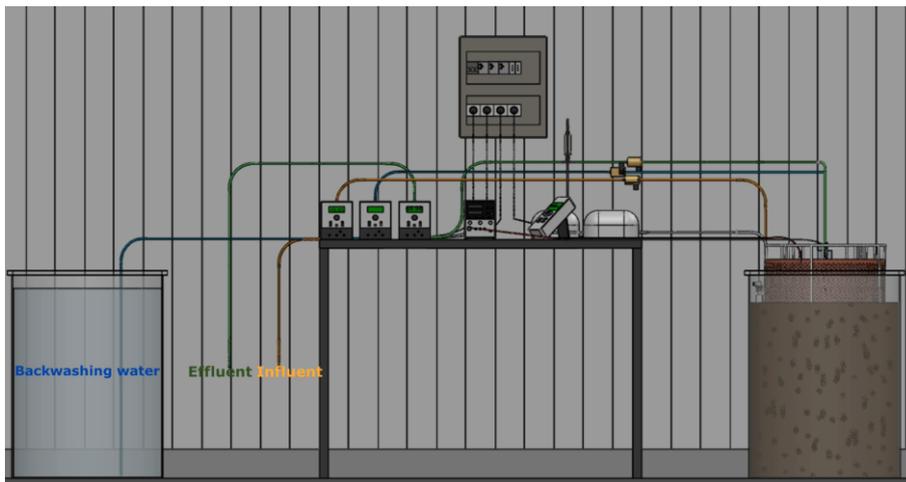


Figura 5.41 Vista virtuale dell'impianto a scala pilota



Figura 5.42 Vista interna dell'impianto sperimentale a scala pilota



Figura 5.43 Vista virtuale dell'impianto a scala pilota all'interno del box

Il refluo utilizzato per l'alimentazione in continuo dell'impianto pilota è sottoposto ai trattamenti preliminari di grigliatura, rotostacciatura e dissabbiatura presenti nella filiera di trattamento dell'impianto reale. Da quest'ultima unità viene prelevato il refluo influente alla fine del processo il refluo trattato era reimmesso in testa al dissabbiatore. Il permeato veniva estratto dal modulo a membrana con un flusso pari a 30 LMH.

Il ciclo di funzionamento del sistema era composto da due fasi:

- t_f (fase di filtrazione): 9 min, periodo durante il quale la pompa dosatrice prelevava il permeato dal modulo della membrana;
- t_{BW} (fase controlavaggio): 1 min, periodo durante il quale la pompa dosatrice del permeato veniva disattivata e si attivava la pompa del controlavaggio che prelevava acqua pulita ed effettuava il controlavaggio della membrana.

Per quanto concerne il calcolo della corrente elettrica da applicare per consentire lo svolgimento del processo elettrochimico nel reattore e-ESFDMBR, si è deciso di lavorare, in accordo agli studi precedentemente condotti in laboratorio e a studi precedentemente condotti (Borea et al., 2019) ad amperaggio costante imponendo un valore della densità di corrente pari a $D = 0 - 0,5 - 0,9 \text{ mA/cm}^2$ in tre distinti run sperimentali dalla durata di circa 30 giorni per ciascuna condizione operativa.

Il processo è svolto ad amperaggio costante A con un ciclo della corrente applicata pari a 20 min OFF/ 5 min ON; al contrario, il voltaggio V risulta variabile in quanto, durante lo svolgimento del processo, la conducibilità del fango, e quindi la sua resistenza elettrica, si modifica progressivamente.

L'impianto e-ESFDMBR è stato attivato utilizzando un inoculo con una concentrazione di solidi sospesi totali (SST) di circa 10000 mg/L prelevato dalla linea di ricircolo del sedimentatore secondario dell'impianto di depurazione della città di Salerno.

Nella fase di avvio dell'impianto sono stati immessi nel reattore 80 L di inoculo e 20 L di refluo reale, proveniente dal dissabbiatore dell'impianto di Tavernola, in modo tale da ottenere una quantità di solidi sospesi totali nel reattore di circa 7600mg/L.

I parametri monitorati con frequenza giornaliera presso l'impianto sono stati la pressione transmembrana (TMP), l'ossigeno disciolto (DO); il pH e la temperatura (T).

Ulteriori analisi, necessarie al fine di poter comprendere le efficienze depurative del processo e verificarne l'applicabilità per uno sviluppo a scala reale, sono state condotte presso il laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED), dell'Università degli Studi di Salerno.



Figura 5.44 Prelievo del campione dal reattore biologico (a sinistra) e campioni per le analisi di laboratorio (a destra).

5.3 PREPARAZIONE REFLUO E ANALISI DI LABORATORIO

Gli impianti a scala di laboratorio sono stati alimentati in continuo con un refluo sintetico, aventi le stesse caratteristiche delle acque reflue urbane, la cui composizione è riportata in Tabella 5.1.

Tabella 5.1 Concentrazione dei composti costituenti il refluo sintetico (Borea et al., 2019)

	Composto	Concentrazioni [mg/l]
1	$C_6H_{12}O_6$	200
2	$C_{12}H_{22}O_{11}$	200
3	Proteine	68,33
4	$(NH_4)_2SO_4$	66,73
5	NH_4CL	10,91
6	KH_2PO_4	4,43
7	K_2HPO_4	9,00
8	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	21
9	$MnSO_4 \cdot H_2O$	2,68
10	$NaHCO_3$	30
11	$CaC_2 \cdot 6H_2O$	19,74
12	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,14

I campioni in fase liquida sono stati raccolti dal serbatoio di alimentazione, dal reattore biologico e dal serbatoio del permeato secondo le cadenze riportate nella tabella 5.2.

Tabella 5.2 Piano di campionamento e analisi

INFLUENTE		REATTORE		PERMEATO	
PARAMETRO	FREQUENZA	PARAMETRO	FREQUENZA	PARAMETRO	FREQUENZA
COD_s	Settimanale	COD_s-DOC	2 giorni alla settimana	COD_s-DOC	2 giorni alla settimana
		SSV-SST	2 giorni alla settimana		
DOC	Settimanale	DOC	2 giorni alla settimana	DOC	2 giorni alla settimana
Azoto ammoniacale	2 giorni alla settimana	Azoto ammoniacale	2 giorni alla settimana	Azoto ammoniacale	2 giorni alla settimana
Ortofosfati, nitriti e nitrati	2 giorni alla settimana	Ortofosfati, nitriti e nitrati	2 giorni alla settimana	Ortofosfati, nitriti e nitrati	2 giorni alla settimana
		SMP - EPS (proteine e carboidrati)-TEP	2 giorni alla settimana		
pH, O₂, T Potenziale redox Conducibilità	Giornaliera	pH, O₂, T Potenziale redox Conducibilità	Giornaliera	pH Potenziale redox Conducibilità	Giornaliera

Sostanze organiche e nutrienti

Per analizzare la domanda chimica totale e solubile di ossigeno (tCOD, sCOD), il carbonio organico disciolto (DOC), l'azoto ammoniacale (NH₄-N), azoto nitrico (NO₃-N), azoto nitroso (NO₂-N) e ortofosfati (PO₄-P) sono stati utilizzati i metodi standard 5130, 4030, 4020 (APAT e CNR-IRSA, 2003).



Figura 5.45 Campioniper la determinazione dell'azoto ammoniacale $\text{NH}_4\text{-N}$

Biomasse e parametri operativi

La biomassa presente all'interno dei reattori è stata valutata analizzando i solidi sospesi totali (MLTSS) e i solidi sospesi volatili (MLVSS) nella miscela aerata in accordo con il metodo standard 2090 (APAT e CNR-IRSA, 2003).



Figura 5.46 Filtrazione a vuoto della miscela aerata, filtri dopo stufa

La concentrazione di ossigeno disciolto (DO), il pH, la temperatura, la conduttività e il potenziale redox (ORP), relativa agli impianti a scala di laboratorio, sono stati misurati ogni giorno utilizzando una sonda multiparametrica (Hanna Instruments, HI9829)(Figura 5.47).



Figura 5.47 Sonda ad immersione (Hanna HI9829 Multiparameter).

Per la misurazione dell'ossigeno disciolto (DO) presso l'impianto a scala pilota è stata utilizzata una sonda portatile (Hanna Instruments HI9147) (Figura 5.48).



Figura 5.48 Sonda Hanna Instruments HI9147

Il pH e la temperatura, sono stati monitorati tramite l'utilizzo di una sonda portatile multiparametrica (Figura 5.49) (Hanna Instruments HI99121).



Figura 5.49 Sonda multiparametrica Hanna Instruments HI99121

Fouling di membrana: pressione transmembrana (TMP)

La variazione della pressione di transmembrana (TMP) nel tempo degli impianti a scala di laboratorio è stata misurata in continuo tramite un trasduttore di pressione (PX409-0-15VI, Omega) collegato a un datalogger (34972A LXI Data Acquisition/Switch unit, Agilent) che ha registrato i dati (Figura 5.50) .

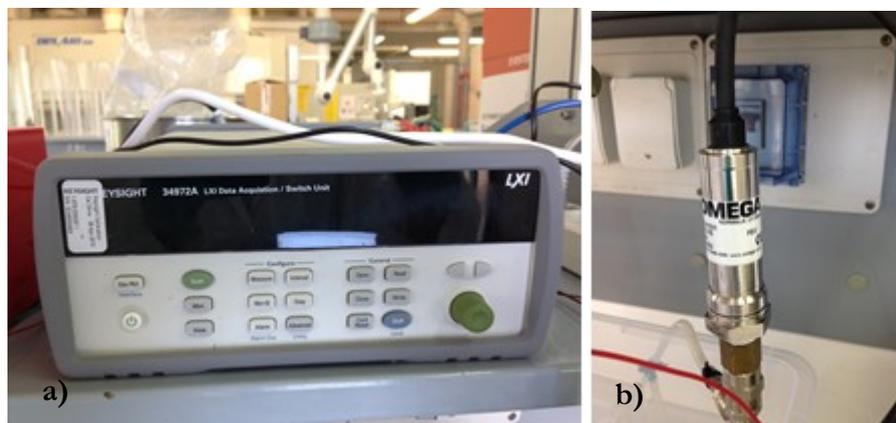


Figura 5.50 a) Data Logger b) Trasduttore di pressione.

La TMP presso l'impianto a scala pilota è stata monitorata tramite trasduttore di pressione collegato ad un manometro portatile (PCE Instruments modello PCE-932) dotato di memory card per l'archiviazione dei dati e successiva visualizzazione su PC (Figura 5.51).



Figura 5.51 Trasduttore di pressione con manometro da 2 bar

La formazione del fouling della membrana è stata valutata in termini di tasso di incrostazione valutato per ogni ciclo di una singola corsa come variazione della pressione di transmembrana (TMP) nel tempo, $\Delta\text{TMP}/dt$. Questo valore è stato normalizzato per il contenuto medio

del ciclo di MLVSS (gMLVSS/L) al fine di rendere confrontabili le varie analisi che hanno funzionato con concentrazioni di MLVSS diverse.

Fouling di membrana: sostanze polimeriche extracellulari (EPS) e prodotti microbici solubili (SMP)

EPS e SMP sono stati estratti dal fiocco di fango secondo il metodo del riscaldamento (Le-Clech et al., 2006; Morgan et al., 1990). In particolare, i campioni di fango sono stati centrifugati per 5 min a 5000 rpm (Centrifugette 4206, ALC). Il surnatante è stato filtrato da filtri in fibra di vetro con pori di 1,2 μm (Whatman, Maidstone, UK) per misurare il EPS o SMP. Il campione sedimentato ottenuto dalla centrifuga è stato risospeso con acqua deionizzata e successivamente posto in stufa a 80 °C per 10 min. Quindi, è stato centrifugato (Centrifugette 4206, ALC) per 10 min a 7000 rpm e il surnatante è stato raccolto per effettuare le misurazioni degli EPS mediante filtrazione attraverso filtri in fibra di vetro da 1,2 μm (Whatman, Maidstone, UK). SMP ed EPS sono stati caratterizzati dal loro contenuto relativo di proteine (SMP_p - EPS_p) e carboidrati (SMP_c - EPS_c), misurato con metodi fotometrici secondo Frølund et al. (1995) e DuBois et al. (1956), rispettivamente, utilizzando albumina sierica bovina (BSA) (Sigma, USA) e D-glucosio (Sigma, USA) come standard.

I carboidrati sono stati determinati aggiungendo 1 mL di EPS estratto o SMP in una provetta insieme a 1 mL di fenolo (5% w /w) seguito da 5 mL di acido solforico (95,5%). Dopo 20 minuti è stata letta l'assorbanza a 480 nm con spettrofotometro (Lambda 25, PerkinElmer), utilizzando il bianco come riferimento.

Per la misurazione delle proteine, sono stati preparati cinque reagenti: R1 143 mM NaOH e 270 mM Na₂CO₃; R2 57 mM CuSO₄; R3 124 mM Na₂-tartrato; R4 Miscela dei reagenti R1, R2 e R3 in proporzione 100: 1: 1 e R5: reagente di Folin diluito 1: 2 con acqua distillata.

0,5 mL dei campioni EPS o SMP estratti sono stati miscelati con 0,7 mL di R4 in una provetta e lasciati a temperatura ambiente per 10 minuti. Successivamente sono stati aggiunti 0,1 mL di R5 e dopo 45 minuti è stata letta l'assorbanza a 750 nm con lo spettrofotometro (Lambda 25, PerkinElmer), utilizzando il bianco come riferimento.

Le concentrazioni di EPS e SMP sono state quindi normalizzate per il contenuto di MLVSS.

Fouling di membrana: particelle esopolimeriche trasparenti (TEP)

Le concentrazioni di TEP sono state misurate spettrofotometricamente utilizzando blu alcian, un colorante cationico che si lega ai mucopolisaccaridi acidi in base al protocollo sviluppato da De la Torre et al. (2008) modificato e utilizzando gomma xantana per la calibrazione. In particolare, i campioni sono stati filtrati con filtro (Schleicher e Schuell / Whatman, nastro nero Ø 90 mm, Germania). I campioni filtrati sono stati quindi miscelati con 0,5 mL di soluzione di blu alcian allo 0,055% e 4,5 mL di soluzione tampone acetato 0,2 mol / L (pH 4) (De la Torre et al., 2008).

La provetta è stata quindi agitata per 1 minuto e centrifugato a 5000 rpm (Centrifugette 4206, ALC) per 30 minuti. Successivamente, le TEP ha reagito con la soluzione di blu di alcino producendo un complesso colorante-TEP a bassa solubilità, la concentrazione del blu di alcian in eccesso è stata determinata leggendo l'assorbanza a 602 nm (Lambda 25, PerkinElmer) (De la Torre et al. , 2008), utilizzando l'acqua distillata come riferimento. Le concentrazioni di TEP sono state quindi normalizzate per il contenuto di MLVSS.

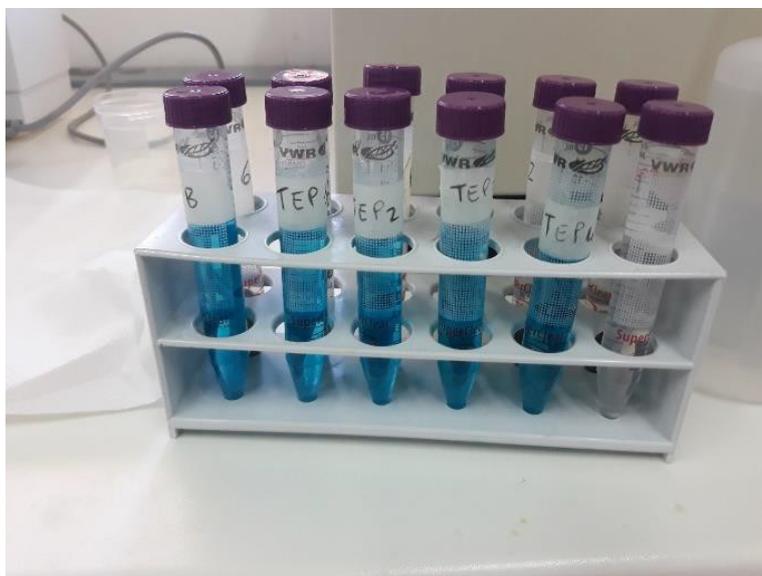


Figura 5.52 Analisi TEP con colorante alcian blu

Analisi microbiologica: Determinazione della popolazione costituente la membrana dinamica autoformante incapsulata

Nell'impianto ESFDMBR, descritto al paragrafo 5.2.1, sono state effettuate le analisi microbiologiche sulla membrana dinamica autoformante incapsulata, sulla miscela aerata e sull'effluente depurato secondo la procedura analitica di seguito descritta.

Per il recupero del microbiota per quanto riguarda i campioni di miscela aerata e dello strato di fango formante la membrana dinamica incapsulata, ESFDM, è stata condotta una diluizione seriale dei campioni. L'inoculazione è stata condotta sui terreni Plate Count Agar (PCA) e Yeast Extract Peptone Dextrose (YEPD) e la crescita microbica è stata eseguita a temperatura ambiente (25 °C). I campioni di effluenti sono stati filtrati con filtri a membrana da 0,45 µm. Anche l'inoculo su terreno PCA e la crescita microbica a 25 °C sono stati effettuati per i filtrati effluenti ottenuti. La selezione dei batteri che formano endospore è stata condotta riscaldando i campioni a 800 °C per 15 minuti e sono stati coltivati su terreno ricco (PCA e YEPD).

Il numero totale di batteri è stato determinato secondo lo Standard 9215C (Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater: 9215 heterotrophic plate count, 2017).

La purificazione, fino all'omogeneità delle colonie isolate, è stata condotta mediante passaggi ripetuti attraverso piastre di Petri e attraverso analisi morfologiche mediante colorazione di Gram e microscopia.

Per l'analisi tassonomica, l'estrazione e l'amplificazione del DNA da colonie purificate sono state condotte utilizzando un kit REDEExtract-N-Amp Plant PCR. COM1 e COM2 (primer rDNA 16S universali). ITS1 e ITS4 sono stati usati come primer fungini. Il sequenziamento dell'rDNA 16S è stato condotto per determinare la diversità delle specie nello strato della membrana dinamica, nell'effluente e nella miscela aerata. L'analisi dell'allineamento è stata condotta dal programma BLAST del National Center for Biotechnology Information (NCBI).

La diversità della comunità di microrganismi è stata espressa anche in termini di Indice di Shannon (H) e reciproco dell'Indice di Simpson (1 / D).

Contenuto di alghe nella miscela aerata: Determinazione della concentrazione di clorofilla-a

In merito all'impianto a scala di laboratorio descritto nel paragrafo 5.2.3 si aggiunge il metodo analitico per la determinazione del contenuto di alghe nel reattore, misurato come clorofilla-a. L'estrazione della clorofilla-a è stata condotta secondo quanto riportato da Sun et al., (2018). Le densità ottiche degli estratti alle lunghezze d'onda 750 nm, 664 nm, 647 nm e 630 nm sono state misurate utilizzando lo spettrofotometro UV / VIS (Perkin Elmer Lambda 25, Germania) con il 90% di acetone come campione bianco. La clorofilla-a è stata quindi calcolata utilizzando l'equazione seguente (APHA et al., 2017):

$$\text{Chlorophyll} - a \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} = \frac{[11.85 \cdot (OD_{664} - OD_{750}) - 1.54 \cdot (OD_{647} - OD_{750}) - 0.08 \cdot (OD_{630} - OD_{750})] \cdot V_1}{V_2}$$

dove:

- OD_{664} , OD_{750} , OD_{647} e OD_{630} = densità ottiche alle lunghezze d'onda 664 nm, 750 nm, 647 nm e 630 nm;
- V_1 = volume di estratto, in L
- V_2 = volume del campione, in L.

6 RISULTATI E DISCUSSIONE

Il presente capitolo mostra i risultati e le discussioni relative alle fasi sperimentali descritte nel precedente capitolo, in particolare:

- Nel paragrafo 6.1 vengono analizzati i risultati della Fase I riguardante la progettazione e la realizzazione di un dispositivo e un sistema di filtrazione per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue in sostituzione delle membrane tradizionali; in particolare, i risultati illustrano le fasi principali del processo che avvengono in una membrana dinamica autoformante incapsulata, sono inoltre riportate delle informazioni riguardo l'importanza dell'innovativo modulo a membrana dinamica autoformante incapsulata, progettata e brevettata durante l'attività sperimentale.
- Nel paragrafo 6.2 e nel paragrafo 6.3 sono analizzati i risultati della Fase II riguardante la progettazione e realizzazione di un impianto a scala di laboratorio operante presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'Università degli Studi di Salerno che utilizza come sistema di filtrazione il dispositivo realizzato durante la fase I in sostituzione delle membrane tradizionali. In particolare nel paragrafo 6.2 sono riportati i risultati ottenuti con l'impianto che ha operato senza processi elettrochimici (bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, ESFDMBR) e nel paragrafo 6.3 sono riportati i risultati ottenuti nell'impianto che ha funzionato con l'applicazione dei processi elettrochimici (elettro-bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, e-ESFDMBR); L'impianto e-ESFDMBR ha operato a diverse densità di corrente (0.3- 0.5- 0.9 mA/cm²) in accordo a precedenti studi condotti presso il laboratorio SEED (Borea et al., 2019). Entrambe le configurazioni ESFDMBR ed e-ESFDMBR hanno funzionato con i moduli a membrana dinamica autoformante incapsulata brevettati durante l'attività sperimentale per ridurre i costi e i principali svantaggi delle membrane tradizionali.

- Nel paragrafo 6.4 sono riportati i risultati ottenuti nella Fase III inerente la progettazione e la realizzazione di una nuova biotecnologia sostenibile per la depurazione avanzata delle acque reflue tramite combinazione di reattori MBR ed inoculo costituito da fanghi attivi ed alghe sia con che senza l'applicazione dei processi elettrochimici e con l'utilizzo di moduli a membrane tradizionali e membrane dinamiche autoformanti incapsulate. Lo studio ha riguardato la valutazione delle performance depurative raggiunte da questa promettente tecnologia e il confronto con i dati precedentemente ottenuti senza l'inoculazione con alghe. L'attività è stata svolta nell'ambito dello svolgimento del periodo di soggiorno all'estero (svolto in modalità smart working a causa della emergenza epidemiologica da Covid-19) presso il Laboratorio di Ingegneria Chimica e Ambientale (LEQUIA) dell'Università degli Studi di Girona e fisicamente dall'Italia presso il Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale (SEED) dell'università degli Studi di Salerno.
- Nel paragrafo 6.5 sono riportati i risultati sperimentali ottenuti nella Fase VI ed inerente la progettazione e la realizzazione di un impianto a scala pilota costituito da un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) operante presso l'impianto di depurazione di Battipaglia (Salerno) in gestione strumentale dell'azienda ASIS Salernitana Reti ed Impianti SpA. Il sistema progettato ha avuto l'obiettivo di verificare la fattibilità tecnica del dispositivo realizzato durante la fase I in sostituzione delle membrane tradizionali ed operante senza processi elettrochimici (ESFDMBR) e con l'applicazione di processi elettrochimici (e-ESFDMBR) a diverse densità di corrente ($0.5-0.9 \text{ mA/cm}^2$) in accordo agli studi precedentemente condotti a scala di laboratorio.

6.1 MODULO A MEMBRANA DINAMICA AUTOFORMANTE INCAPSULATA

6.1.1 Considerazioni sull'importanza del dispositivo realizzato

L'innovativo dispositivo realizzato durante le attività sperimentali ha confermato la possibilità, a seguito delle prove analitiche sia a scala di laboratorio che a scala pilota, di poter sostituire con successo le membrane tradizionali utilizzate nella depurazione delle acque reflue che a causa degli eccessivi costi, sia di acquisto sia di manutenzione, non riescono a trovare una vasta applicazione a scala reale. La biomembrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDM), così come è stata progettata e realizzata, riesce ad ovviare perfettamente anche agli svantaggi che caratterizzano le membrane dinamiche autoformanti finora studiate nell'ambito scientifico, vale a dire la poca affidabilità del processo dovute alle condizioni di instabilità a cui lo strato dinamico è sottoposto all'interno dei reattori biologici.

Nell'innovativo processo proposto nella presente invenzione avviene l'intrappolamento della biomassa che passa attraverso il primo strato di materiale filtrante, avente una porosità nota e molto elevata, e si deposita tra il primo e il secondo strato filtrante, che ha anch'esso una porosità nota andando a formare una membrana dinamica autoformante incapsulata di qualche millimetro che rimane intrappolata tra questi elementi, conferendo una grande stabilità a tutto il processo depurativo (Figura 6.1). Tale strato biologico che si forma tra i due strati di materiali filtranti di supporto agisce come membrana filtrante in grado di incrementare le capacità depurative e le efficienze di filtrazione che sono del tutto paragonabili a quelle delle membrane tradizionali.

A supporto della membrana dinamica autoformante si crea, all'esterno del materiale filtrante, la membrana dinamica autoformante tradizionale.

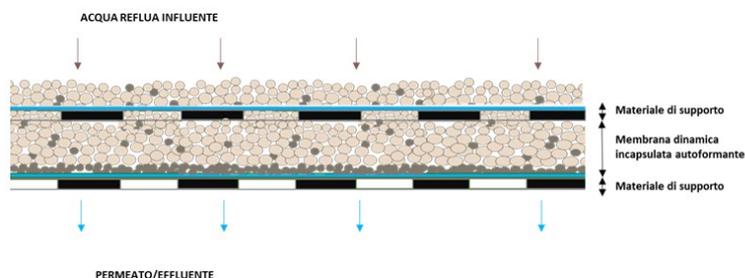


Figura 6.1 Rappresentazione schematica della membrana dinamica incapsulata

Aumentando, lo spessore della membrana dinamica si ottiene lo sviluppo di condizioni anossiche all'interno dello strato filtrante incapsulato che permettono la rimozione di determinati contaminanti quali i composti azotati.

La membrana dinamica così formata risulta, altresì, protetta dai due strati di materiale filtrante di supporto in cui è incapsulata, questo fa sì che lo strato filtrante dinamico una volta formato garantisce una certa stabilità anche al variare delle condizioni operative del processo.

La qualità dell'effluente risulta essere relativamente bassa nelle prime fasi di filtrazione, quando la membrana non è ancora formata (Figura 6.2), per cui la torbidità dell'effluente è elevata, ma il suo valore diminuisce nel tempo (Figura 6.3) fino alla completa formazione della membrana dinamica incapsulata a cui segue un effluente di qualità elevata e del tutto paragonabile alle membrane tradizionali a micro ed ultrafiltrazione (Figura 6.4).

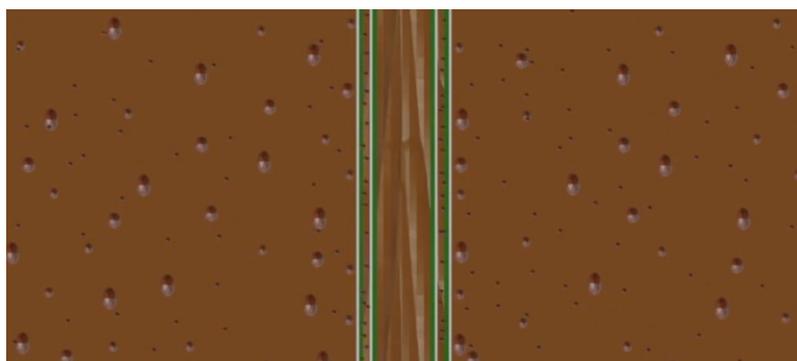


Figura 6.2 Simulazione virtuale delle fasi iniziali della filtrazione con membrana non ancora formata: elevata torbidità dell'effluente.

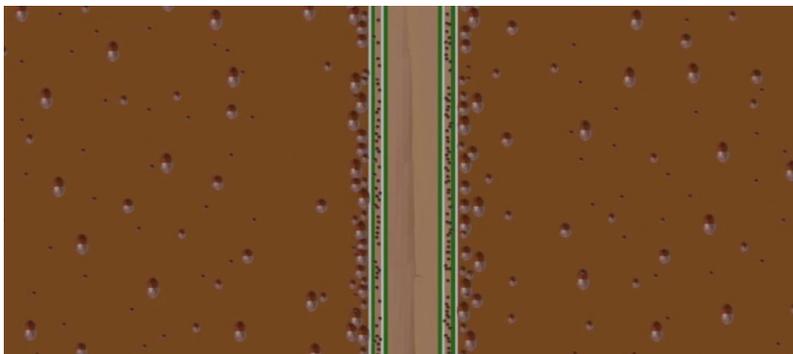


Figura 6.3 Simulazione virtuale della fase intermedia di filtrazione con notevole riduzione della torbidità dell'effluente.

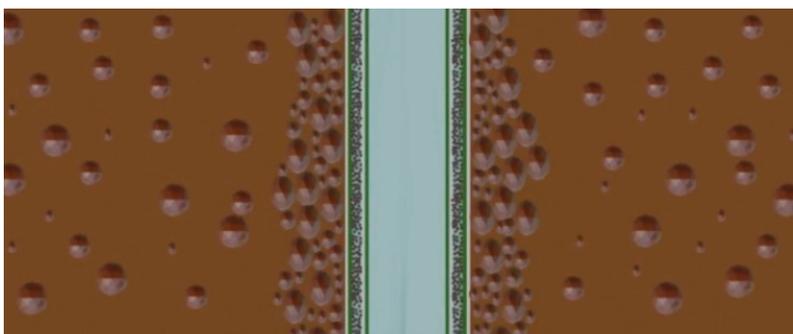


Figura 6.4 Simulazione virtuale della fase di filtrazione con membrana dinamica incapsulata completamente formata ed elevata qualità dell'effluente.



Figura 6.5 Simulazione virtuale della formazione della membrana dinamica incapsulata tra i due fogli di dacron (in verde), in entrambi i lati del supporto in plexiglass.

A seguito della fase di filtrazione si procede, con un ciclo fisso, alla fase di pulizia fisica della membrana. In tale fase è previsto un flusso di controlavaggio della membrana tramite acqua distillata, in direzione opposta al flusso di estrazione del permeato (Figura 6.6). Durante il processo di contralavaggio la membrana dinamica incapsulata rimane solida e non subisce nessuna interferenza mentre, le particelle intrappolate nel lato esterno della membrana vengono in parte eliminate mentre le altre che costituiscono il fouling irreversibile non riescono ad essere rimosse da tale fase di pulizia fisica (Figura 6.7).

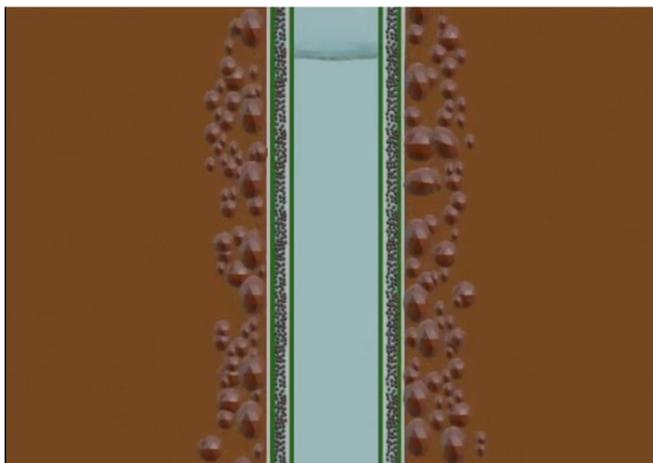


Figura 6.6 Simulazione virtuale dell'incrostazione della membrana all'inizio della fase di controlavaggio.

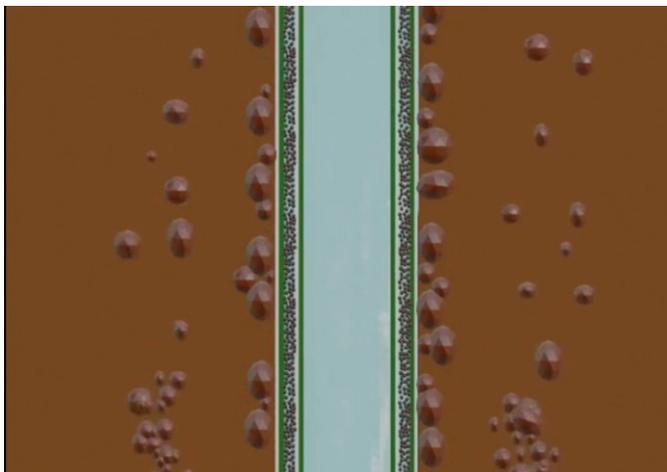


Figura 6.7 Simulazione virtuale della rimozione del fouling reversibile tramite la fase di controlavaggio della membrana.

In conclusione risulta del tutto comprensibile come l'utilizzo del dispositivo realizzato riesca a contribuire in modo significativo allo sviluppo di una tecnologia sostenibile che riesca a garantire standard elevati di qualità tali da non essere un pericolo nè per l'uomo nè per l'ambiente e, allo stesso tempo, sia tale da permettere un riutilizzo delle acque reflue trattate per scopi agricoli e/o industriali, riducendo drasticamente i costi dei processi di depurazione avanzata delle acque reflue.

6.2 BIOREATTORE A MEMBRANA DINAMICA AUTOFORMANTE INCAPSULATA

In questo paragrafo vengono valutate le prestazioni di un'innovativo bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) in termini di rimozione dei contaminanti, concentrazioni dei principali precursori del fouling (EPS, SMP e TEP), torbidità dell'effluente e andamento della pressione di trasmembrana nel tempo. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli di un bioreattore a membrana convenzionale, riportati in uno studio di Borea et al., (2019), al fine di dimostrare come le membrane dinamiche incapsulate riescano a

garantire elevate efficienza di depurazione, del tutto paragonabili alle membrane tradizionali, con costi estremamente contenuti.

6.2.1 Efficienze di rimozione dei contaminanti

Per quanto riguarda la rimozione della sostanza organica, le rimozioni di COD e DOC nell'ESFDMBR sono totalmente comparabili con quelle ottenute nel precedente studio su un impinato MBR convenzionale a scala di laboratorio (Borea et al., 2019) (Figura 6.8).

Il sistema ESFDMBR ha rimosso il $95,55 \pm 1,44\%$ di COD e il $95,27 \pm 1,40\%$ di DOC rispetto al $97,7 \pm 1,11\%$ di COD e il $97,18 \pm 0,93\%$ di DOC rimossi nel sistema MBR (Borea et al., 2019). L'elevate efficienze di rimozione sono da associare al fatto che le acque reflue influenti di origine civile utilizzate in questo studio sono state preparate in laboratorio dissolvendo sostanze organiche, come glucosio e saccarosio. Queste sostanze sono facilmente biodegradabili, il che spiega l'elevata rimozione di COD e DOC in entrambi i sistemi (Borea et al., 2018).

Significative rimozioni di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ sono state osservate nel sistema ESFDMBR rispetto al sistema MBR convenzionale (Figura 6.9). Le efficienze di rimozione di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ erano pari al $55,50 \pm 12,30\%$ e $47,48 \pm 15,51\%$, rispettivamente, rispetto al $38,05 \pm 11,49\%$ e $27,97 \pm 10,67\%$, rispettivamente, riscontrate nel sistema MBR convenzionale da Borea et al., (2019).

Questo importantissimo risultato è da attribuire al ruolo svolto dalla membrana dinamica autoformante incapsulata che sviluppa condizioni anossiche all'interno dello strato di fango formato tra i due strati di dacron consentendo una rimozione significativa dei nutrienti. È noto infatti come l'alternanza di processi aerobici/anossici favorisca una buona rimozione di composti azotati e fosfati (Hu et al., 2016a; Mohan and Nagalakshmi, 2020; Ren et al., 2010). Per ottenere efficienze elevate, molti studi prevedono infatti due o più ambienti che alternano condizioni anossiche ed aerobiche (Saleem et al., 2019; Zhao et al., 2018).

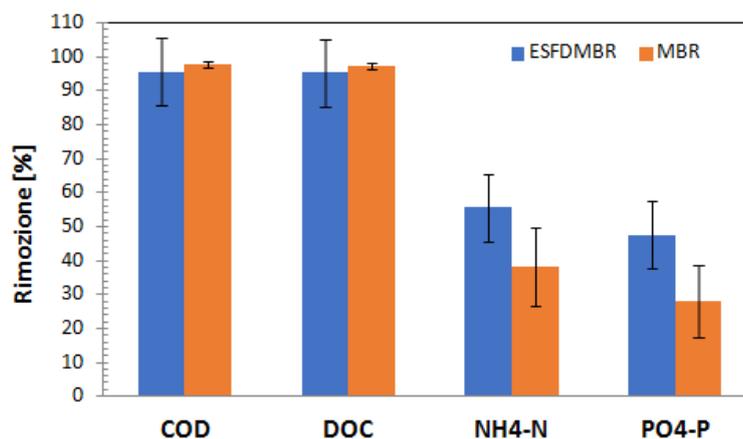


Figura 6.8 Confronto tra le prestazioni dell'ESFDM ottenuti in questo studio e un MBR convenzionale (Borea et al., 2019)

Il processo anossico svolto all'interno della membrana ESFDM è facilmente visibile in Figura 6.9 dove sono riportate le concentrazioni di NO_3 sia nel reattore biologico che nel permeato del sistema ESFDMBR e MBR (Borea et al., 2019).

Nello studio di Borea et al., (2019) la concentrazione di NO_3 non differisce molto tra il reattore biologico, in cui la concentrazione era $12,74 \pm 6,94$ mg /l, e il permeato, dove la concentrazione di NO_3 era trovato pari a $13,55 \pm 5,63$ mg/l, in quanto, come noto, la membrana tradizionale funziona solo come sistema di filtrazione (Poojamnong et al., 2020).

Nell'ESFDM utilizzato, si nota che la membrana svolge anche un ruolo di trattamento biologico oltre a quello di semplice filtrazione. Infatti, la concentrazione di NO_3 nel reattore è di $19,29 \pm 4,84$ mg/l mentre, a seguito della fase anossica che avviene all'interno dell'ESFDM, l'effluente ha una concentrazione di soli $7,10 \pm 0,90$ mg/l.

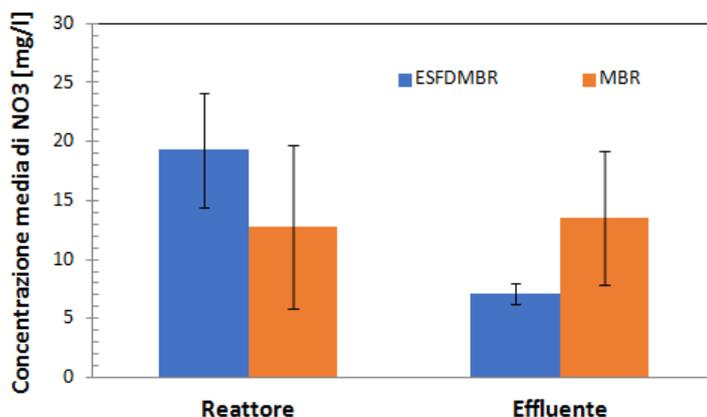


Figura 6.9 Confronto delle concentrazioni di NO_3^- all'interno del reattore e nell'effluente nel sistema ESFDMBR con quello MBR (Borea et al., 2019)

6.2.2 Formazione della membrana dinamica incapsulata

La Figura 6.10 mostra una significativa riduzione nel tempo della torbidità dell'effluente che corrisponde alla formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata. La formazione è avvenuta completamente in 6 giorni quando la torbidità è passata da un valore iniziale di 17.25 NTU ad un valore inferiore a 5 NTU, che è rappresentativo della formazione completa della membrana dinamica autoformante in accordo con Xiong et al., (2016), e ha mantenuto un valore medio di $3,27 \pm 0,73$ NTU per tutto il periodo sperimentale, che è durato circa 60 giorni.

Lo studio effettuato permette di lavorare, grazie alla formazione di un ESFDM, a una maggiore concentrazione di MLSS e DO che consentono una maggiore degradazione e garantiscono le condizioni aerobiche del sistema.

Grazie a concentrazioni di MLSS in vasca (media di 4260 ± 1180 mg / l) è stato possibile avere una rapida formazione dell'ESFDM che, stabilizzato, permette di raggiungere un basso valore di torbidità. Concentrazioni di DO di $6,5 \pm 1,2$ mg / l sono state trovate più alte che in altri studi SFDM e per questo motivo non consentono al sistema di raggiungere valori di torbidità inferiori a 2 NTU ottenuti in altri studi (Cai et al., 2018; Huang et al., 2019; Vergine et al., 2018).

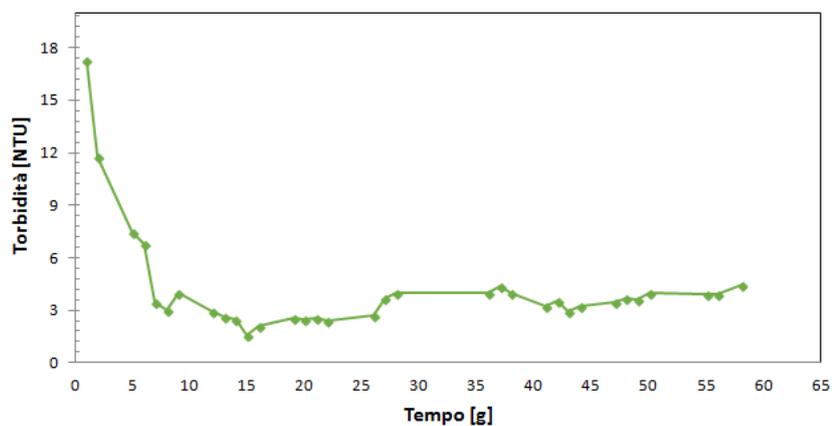


Figura 6.10 Andamento della torbidità dell'effluente nel tempo

Le foto SEM della superficie della membrana in diverse fasi del processo sono state mostrate in figura 6.11.

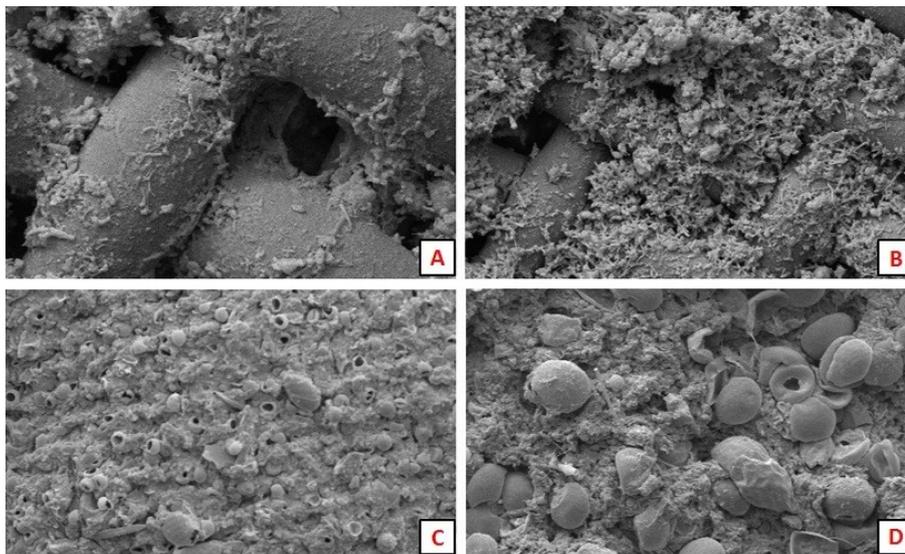


Figura 6.11 Foto SEM della superficie della membrana: (a) inizio della formazione della membrana su un dacron da 30 micron; (b) occlusione dei pori e formazione della membrana interna; (c) strato di membrana dinamica incapsulata tra due maglie di dacron alla fine della corsa; (d) superficie esterna della membrana dinamica a contatto con la biomassa nel reattore alla fine della corsa

Come si può vedere dalla Figura 6.11 (a), la superficie della rete in dacron utilizzata era liscia e la sua porosità iniziale era pari a 30 micron. Con l'intercettazione di alcune particelle di fango all'inizio del processo di filtrazione iniziale, la porosità della membrana è iniziata a diminuire (b) e lo strato di membrana dinamica è diventato spesso e compatto ed è stato incapsulato tra le due maglie di dacron (c). Una volta formato il film interno, si è sviluppata all'esterno della membrana una membrana dinamica autoformante (d), come avviene negli SFDM tradizionali e, come riportato nello studio di Chu et al., (2014), la formazione completa del ESFDM ha reso possibile ottenere un effluente con un torbidità inferiore a 5 NTU che è rimasta stabile per tutta la durata del processo, con una conseguente elevata efficienza di rimozione dei contaminanti analizzati.

L'ESFDM non era costituito solo da particelle di fango, ma anche dall'intercettazione di SMP ed EPS nella membrana dinamica durante la filtrazione (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

A differenza di altri studi che hanno utilizzato SFDM classici (Ersahin et al., 2016, 2014), l'ESFDM ha consentito sia la rapida formazione della membrana che la sua stabilità nel tempo. Questo tipo di membrana, infatti, non è influenzata dalla biomassa presente nel reattore che viene tenuta in agitazione continua tramite sistema di aerazione per mantenere le condizioni aerobiche del sistema.

La Figura 6.12 mostra la membrana dinamica incapsulata tra le due maglie di dacron alla fine delle analisi di laboratorio.



Figura 6.12 Membrana dinamica incapsulata tra due strati di dacron alla fine del run sperimentale

L'analisi granulometrica (Tabella 6.1) è stata effettuata sia per le particelle di fango che hanno formato l'ESFDM sia sulla SFDM esterna al fine di identificare la dimensione delle particelle che hanno formato le due differenti membrane dinamiche formatesi sul supporto in dacron.

Tabella 6.1 Analisi granulometrica del ESFDM e della SFDM esterna

Particle size	ESFDM	SFDM esterna
Dv 10 (μm)	6.37	17.1
Dv 50 (μm)	26.5	46.8
Dv 90 (μm)	57.6	103

Come si può vedere dalla tabella 6.1, le dimensioni delle particelle del fango che compongono le membrane sono inferiori nel film interno

dell'ESFDM rispetto a quelle nella membrana esterna, che è a contatto con il liquido del reattore. La parte esterna, infatti, subisce l'effetto filtrante della membrana interna incapsulata che ha una porosità minore rispetto al dacron su cui si forma il pannello esterno.

6.2.3 Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità

L'analisi dei valori di TMP e di torbidità dell'effluente nel tempo è stata presa come indicatore della formazione del fouling. Quando il sistema è stato avviato, la membrana era completamente pulita, quindi la TMP era vicino allo zero. Un alto valore di torbidità dell'effluente è correlato a questo fenomeno poiché l'ESFDM non si era ancora formato e i pori del materiale di supporto erano di 30 micron. È seguita una fase stabile e stazionaria in cui la torbidità è scesa a un valore medio di $3,27 \pm 0,73$ NTU poiché si forma l'ESFDM e la TMP rimane costante per un lungo periodo. Durante tutta la durata della prova (circa 1200 h) non è stato necessario effettuare alcuna pulizia in quanto la TMP ha assunto valori non superiori a 2 kPa.

Figura 6.13 illustra i valori di TMP correlati alla torbidità dell'effluente nel sistema ESFDMBR.

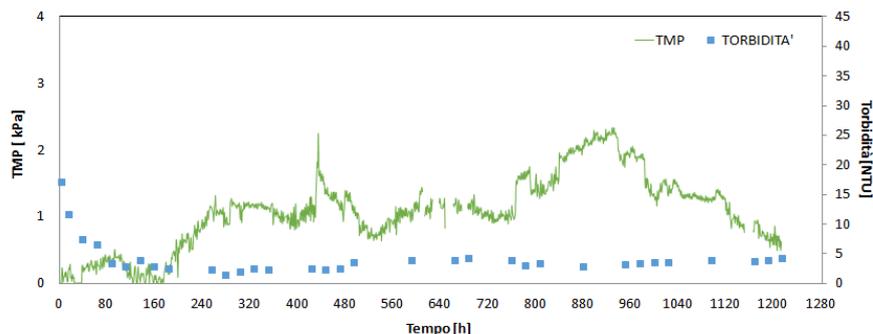


Figura 6.13 Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità dell'effluente nel tempo nel sistema ESFDM

Rispetto alle membrane in PVDF utilizzate nello studio di Borea et al., (2019), l'ESFDMBR è stato in grado di adattarsi nel miglior modo possibile alle condizioni operative e di sfruttare il fouling per aumentare le prestazioni del sistema.

Va ricordato che le membrane tradizionali sono generalmente di natura idrofobica e quindi suscettibili di fouling come il fouling di materiale proteico attraverso interazioni di biopolimeri proteici idrofobici con la superficie della membrana idrofoba (Aslam et al., 2017).

L'elevata dimensione dei pori della rete in dacron utilizzata nelle fasi sperimentali, rispetto alle membrane convenzionali, ha consentito lunghi tempi di operatività con un minimo aumento della TMP. Inoltre, l'ESFDM formato risulta essere costituito da biomassa attiva che fornisce un'ulteriore biodegradazione dei contaminanti, prevenendo così l'accumulo sulla superficie dell'ESFDM (Mohan and Nagalakshmi, 2020). Ciò è coerente con altri studi precedenti (Cai et al., 2018) dove è stato notato che il materiale con dimensioni dei pori grossolani integrato con le SFDM può rappresentare una promettente alternativa altamente economica e sostenibile alle membrane convenzionali.

6.2.4 Andamento dei solidi e dei parametri fisici

L'andamento dei solidi sospesi totali (MLTSS) e dei solidi sospesi volatili (MLVSS) sono mostrati nella Figura 6.14.

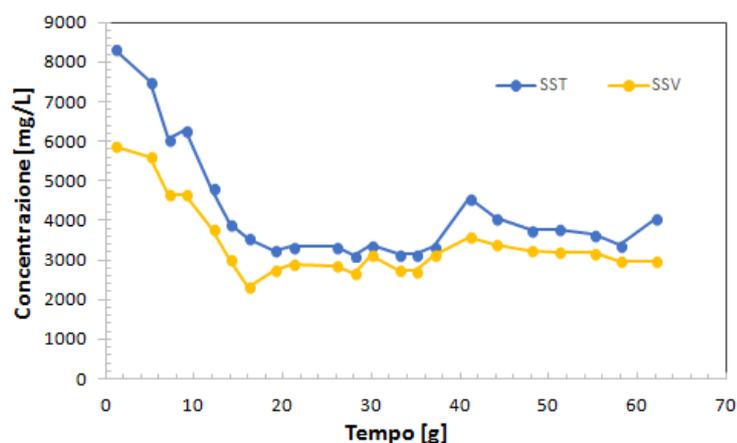


Figura 6.14 Andamento degli MLTSS e degli MLVSS misurati nel reattore ESFDMBR nel tempo

Il valore degli MLTSS all'avvio dell'impianto sperimentale era pari a 8321 mg/l mentre il valore degli MLVSS era pari a 5858 mg/l. Grazie alle

elevate concentrazioni di MLTSS in vasca è stato possibile avere una rapida formazione della membrana dinamica incapsulata che, dopo essersi stabilmente compattata, ha permesso di mantenere dei valori di torbidità dell'effluente sotto i 5 NTU, come precedentemente descritto. La concentrazione dei solidi ha subito un repentino decremento nei primi 16 giorni di funzionamento del sistema per poi raggiungere una soddisfacente stabilità del sistema con valore medio degli MLTSS e degli MLVSS rispettivamente pari a 3550 ± 418 mg/l e 3024 ± 267 mg/l nei giorni successivi fino allo smontaggio del sistema. Il valore medio totale dei solidi in vasca degli MLTSS in vasca è risultato pari a 4260 ± 1180 mg/l, mentre degli MLVSS è risultato pari a 3419 ± 940 mg/l.

Il monitoraggio, tramite analisi giornaliera, dei parametri fisico-chimico ha permesso di monitorare costantemente detti valori per verificare che il sistema non subisse cambi repentini delle condizioni operative. Nella tabella 6.2 sono riassunte le concentrazioni medie rilevate per il refluo influente, il reattore ESFDMBR e l'effluente trattato.

Tabella 6.2 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico ESFDMBR e nell'effluente depurato

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.00	20.50	6.90	79.40	128.50	302.10
	±	±	±	±	±	±
	0.47	1.12	1.12	12.45	23.23	44.97
ESFDMBR	6.40	19.7	6.60	74.4	117.1	298.0
	±	±	±	±	±	±
	0.52	1.40	0.75	7.65	38.02	28.26
Effluente	6.60	22.4	5.20	61.9	117.3	221.8
	±	±	±	±	±	±
	0.36	1.31	0.97	10.83	27.88	40.70

6.2.5 Andamento dei precursori del fouling

Tutte le concentrazioni dei principali precursori del fouling analizzate in questo studio mostrano valori significativamente inferiori rispetto a quelli riportati nello studio di Borea et al., (2019).

La Tabella 6.3 confronta i valori dei precursori del fouling e i valori del fouling rate nel sistema ESFDMBR con quelli dell'MBR dello studio di (Borea et al., 2019).

Tabella 6.3 Concentrazioni medie dei precursori del fouling e del fouling rate nell'ESFDMBR rispetto all'MBR convenzionale (Borea et al., 2019)

	SMP _p	SMP _c	EPS _p	EPS _c	Fouling rate Δ TMP/dt
	[mg/g VSS]	[mg/g VSS]	[mg/g VSS]	[mg/g VSS]	[kPa/day]
MBR (Borea et al., 2019)	16.81 ± 4.83	19.34 ± 3.79	36.21 ± 10.08	12.99 ± 4.76	8.08
ESFDMBR	6.23 ± 1.13	4.40 ± 1.32	16.01 ± 2.55	4.54 ± 1.12	0.03

La causa principale della differenza di valori è dovuta alle diverse membrane che sono state utilizzate. Mentre nello studio di Borea et al., (2019) sono state utilizzate membrane tradizionali, in questo studio sono state utilizzate ESFDM che si auto-formano dai composti presenti nel fango del reattore biologico. Infatti, è noto che l'EPS e l'SMP sono i principali responsabili della formazione delle SFDM (Ahmar Siddiqui et al., 2019; F. Sun et al., 2018). Per questo motivo, mentre nel reattore MBR convenzionale utilizzato da Borea et al., (2019) le concentrazioni dei precursori erano più alte nella miscela aerata, nell'esperimento condotto aderivano alla biomassa presente sulle superfici della membrana dinamica e, quindi, le concentrazioni dei precursori del fouling misurate nel reattore sono risultate notevolmente inferiori

rispetto allo studio di Borea et al., (2019), come confermato dai dati riportati nella Tabella 6.3.

Il contenuto di EPS è la somma di proteine e carboidrati, dove le proteine sono idrofobe e i carboidrati sono di natura idrofila. Poiché le proteine sono il costituente principale dell'EPS, l'idrofobicità del fango aumenta con il contenuto di EPS. I fanghi con maggiore idrofobicità vengono quindi depositati più rapidamente sulla superficie della membrana per formare uno strato di membrana dinamica autoformante (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

L'SMP agisce come collante per legare i fiocchi, aumentare la viscosità del fango e può facilmente penetrare nei pori della membrana e causare l'ostruzione degli stessi pori (Torhemen et al., 2016).

6.2.6 Analisi microbiologica

Per quanto concerne la conta microbica coltivabile, il conteggio totale nell'ESFDM era di 1-log_{10} superiore a quello nella miscela aerata (Tabella 6.4). La concentrazione della popolazione batterica nell'ESFDM indica che la matrice nell'ESFDM ha sostenuto la crescita di microrganismi. Lo strato ESFDM è una matrice composta da particelle di fango, cellule microbiche, SMP ed EPS (Ersahin et al., 2012). A causa delle loro proprietà di assorbimento, le matrici EPS agiscono come trappole nutritive, che supportano la crescita batterica (Rusanowska et al., 2019). L'adesione delle cellule batteriche ai polisaccaridi nella membrana dinamica fornisce protezione dagli stress ambientali. È stato anche dimostrato che alcuni EPS possono agire come fonte di carbonio per alcuni microrganismi, in caso di bassa concentrazione di substrato (Sheng et al., 2010). Il numero più alto di batteri che formano endospore nell'ESFDM di circa $0,8\text{ log}_{10}$ rispetto al liquore misto mostra anche la tendenza di questo tipo di batteri a colonizzare l'ESFDM, che supporta la loro crescita. I batteri che formano endospore erano stati precedentemente segnalati da Park et al., (2007) per dominare un contattore biologico rotante (RBC), dove le condizioni anossiche nel biofilm sono state suggerite per supportare la crescita di questo tipo di batteri. Nel presente studio, lo strato ESFDM ha condizioni anossiche, che potenzialmente hanno promosso la crescita di batteri che formano endospore.

Tabella 6.4 Confronto della conta cellulare totale e della conta dei batteri che formano endospore nella miscela aerata e nel biofilm dell'ESFDMBR.

	Miscela aerata	ESFDM
Conta batterica coltivabile totale [CFU / g] *	3.44 X 10 ⁹	2.41 X 10 ¹⁰
Conta dei batteri che formano endospore [CFU / g] *	1.86 X 10 ⁷	1.11 X 10 ⁸

*: Unità formanti colonie / peso secco

L'analisi del sequenziamento del DNA ha rivelato che i phyla batterici presenti nel reattore sono, in ordine di abbondanza Proteobacteria, Firmicutes e Bacteroidetes (Tabella 6.5). Il phylum dominante è il Proteobacteria che è il 69,84% di tutte le colonie del campione dall'ESFDMBR. In studi precedenti, si è anche scoperto che i proteobatteri sono il phylum dominante negli MBR aerobici per il trattamento delle acque reflue (Duan et al., 2010; Weerasekara et al., 2019). Nel reattore è stata rilevata anche la presenza del phylum fungino Ascomycota. L' Ascomycota è stato trovato anche come un phylum fungino dominante in MBR precedentemente studiati per il trattamento delle acque reflue (Maza-Márquez et al., 2016).

Tabella 6.5 Distribuzione dei campioni di colonie nell'ESFDMBR a livello di phylum

Distribuzione del phylum	Abbondanza relativa (%)
Proteobacteria	68,89
Firmicutes	17,46
Bacteroidetes	7,94
Ascomycota (Fungi)	4,76

Le differenze nella struttura della comunità microbiologica, come classe e distribuzione della specie nello strato della ESFDM, nella miscela aerata e nell'effluente sono nelle Figure 6.15(a) e (b). Si noti che i γ -proteobatteri sono la classe più dominante trovata nel liquore misto e nell'ESFDM. Lo studio di Jinhua et al., (2006) ha rivelato che i proteobatteri γ aderivano più preferenzialmente sulla superficie della membrana rispetto ad altri microrganismi. Lee et al., (2014) hanno ottenuto risultati simili, i γ -proteobatteri e i β -proteobatteri erano infatti i microrganismi dominanti che aderiscono e crescono sulla superficie delle membrane. Nel presente lavoro il 56,52% delle colonie campione dello strato di ESFDM sono classificate come γ -proteobatteri. Ciò suggerisce che i γ -proteobatteri aderiscono selettivamente alla ESFDM e che la loro crescita sia supportata da questa matrice. I γ -proteobatteri sono batteri che producono EPS (Rusanowska et al., 2019), che formano la struttura dell'ESFDM. Con riferimento alla distribuzione della specie, sono stati isolati più ceppi di *Enterobacter*. Questa specie (della classe dei γ -proteobatteri) che producono lattoni N-acil omoserina (AHL) (Lade et al., 2014), che sono molecole di segnale di rilevamento del quorum che sono importanti nella formazione del biofilm. La presenza di *Enterobacter* (29,17% e 17,39% nella miscela aerata e nella ESFDM, rispettivamente) implica un ruolo rilevante nella formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata. Inoltre, è stata osservata una riduzione della frazione di *Enterobacter* nell'ESFDM rispetto alla sua frazione nella miscela aerata. Elevate concentrazioni di AHL sono state correlate con alte concentrazioni di sostanze che producono lo sporramento delle membrane (Borea et al., 2018). Questa frazione inferiore di batteri produttori di AHL nell'ESFDM e il tasso di

sporciamento della membrana inferiore dell'ESFDMBR suggeriscono che la regolazione del quorum sensing è uno dei meccanismi di riduzione del fouling della membrana. Un'altra importante differenza nella struttura delle comunità microbiche coltivabili nell'ESFDMBR è l'aumento della frazione del genere *Bacillus* (phylum Firmicutes) dal 20,83% nella miscela aerata al 26,09% nell'ESFDM. È stato dimostrato che i ceppi di *Bacillus pumilus* mostrano una minore produzione di EPS e successivamente una minore formazione del fouling della membrana (Zhang et al., 2014). *Bacillus subtilis* e *Bacillus cereus* sono batteri che producono AHL-lattasi, un enzima che degrada gli AHL (Fitriyah et al., 2015). La frazione inferiore del genere *Enterobacter* e la frazione superiore del genere *Bacillus* suggeriscono che la struttura della comunità microbiologica nell'ESFDM abbia influenzato la mitigazione del fouling della membrana.

I batteri eterotrofi presenti nella miscela aerata e nell'ESFDM hanno utilizzato la materia organica nelle acque reflue come fonte di elettroni e come fonte di carbonio. Lo strato di membrana dinamica autoformante incapsulata ha promosso la crescita dei batteri eterotrofi ed ha fornito un'ulteriore rimozione del COD. L'abbondanza dei γ -proteobatteri *Klebsiella pneumoniae* e *Klebsiella variicola* (Figura 6.15 (b)) sia nella miscela aerata che nell'ESFDM può aver contribuito alla rimozione dell'azoto dalle acque reflue nell'ESFDMBR. I ceppi di *Klebsiella pneumoniae* erano stati precedentemente identificati da (Padhi et al., 2013) e (Feng et al., 2018) per essere sia nitrificanti eterotrofi che denitrificanti aerobici, e quindi sono in grado di assorbire ammoniaca, nitrato e nitrito come fonti di azoto. I ceppi di *Klebsiella variicola* isolati dal fango sono stati mostrati anche da Feng et al., (2018) per avere capacità sia di nitrificazione che di denitrificazione. L'abbondanza del genere *Klebsiella* ha contribuito alla rimozione di $\text{NO}_3\text{-N}$ e $\text{NH}_4^+\text{-N}$ dalle acque reflue nel ESFDMBR. Altri batteri nell'ESFDMBR che potrebbero aver contribuito alla rimozione dei nutrienti dalle acque reflue includono l'*Enterobacter cloacae*, un organismo che accumula fosforo (PAO) (Wan et al., 2017). Un ceppo di *Enterobacter cloacae* è stato recentemente identificato da Wan et al., (2017) in quanto capace di assorbimento, nitrificazione e denitrificazione del fosforo. L'*enterobacter cloacae* ha anche dimostrato di essere in grado di svolgere nitrificazione e denitrificazione aerobica simultanea, riducendo i livelli di azoto totale

dalle acque reflue domestiche (Padhi et al., 2013). La presenza di questi batteri denitrificanti aerobici (*Klebsiella pneumoniae*, *Klebsiella variicola* ed *Enterobacter cloacae*) rivela che oltre alla denitrificazione nelle condizioni anossiche nell'ESFDM, la denitrificazione in presenza di O_2 è anche una delle possibili vie di rimozione dei nitrati.

Le specie batteriche rilevate nell'ESFDM e nella miscela aerata sono simili ad eccezione dei funghi rilevati nell'ESFDM. La somiglianza nella classe / specie presente nell'ESFDM e nella miscela aerata ha mostrato che la comunità microbiologica nell'ESFDM maturo è significativamente determinata dalle specie presenti nella miscela aerata; questo conferma quanto riportato nei risultati dello studio di (Ziegler et al., 2016). In quest'ultimo studio, i risultati hanno rivelato che sebbene lo strato di biofilm avesse alcune specie caratteristiche durante il periodo di formazione iniziale del biofilm, la sua comunità microbiologica è diventata simile a quella del liquido misto nel tempo. Nel caso dello studio condotto con la membrana dinamica autoformante incapsulata, i campioni per l'analisi microbiologica sono stati ottenuti dopo 60 giorni di funzionamento del sistema, dove il biofilm della ESFDM era già maturato. Tuttavia, come discusso, la struttura microbica nell'ESFDM è diversa da quella del liquido misto a causa delle diverse condizioni biologiche e idrodinamiche prevalenti in ciascuna parte del reattore. L'individuazione dei funghi *Galactomyces pseudocandidus* (classe *Saccharomycetes*) nell'ESFDM rivela che la sua crescita è favorita maggiormente in questa matrice che nella miscela aerata. Ciò concorda con lo studio di Luo et al., (2017) in cui i funghi erano in proporzioni maggiori nei biofilm che crescevano sulla superficie di un MBR rispetto alla miscela aerata. Solo pochi studi hanno studiato il ruolo delle comunità fungine nell'MBR. Tuttavia, è stato suggerito che i funghi potrebbero potenzialmente contribuire al fouling della membrana a causa della loro persistenza contro i fattori di stress ambientali e i tratti fisiologici che consentono loro di attaccarsi e colonizzare le membrane (de Vries et al., 2020). Tuttavia, nel presente studio, è stato osservato un basso tasso di incrostazioni, il che può indicare che i funghi non sono i contributori dominanti del fouling della membrana nell'ESFDMBR.

Si noti inoltre che alcune specie batteriche sono state rilevate nell'effluente (Figura 6.15 (b)). I batteri del genere *Bacillus* e i funghi sono stati trattenuti nel reattore, il che implica il loro forte attaccamento

allo strato di ESFDM. Acinetobacter e Stenotrophomonas sono stati rilevati, infine solo nell'effluente.

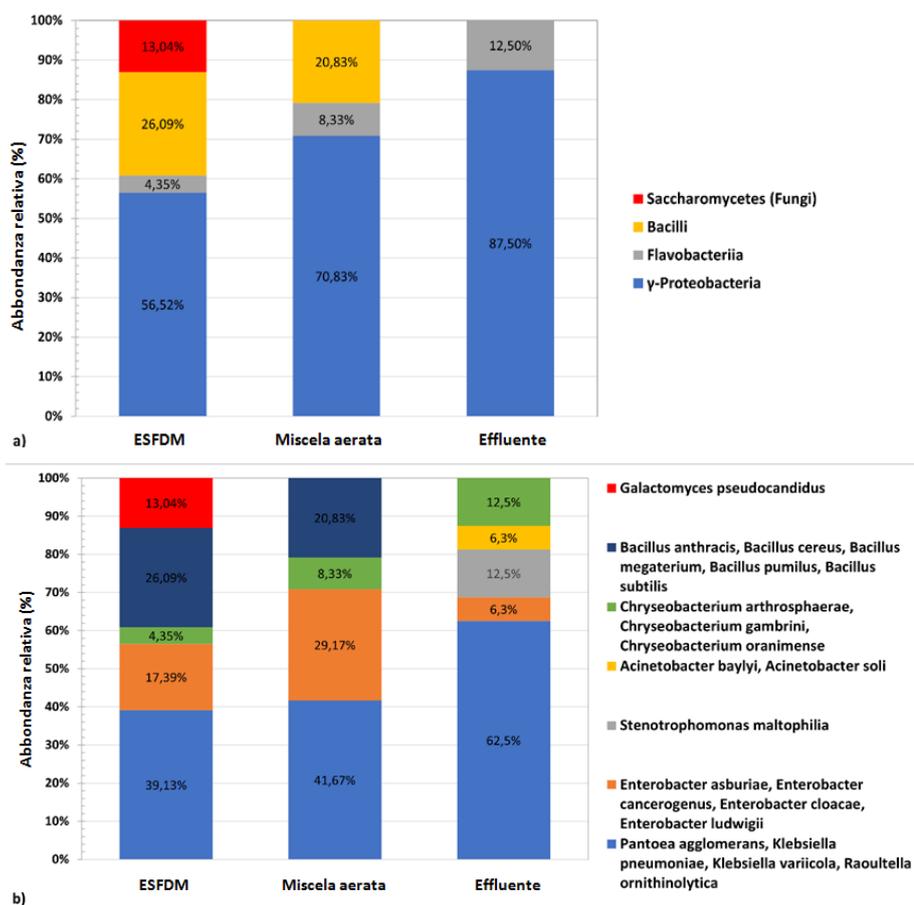


Figura 6.15 Abbondanza relativa per classe (a) e specie (b) nei campioni di ESFDM, miscela aerata ed effluente

Gli indici Shannon (H) e 1/ Simpson (1 / D) (Tabella 6.6) rivelano che la comunità microbiologica nello strato di ESFDM ha una diversità maggiore di quella della miscela aerata. Ciò implica che l'ESFDM ha supportato la crescita di più tipi di specie batteriche rispetto alla miscela aerata. Come discusso, le matrici EPS forniscono protezione ai microrganismi dai fattori di stress ambientali. La struttura dell'ESFDM consente anche la protezione dei microrganismi in esso contenuti poiché

non erano direttamente esposti a sollecitazioni di taglio dall'aerazione presente nel reattore biologico.

Tabella 6.6 Indici di diversità degli isolati coltivabili totali

	Shannon (H)	Simpson (D)	Diversity Index (1/D)
Miscela aerata	1.26	0.31	3.24
ESFDM	1.42	0.27	3.7
Effluente	1.16	0.43	2.33

6.3 ELETTROBIOREATTORE A MEMBRANA DINAMICA INCAPSULATA

In questo paragrafo è stata studiata l'influenza del campo elettrico applicato a un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, al fine di verificarne le prestazioni complessive del trattamento, in termini di rimozione dei contaminanti, formazione del fouling della membrana, in termini di velocità di formazione e concentrazione dei precursori del fouling di membrana. Sono state applicate diverse densità di corrente (0.3 – 0.5 – 0.9 mA/cm²) al fine di verificare come il campo elettrico influisca sui parametri sopra citati. I risultati osservati, confrontati con quelli di un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata, sono riportati di seguito.

6.3.1 Rimozione della sostanza organica e dei nutrienti

Con l'applicazione di un campo di corrente continua a un bioreattore a membrana, si verificano diversi meccanismi elettrochimici come l'elettrocoagulazione, l'elettroosmosi e l'elettroforesi, che vanno ad influenzare le proprietà dei fanghi e di conseguenza anche le efficienze di rimozione dei contaminanti.

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.

Come è possibile osservare le efficienze di rimozione di COD e DOC sono state elevate in tutti i runs sperimentali, tuttavia man mano che la densità di corrente applicata è passata da 0,3 a 0,5 e a 0,9 mA/cm² le efficienze di rimozione sono aumentate progressivamente. Questo risultato risulta diverso rispetto a quanto già ottenuto con gli elettrobioreattori a membrana convenzionale (e-MBR) nello studio di Borea et al., (2019) in cui non vi era una stretta correlazione tra densità di corrente ed efficienza di rimozione. Il risultato ottenuto in questo studio è da imputare quindi alle caratteristiche della membrana dinamica autoformante incapsulata che si trova ad operare con densità di corrente via via crescenti. Poichè è noto che questa membrana non svolge solamente un ruolo passivo di filtrazione ma partecipa attivamente alla fase di depurazione biologica (Mohan and Nagalakshmi, 2020), si può affermare che all'aumento della densità di corrente applicata il reattore biologico è soggetto a condizioni anossiche che migliorano le performance depurative, tali performance sono accentuate dalle condizioni anossiche che avvengono all'interno della membrana dinamica autoformante durante l'applicazione del campo elettrico.

Si deve tuttavia sottolineare che nelle prove sperimentali il refluo in ingresso era di tipo sintetico e preparato in laboratorio, per cui era principalmente costituito da COD e DOC solubile rapidamente biodegradabile.

Pertanto, i processi di ossidazione elettrochimica e di elettrocoagulazione causati dal campo elettrico hanno aumentato la biodegradabilità delle sostanze organiche e la rimozione della materia organica con conseguenti valori inferiori di COD e DOC.

L'alternanza di condizioni anossiche ed aerobiche negli elettrobioreattori a membrana dinamica autoformante incapsulata hanno migliorato le prestazioni del processo di nitrificazione e consentito, oltre ad esso, anche la denitrificazione. Infatti, rispetto al bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR), l'efficienza di rimozione dell'azoto ammoniacale (NH₄-N) ha raggiunto valori di rimozione del $98,83 \pm 0,66$ %, $99,21 \pm 1,20$ % e $99,36 \pm 0,39$ % nei

reattori e-ESFDMBR a 0.3- 0.5 e 0.9 mA/cm² rispetto al 55,50 ± 12,30 % ottenuto nel ESFDMBR.

Anche le efficienze di rimozione dell'azoto totale (TN) sono aumentate progressivamente all'aumentare della densità di corrente applicata raggiungendo valori del 63,64 ± 0,48 %, 75,75 ± 2,45 % e del 80,15 ± 2,32 nei rispettivi e-ESFDMBR operanti a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm².

Inoltre, le concentrazioni medie di nitrati nell'effluente sono state pari a 6,29 ± 0,72 mg/l, 5,13 ± 0,95 mg/l e 3,70 ± 0,78 mg/l rispettivamente nell' e-ESFDMBR a 0.3 mA/cm², nell' e-ESFDMBR a 0.5 mA/cm² e nell' e-ESFDMBR a 0.9 mA/cm², rispetto a 7,10 ± 0,9 mg/l ottenuti nel ESFDMBR. Risulta interessante notare che le concentrazioni riscontrate nell'effluente sono nettamente inferiori rispetto a quelle riscontrate nei rispettivi bioreattori, contrariamente a quanto riscontrato in precedenti studi che hanno utilizzato membrane convenzionali (Borea et al., 2019), in cui le concentrazioni nel reattore e nell'effluente erano del tutto paragonabili. La membrana dinamica autoformante incapsulata gioca un ruolo fondamentale nel processo di denitrificazione in quanto all'interno dello strato di fango che la compone si sviluppano condizioni anossiche che favoriscono la rimozione di tali composti. In conclusione, il campo elettrico applicato ha portato ad una rimozione dei composti dell'ammoniaca a causa del processo di denitrificazione (Figura 6.16)

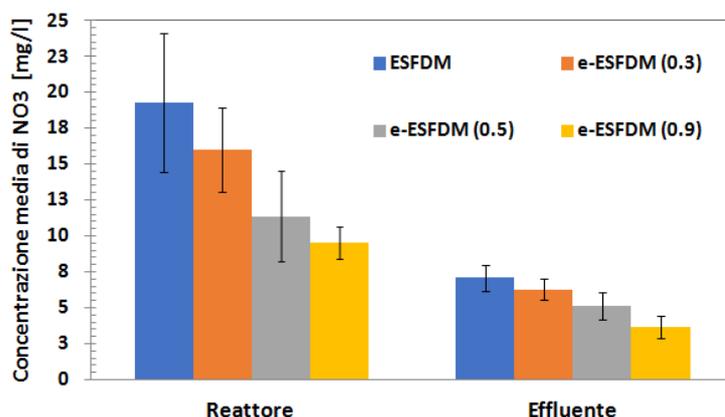


Figura 6.16 Concentrazione di NO₃ nei reattori e negli effluenti al variare della corrente applicata

Questi risultati sono in accordo con lo studio di Ibeid et al., (2015) che hanno evidenziato la potenzialità dell'elettrobioreattore a membrana di ottenere una nitrificazione completa dell'ammonio e una denitrificazione del nitrato se il carico di ammonio è inferiore alla capacità di nitrificazione del reattore.

L'integrazione dei processi elettrochimici nel bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata ha anche causato un significativo miglioramento della rimozione del fosforo che è stata aumentata, rispetto all'ESFDMBR, ottenendo una rimozione del $100 \pm 0,0$ % in tutti gli e-ESFDMBR rispetto al $47,48 \pm 15,51$ % ottenuto nell'ESFDMBR (Figura 6.17).

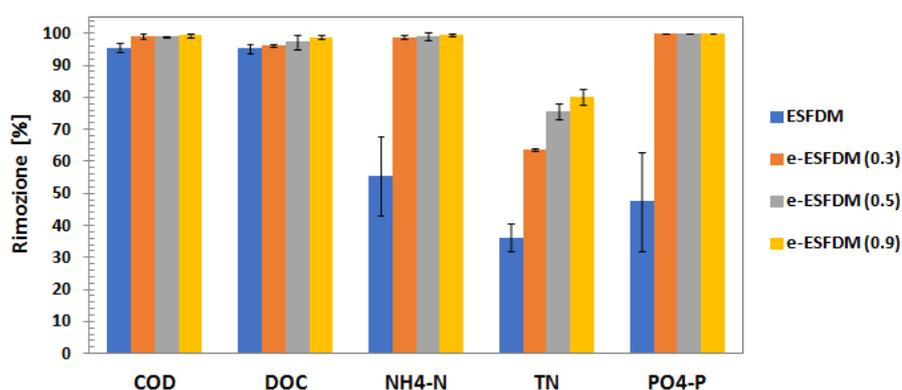


Figura 6.17 Efficienze di rimozione nell'e-ESFDMBR con diverse densità di corrente e confronto con l'ESFDMBR

Questo miglioramento deriva dall'elettrocoagulazione e dalla precipitazione di $AlPO_4$ e $Al(OH)_3$ (Attour et al., 2014). Infatti, durante l'elettrocoagulazione si verificano reazioni elettrolitiche sulle superfici degli elettrodi, formazione di coagulanti nella fase acquosa e adsorbimento di inquinanti solubili o colloidali sui coagulanti.

L'ossidazione dell'anodo di alluminio forma $Al(OH)_3$ amorfo utile per intrappolare le particelle colloidali e provocare un rapido adsorbimento di composti organici solubili (Bayramoglu et al., 2004) e fosforo solubile, secondo quanto riportato nel capitolo dedicato ai processi elettrochimici.

Il fosforo insolubile può reagire con gli ioni alluminio rilasciati dall'elettrodo di alluminio che possono galleggiare o precipitare nel bioreattore.



Figura 6.18 Da sinistra verso destra: elettrodi in alluminio alla fine del run sperimentale con densità di corrente di 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm²

6.3.2 Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità del permeato

Con un funzionamento a flusso costante, lo sporcamento della membrana può essere determinato dall'aumento del TMP nel tempo. L'aumento del TMP è uno degli indicatori più importanti dello sporcamento della membrana poiché è direttamente correlato alla resistenza causata dallo sporcamento della membrana stessa. Al contempo la TMP nelle membrane dinamiche autoformanti, insieme alla torbidità dell'effluente, viene presa in considerazione per studiare le tre fasi di funzionamento di una SFDM: formazione, operatività e rigenerazione. La variazione del TMP nel tempo è stata monitorata durante tutti i runs sperimentali. I profili TMP ottenuti durante la filtrazione su membrana dinamica autoformante ad un flusso costante di 30 LMH sono riportati nella Figura 6.19.

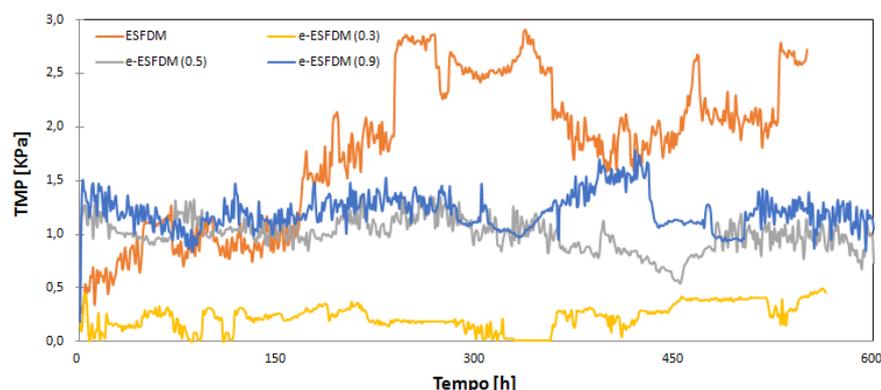


Figura 6.19 Profili della pressione di transmembrana per i diversi runs sperimentali analizzati

Come si può notare i valori della pressione di trasmembrana in tutti i runs analizzati si sono mantenuti pressochè costanti nel tempo, facendo registrare un incremento di solo 2 KPa nel caso del reattore operante senza processi elettrochimici. Indipendentemente dalla densità di corrente applicata gli elettrobioreattori hanno mostrato una stabilità della TMP nel tempo non facendo registrare criticità nel corretto funzionamento del sistema. Questo risultato risulta del tutto innovativo se confrontato con i dati ottenuti in studi precedenti che hanno utilizzato membrane tradizionali (Borea et al., 2019, 2017) combinate con processi elettrochimici in cui era stato ottenuto che i processi elettrochimici concorrono alla mitigazione del fouling della membrana facendo allungare notevolmente la necessità di operare lavaggi di tipo chimico. Nello studio di Borea et al., (2019) è stato osservato un valore di fouling rate ($\Delta\text{TMP}/dt$) decrescente all'aumentare della densità di corrente applicata, partendo da un valore di 8.08 kPa/day per l'MBR convenzionale e raggiungendo valori di 6.10, 4.52, 4.41 per gli e-MBR operanti a 0.3, 0.5 e 1.15 mA/cm². Nel presente lavoro i valori di fouling rate sono stati di 0.103, 0.011, 0.011 e 0.021 kPa/day per densità di corrente rispettivamente di 0, 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm². L'ottimizzazione della pulizia chimica è importante per ridurre i costi operativi degli MBR (Hacifazlıoğlu et al., 2019), ne consegue che i benefici economici ricavati da tale tecnologia di elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata sono notevoli.

Altro parametro indispensabile da valutare in un reattore operante con membrana dinamica autoformante è la torbidità del permeato in quanto i pori elevati del materiale di supporto possono causare, nella prima fase di avvio del sistema, un effluente di scarsa qualità.

La Figura 6.20 mostra una significativa riduzione nel tempo della torbidità dell'effluente che corrisponde alla formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata. Nel bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata la formazione è avvenuta completamente in 6 giorni quando la torbidità è passata da un valore iniziale di 17.25 NTU ad un valore inferiore a 5 NTU, che è rappresentativo della formazione completa della membrana dinamica autoformante in accordo con Xiong et al., (2016), e ha mantenuto un valore medio di $3,27 \pm 0,73$ NTU per tutto il periodo sperimentale, che è durato circa 60 giorni.

Una notevole riduzione della torbidità dell'effluente è avvenuta negli elettrobioreattori a membrana dinamica autoformante incapsulata, indipendentemente dai valori di densità di corrente applicata all'interno del reattore biologico. Negli e-ESFDMBR la torbidità degli effluenti è stata inferiore già all'avvio del processo ed ha raggiunto valori inferiori a 1 NTU già dopo 24h dall'avvio del sistema. I valori di torbidità media registrati sono stati pari a $0,60 \pm 0,17$, $0,43 \pm 0,20$ e $0,45 \pm 0,10$ NTU rispettivamente per e-ESFDMBR operante a 0.3, 0.5 e 0.9 mA/cm².

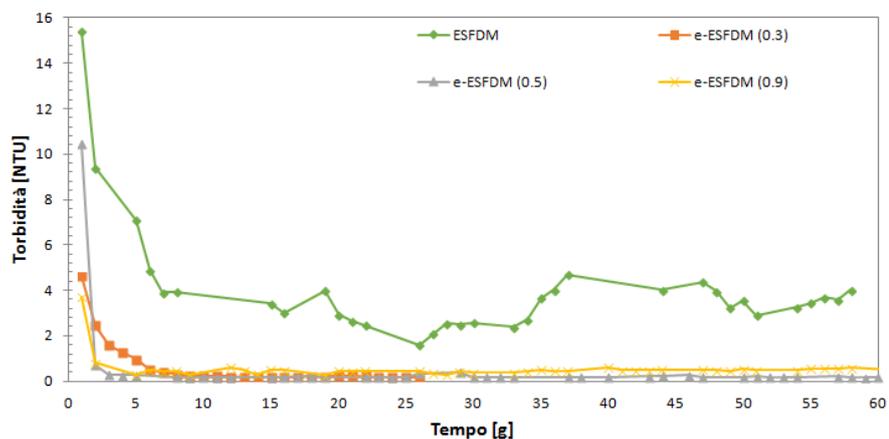


Figura 6.20 Andamento della torbidità del permeato nel tempo per i diversi runs sperimentali testati

Risulta evidente come l'applicazione dei processi elettrochimici e i meccanismi di elettrosmosi, elettrocoagulazione ed elettroforesi, abbiano notevolmente migliorato la qualità degli effluenti anche in termini di valore di torbidità degli stessi. Tutti gli e-ESFDMBR testati sono stati in grado di raggiungere valori di torbidità nettamente inferiori ai 2 NTU ottenuti in altri studi (Cai et al., 2018; Huang et al., 2019; Vergine et al., 2018) che utilizzavano semplici membrane dinamiche autoformanti.

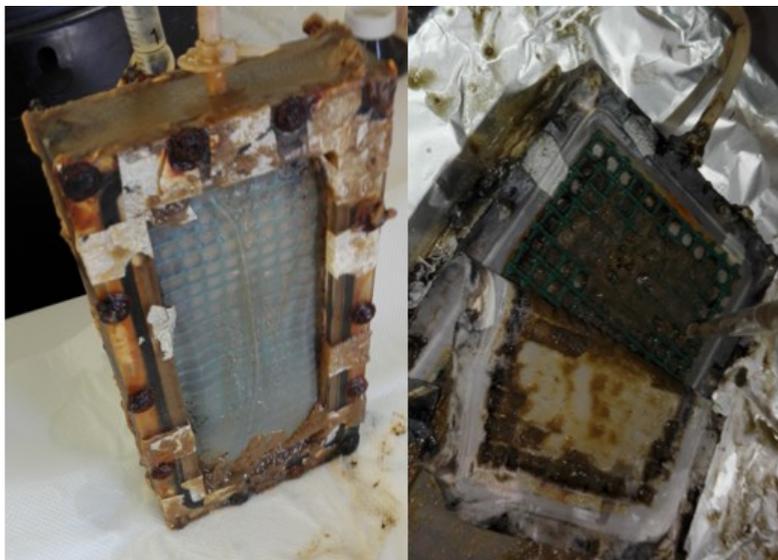


Figura 6.21 Modulo di membrana dinamica autoformante incapsulata dopo un run sperimentale con processi elettrochimici, vista esterna (a sinistra) e membrana incapsulata tra due trati di dacron (a destra)

6.3.1 Andamento dei solidi e dei parametri fisici

L'andamento della concentrazione dei solidi sospesi totali (MLTSS) e i solidi sospesi volatili (MLVSS) all'interno degli e-ESFDMBR sono mostrate nelle Figure 6.22, 6.23 e 6.24.

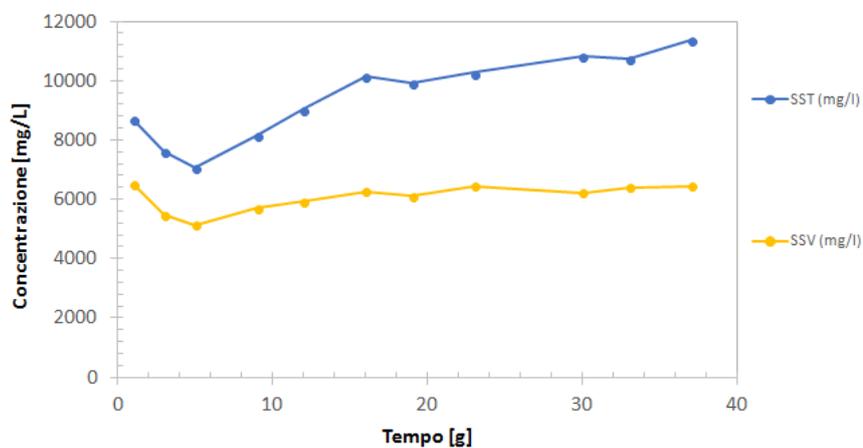


Figura 6.22 Concentrazione degli SST e SSV nel'e-ESFDMBR (0.3 mA/cm²)

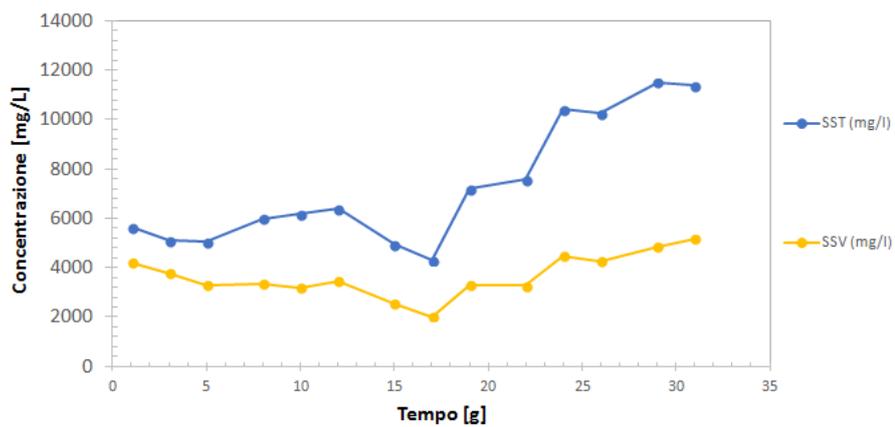


Figura 6.23 Concentrazione degli SST e SSV nel'e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²)

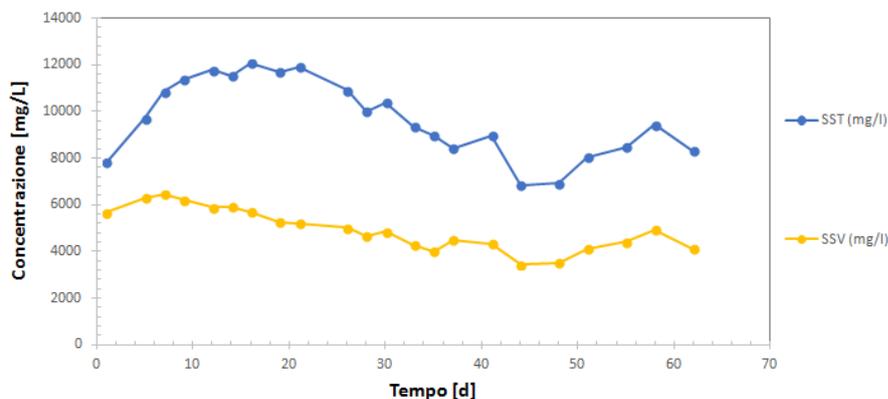


Figura 6.24 Concentrazione degli SST e SSV nel'e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

Le concentrazioni dei solidi all'interno dei vari reattori biologici sono aumentate progressivamente nel tempo a differenza di quanto osservato nell' ESFDMBR in cui diminuiscono nel tempo. Questo è da imputare alla dissoluzione dell'elettrodo di alluminio nel tempo a causa dei processi elettrochimici. Un andamento anomalo è stato registrato nel caso dell' e-ESFDMBR operante a 0.9 mA/cm² in cui i solidi dopo un aumento crescente nei primi 22 giorni sono progressivamente scesi fino al 45° giorno per poi aumentare nuovamente; tale variazione è da imputare a un mal funzionamento del sistema di areazione che non ha consentito in alcuni giorni delle analisi una completa miscelazione della miscela aerata.

Tutti i reattori hanno operato con concentrazioni di solidi nettamente superiori a quelle utilizzate negli MBR convenzionali; è noto infatti che uno dei vantaggi dei bioreattori a membrana dinamica autoformante è quella di operare a concentrazione di solidi elevate, con conseguente riduzione di fanghi prodotti (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

Nelle Tabelle 6.7, 6.8 e 6.9 sono riportate le concentrazioni medie dei parametri fisico chimico registrate nei capioni di influente, elettro bioreattore ed effluente dei tre impianti analizzati

Tabella 6.7 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.3 mA/cm² e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.54	18.47	8.05	88.24	177.42	326.88
	±	±	±	±	±	±
	0.22	1.23	0.33	3.58	32.50	31.32
e-ESFDMBR	7.54	18.16	7.68	83.54	166.47	247.88
	±	±	±	±	±	±
	0.23	1.85	0.80	6.96	34.81	98.62
Effluente	7.50	20.40	6.29	71.70	158.79	193.16
	±	±	±	±	±	±
	0.22	1.56	0.40	3.59	28.96	60.31

Tabella 6.8 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.5 mA/cm² e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.36	24.43	5.81	71.84	85.77	372.36
	±	±	±	±	±	±
	0.29	0.79	1.20	14.50	64.53	51.27
e-ESFDMBR	7.42	25.47	6.13	77.10	87.11	384.59
	±	±	±	±	±	±
	0.28	1.06	0.46	5.73	39.17	164.30
Effluente	7.32	25.31	5.26	65.45	121.31	246.64
	±	±	±	±	±	±
	0.30	0.70	0.83	9.93	53.96	57.31

Tabella 6.9 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR a 0.9 mA/cm² e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	6.98	20.51	6.93	79.54	77.94	301.98
	±	±	±	±	±	±
	0.47	1.12	1.10	12.45	68.17	44.99
e-ESFDMBR	6.81	21.01	7.11	81.97	101.75	237.44
	±	±	±	±	±	±
	0.45	2.37	0.80	7.33	34.75	98.52
Effluente	6.64	22.49	5.50	66.34	114.84	179.71
	±	±	±	±	±	±
	0.47	1.34	0.83	9.96	30.73	62.12

L'andamento dei parametri fisico-chimico si è mantenuto costante in tutti i runs sperimentali analizzati, così come dimostrato dai bassi valori di deviazione standard. Nel caso della conducibilità i valori decrescono nel corso delle attività sperimentali in quanto l'applicazione dei processi elettrochimici nel tempo riduce la conducibilità del fango.

6.3.2 Impatto dei processi elettrochimici sui precursori del fouling

La biomassa presente all'interno di un bioreattore a membrana è caratterizzata da diverse frazioni, colloidale e disciolte che sono i principali responsabili del fouling della membrana (Kimura et al., 2019). In particolare si presume che le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) siano l'origine principale del fouling di membrana (Hu et al., 2021). I polisaccaridi e le proteine sono considerati i principali responsabili della formazione del fouling di membrana, pertanto la determinazione delle

concentrazioni di EPS ed SMP rappresenta una soluzione immediata nello studio dei fenomeni del fouling durante il processo di depurazione.

La struttura in gel di EPS e SMP li rende in grado di bloccare i pori della membrana, riducendo la filtrazione e costituendo un possibile nutriente per la formazione del biofilm (Hu et al., 2021).

Per quanto riguarda la TEP, sono sostanze molto appiccicose che presentano le caratteristiche dei gel e sono considerate come la frazione acida dei polisaccaridi (Passow, 2002).

Nell'attività sperimentale è stata riscontrata una notevole diminuzione della concentrazione media normalizzata di tutti i precursori del fouling quando sono stati applicati i processi elettrochimici all'interno del bioreattore (Figura 6.25).

Le concentrazioni medie normalizzate di EPS, in termini di proteine e carboidrati, nel ESFDMBR sono state rispettivamente pari a 16.83 ± 2.47 e 4.31 ± 1.37 mg/gVSS, le concentrazioni medie normalizzate di SMP, sempre in termini di proteine e carboidrati, sono state pari a 6.40 ± 1.16 e 4.04 ± 1.49 mg/gVSS, infine, la concentrazione media normalizzata di TEP sono state pari a 18.48 ± 3.98 mg/gVSS. Tali valori sono progressivamente diminuiti all'aumentare della densità di corrente applicata, raggiungendo i valori più bassi nell'e-ESFDMBR che operava con densità di corrente pari a $0,9$ mA/cm²; in questo sistema le concentrazioni medie normalizzate di EPS, in termini di proteine e carboidrati, sono state pari a 3.12 ± 0.52 e 1.34 ± 0.65 mg/gVSS, le concentrazioni medie normalizzate di SMP, in termini di proteine e carboidrati, sono state pari a 3.43 ± 1.04 e 1.38 ± 0.71 mg/gVSS, mentre la concentrazione media normalizzata di TEP è stata pari a 7.06 ± 0.75 mg/gVSS. Così come riscontrato in numerosi studi precedenti che hanno utilizzato membrane tradizionali in combinazione con i processi elettrochimici (Borea et al., 2019, 2017; Millanar-Marfa et al., 2018), anche con le membrane dinamiche autoformanti incapsulate è stato possibile osservare lo stesso comportamento. Bisogna tuttavia sottolineare che in questo studio le concentrazioni medie normalizzate dei precursori del fouling sono state nettamente inferiori rispetto a quelle ottenute con membrane tradizionali. La spiegazione a tale risultato può essere data andando a considerare la struttura stessa di una membrana dinamica autoformante, che com'è noto è principalmente formata da sostanze come EPS e SMP presenti all'interno della miscela aerata

(Xiong et al., 2014a; Zhu et al., 2019), di conseguenza la concentrazione di tali composti all'interno della miscela aerata risulta notevolmente inferiore rispetto agli MBR che hanno utilizzato membrane tradizionali.

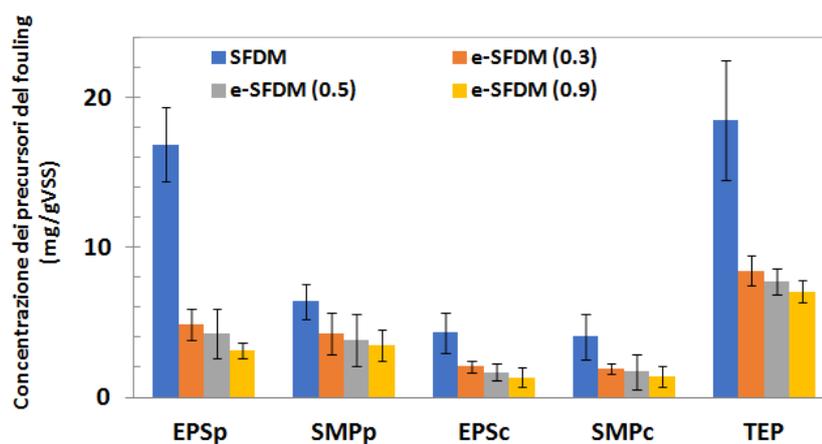


Figura 6.25 Concentrazione dei precursori del fouling nei diversi runs sperimentali analizzati al variare della densità di corrente applicata

Con l'applicazione dei processi elettrochimici, inoltre, gli EPS trasportano gruppi funzionali ionizzabili come gruppi carbossilici, fosforici e idrossilici che li rendono caricati negativamente a pH quasi neutro (Lin et al., 2014). Quindi, gli idrossidi di alluminio a carica positiva formati sul lato dell'anodo a causa dell'ossidazione elettrolitica dell'anodo di alluminio destabilizzano e neutralizzano l'EPS con carica negativa, i colloidi caricati e i soluti solubili presenti nella miscela aerata (Le-Clech et al., 2006). Questi idrossidi precipitano le particelle sospese adsorbite, i colloidi e le sostanze organiche solubili portando ad una sostanziale riduzione dei precursori del fouling della membrana (SMP, EPS, TEP) e, quindi, delle incrostazioni della membrana. Hua et al. (2015), infatti, hanno riportato che la neutralizzazione della carica tra fiocchi di fanghi carichi negativi e coagulanti elettro-generati positivi durante l'elettrocoagulazione può assorbire e ridurre l'EPS solubile. D'altra parte, hanno suggerito che la riduzione dell'EPS legato può essere attribuita alla coesistenza di ossidazione elettrochimica, che può convertire l'EPS in composti più biodegradabili che, poi, possono essere ridotti durante il trattamento aerobico.

Infatti, l'elettrolisi dell'acqua e l'ossidazione sulla superficie dell'anodo potrebbero aver generato radicali idrossilici (Wang et al., 2004), specie che forniscono un alto potenziale di ossidazione, in grado di mineralizzare polisaccaridi e proteine anche in forma legata, rendendo SMP, EPS e TEP più biodegradabili prodotti che sono stati poi biologicamente degradati.

Concentrazioni inferiori dei precursori denotano meno contaminanti nella miscela aerata con minore possibilità di causare incrostazioni della membrana, migliorando la filtrabilità della miscela aerata e rendendo il fango meno viscoso.

6.4 BIOTECNOLOGIE AVANZATE PER LA DEPURAZIONE DELLE ACQUE REFLUE: BIOREATTORE ED ELETTROBIOREATTORE CON INOCULO ALGHE-FANGO ATTIVO

In questo paragrafo è stata studiata l'influenza del campo elettrico applicato a un bioreattore a membrana operante con un inoculo costituito da fango attivo ed alghe. Le prove sperimentali sono state condotte sia con membrane tradizionali che con membrane dinamiche autoformanti incapsulate al fine di verificarne le prestazioni complessive del trattamento con l'utilizzo di due differenti sistemi di filtrazione, in termini di rimozione dei contaminanti, formazione del fouling della membrana, in termini di velocità di formazione e precursori del fouling di membrana. È stata applicata una densità di corrente pari a 0.5 mA/cm^2 . I risultati osservati sono stati confrontati con quelli di due bioreattori a membrana, uno operante con membrana tradizionale e l'altro con membrana dinamica autoformante incapsulata, al fine di poter verificare come l'introduzione di una massa algale possa incidere positivamente sulle efficienze di trattamento, sulla riduzione del fouling e sulla riduzione delle emissioni in atmosfera di CO_2 dei bioreattori a membrana.

6.4.1 Rimozione della sostanza organica e dei nutrienti

Per determinare l'effetto della miscela di alghe e fanghi attivi nell'abbattimento delle sostanze inquinanti presenti nelle acque reflue i risultati ottenuti con l'utilizzo di tali reattori (AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR) sono stati confrontati con i risultati ottenuti in un reattore MBR convenzionale e un e-MBR da Borea et al., (2019), e con i risultati ottenuti durante l'attività sperimentale con i reattori ESFDMBR ed e-ESFDMBR a scala di laboratorio. Le efficienze media di rimozione degli inquinanti, ottenute nei diversi bioreattori, sono mostrate in Figura 6.27.

Le efficienze medie di rimozione del COD (MBR: $97,70 \pm 1,10\%$, AAS-MBR: $98,35 \pm 0,35\%$, e-MBR: $98,10 \pm 1,70\%$, e-AAS-MBR: $99,12 \pm 0,08\%$ ESFDMBR: $95,55 \pm 1,44\%$, AAS-ESFDMBR: $97,70 \pm 0,92\%$ e-ESFDMBR: $99,01 \pm 0,24\%$, e-AAS-ESFDMBR: $99,11 \pm 0,33\%$) erano simili per tutti i bioreattori. Questo risultato può essere attribuito alle acque reflue sintetiche utilizzate che sono principalmente composte da sostanze organiche solubili, in particolare $C_6H_{12}O_6$ e $C_{12}H_{22}O_{11}$, che sono altamente biodegradabili. L'efficienza di rimozione del COD nell'AAS-MBR risulta superiore solamente dello 0,65% rispetto a quella dell'MBR convenzionale. L'efficienza di rimozione del COD nell'e-AASMBR è superiore solo dell'1,02% rispetto a quello dell'e-MBR. Per quanto riguarda le analisi effettuate con la membrana dinamica autoformante incapsulata la rimozione del COD nell' AAS-ESFDMBR risulta superiore del 2,15% rispetto al sistema ESFDMBR mentre l'efficienza di rimozione del COD nel sistema e-AAS-ESFDMBR risulta superiore dello 0,09% rispetto al sistema e-ESFDMBR. L'aggiunta di alghe al fango attivo ha fornito un piccolo incremento nell'efficienza di rimozione del COD. Confrontando i dati ottenuti con quelli di Sun et al., (2018) è possibile osservare che in quest'ultimi è stato osservato un aumento del 4% nell'efficienza di rimozione del COD nel reattore AAS-MBR rispetto a un MBR convenzionale. L'aumento dell'efficienza di rimozione COD è stato attribuito all'aggiunta di alghe nel fango attivo, che ha contribuito all'aumento dell'ossigeno disciolto e l'aumento della velocità di assorbimento dell'ossigeno specifico dei batteri eterotrofi. Tuttavia, le efficienze di rimozione del COD in quest'ultimo studio (MBR: 89,0%, AAS-MBR: 93,9%) erano inferiori quando rispetto alle

efficienze di rimozione ottenute nel presente studio sia con membrane tradizionali che con membrane dinamiche autoformanti incapsulate.

L'efficienza di rimozione del COD nell'e-AASMBR è maggiore dello 0,77% rispetto al sistema AAS-MBR. Nel sistema e-AAS-ESFDMBR l'efficienza di rimozione del COD è risultata superiore di 1,41% rispetto al sistema AAS-ESFDMBR. L'effetto del campo elettrico nella rimozione del COD nei sistemi MBR costituiti da inoculo di alghe e fanghi attivi non è rilevante, tuttavia, è stato osservato che i valori di COD nella miscela aerata nei reattori in cui viene applicato un campo elettrico sono generalmente inferiori a quelli in cui non viene applicato. Questo implica che oltre alla biodegradazione, l'adsorbimento sui fanghi e la filtrazione su membrana, i meccanismi di ossidazione elettrochimica e l'elettrocoagulazione hanno contribuito alla riduzione della concentrazione del COD negli effluenti.

L'efficienza di rimozione di NH_4^+ -N dell'AAS-MBR era maggiore del 43,89% rispetto a quello 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 NH_4^+ -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 dalle alghe. L' O_2 rilasciato dalle microalghe durante la fotosintesi viene consumato dai batteri nitrificanti, per la conversione di ammoniaca, nitriti e altri composti contenenti azoto inorganico ed organico a nitrato, che a sua volta viene utilizzato dalle alghe per la loro crescita. Infatti, il tasso di utilizzo specifico di ossigeno da parte degli ossidanti di ammonio è stato trovato più alto nei bioreattori con inoculo formato da fanghi attivi ed alghe (Nguyen et al., 2020). Ciò suggerisce che l'attività dei batteri nitrificanti è stata potenziata dalla co-coltura con le alghe. Oltre alla nitrificazione dei batteri, NH_4^+ può essere rimosso attraverso l'assimilazione delle alghe a prodotti come la glutammina. NH_4^+ è la fonte di azoto preferito per l'assorbimento, perché richiede meno energia per essere assimilata dalle alghe. Altre fonti di azoto come nitrati e nitriti devono essere convertiti in ammonio previa assimilazione da parte delle alghe (González et al., 2008). L'aumento del contenuto di microalghe

nella biomassa di fanghi attivi-alghe ha determinato una maggiore rimozione dell'azoto ammoniacale. Questo implica che le microalghe sono gli agenti più dominanti nella rimozione del $\text{NH}_4^+\text{-N}$ rispetto ai solo batteri presenti nei fanghi attivi.

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 (Zhang et al., 2019).

A seguito dell'utilizzo di inoculo costituito da alghe e fango attivo si sono registrate concentrazioni di NO_3^- maggiori rispetto ai casi in cui si è utilizzato inoculo costituito solamente da fango attivo (Figura 6.26), ad eccezione dell'elettrobioreattore e-AAS-ESFDMBR dove si sono registrate concentrazioni inferiori rispetto all'e-ESFDMBR. Le concentrazioni medie di nitrati nei reattori e nei rispettivi effluenti sono state pari a $37,69 \pm 1,93$ mg/l e $32,42 \pm 3,36$ nell'AAS-MBR, $23,05 \pm 5,37$ mg/l e $14,07 \pm 2,71$ mg/l nell'AAS-ESFDMBR, $8,34 \pm 2,27$ mg/l e $8,47 \pm 1,25$ nell'e-AAS-MBR e, infine $6,10 \pm 1,06$ mg/l e $4,56 \pm 1,44$ mg/l nell'e-AAS-ESFDMBR. Risulta interessante notare che le concentrazioni riscontrate negli effluenti prodotti dalle membrane dinamiche autoformanti incapsulate erano nettamente inferiori rispetto a quelle riscontrate nei rispettivi bioreattori, contrariamente a quanto riscontrato nei reattori che hanno utilizzato membrane convenzionali in cui le concentrazioni nel reattore e nell'effluente erano del tutto paragonabili. La membrana dinamica autoformante incapsulata gioca quindi un ruolo fondamentale nel processo di denitrificazione in quanto all'interno dello strato di fango che la compone si sviluppano condizioni anossiche che favoriscono la rimozione di tali composti. Il campo elettrico applicato inoltre, ha portato ad una notevole riduzione delle concentrazioni di NO_3^- all'interno dei reattori biologici e nei rispettivi effluenti (Figura 6.26).

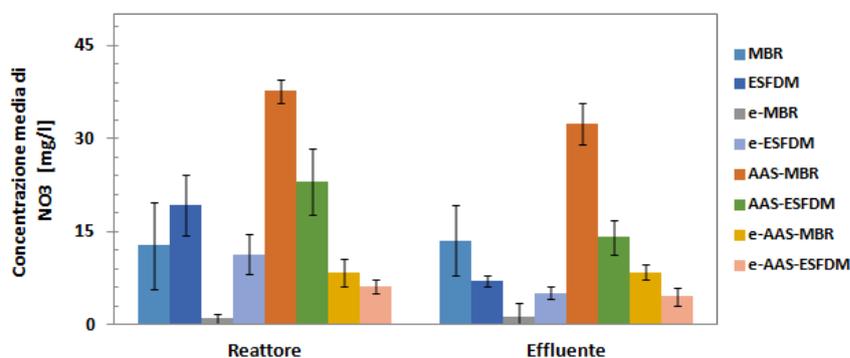


Figura 6.26 Concentrazione media di NO₃ nei sistemi operanti con solo fango attivo e con inoculo fango attivo-alghe

La rimozione media di PO₄³⁻-P nell'AAS-MBR era maggiore del 6,43% rispetto a quello nell'MBR convenzionale (Figura 6.27), 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. La rimozione del fosforo nei sistemi di trattamento nelle acque reflue è realizzato tramite processi biologici e abiotici. Nell'MBR convenzionale e nel sistema ESFDMBR, la rimozione del fosforo è principalmente per assorbimento batterico. Nell'AAS-MBR, e nel reattore AAS-ESFDMBR la rimozione è stata potenziata dall'assorbimento biologico del fosforo da parte della biomassa delle microalghe. Nguyen et al., (2020) hanno mostrato che la rimozione del fosforo dalle acque reflue sintetiche aumenta quando le concentrazioni di Chlorella nelle microalghe utilizzate nel sistema con biomassa di fanghi attivati ed alghe. Questo suggerisce che le microalghe sono gli agenti più dominanti rispetto ai batteri per la rimozione del fosforo nei sistemi microalghe-fanghi attivi.

In alcuni studi precedenti sono state utilizzate le alghe con i batteri presenti nei fanghi per il trattamento delle acque reflue tramite processo abiotico di precipitazione del fosforo (come fosfati di calcio) per la rimozione del fosforo. Ciò si verifica quando il pH è maggiore di 8,5 (Lee et al., 2015). Tuttavia, in questo studio i valori medi di pH nell'AAS-MBR e nell'e-AAS-MBR sono $7,11 \pm 0,28$ e $7,29 \pm 0,31$ rispettivamente, mentre nell'AAS-ESFDMBR e nell'e-AAS-ESFDMBR sono $7,41 \pm 0,36$ e $7,47 \pm 0,34$. Questo implica che la precipitazione del fosfato di

calcio non è il meccanismo dominante di rimozione del fosforo nei reattori alghe-fanghi attivi.

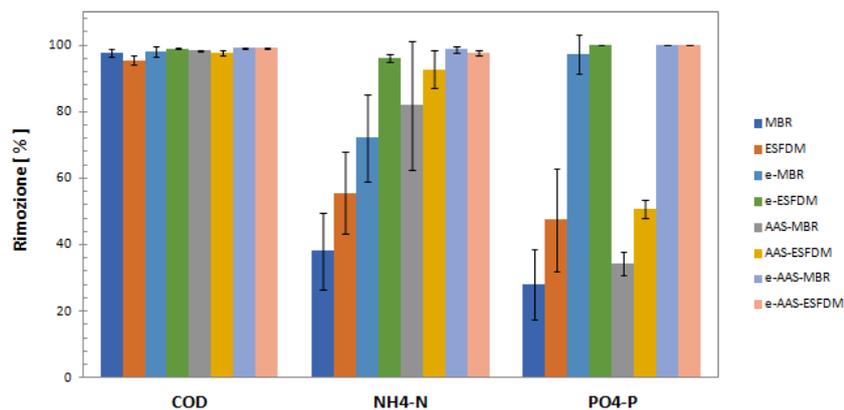


Figura 6.27 Efficienze medie di rimozione ottenute nei sistemi operanti con solo fango attivo e con inoculo fango attivo-alghe

Nell'e-AAS-MBR e nell' e-AAS-ESFDM, insieme all'assorbimento biologico anche il processo elettrochimico ha contribuito alla rimozione del fosforo in maniera significativa. L'ossidazione elettrochimica dell'anodo di alluminio produce Al_3^+ , che precipita con PO_4^{3-} per formare $Al(PO_4)_3$ (Bani-Melhem and Smith, 2012). Gli ioni Al^{3+} generati formano anche idrossifosfato di alluminio (Ensano et al., 2016). Con la combinazione di meccanismi biologici ed elettrochimici la rimozione del fosforo viene drasticamente migliorata, facendo raggiungere efficienze anche del 100% nell'elettrobioreattore operante con membrane dinamiche autoformanti incapsulate a causa di tutti i processi che si verificano nello strato dinamico che compone la membrana, e che sono già stati analizzati nei paragrafi precedenti, infatti le percentuali di rimozione tra il reattore e-ESFDM e e-AAS-ESFDM sono state in entrambi i casi pari al 100%.



Figura 6.28 Alluminio dopo il run sperimentale e-AAS-MBR (a sinistra) e il run e-AAS-ESFDMBR (a destra)

Per quanto concerne le differenze di rimozione ottenute con i differenti moduli di filtrazione, tradizionali e membrana dinamica autoformante incapsulata, dall'analisi dei risultati è possibile confermare quanto detto precedentemente sulla possibilità di avere delle maggiori efficienze di rimozione dei composti dell'azoto e del fosforo, grazie alla possibilità di sfruttare il processo aerobico/anossico che si sviluppa all'interno dello strato di fouling che compone la membrana dinamica (Millanar-Marfa et al., 2021).

6.4.2 Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità dell'effluente

I valori del fouling rate $\Delta\text{TMP}/dt$ [kPa/day] relativi ai sistemi analizzati sono riportati nella Tabella 6.10.

Tabella 6.10 Valori del fouling rate nei sistemi alghe-fanghi attivi e nei sistemi con solo fango attivo

Fouling rate $\Delta\text{TMP}/dt$	
[kPa/day]	
MBR (Borea et al., 2019)	8.08
ESFDMBR	0.03
e-MBR (Borea et al., 2019)	4.56
e-ESFDMBR	0.011
AAS-MBR	6.90
e-AAS-MBR	1.72
AAS-ESFDMBR	0.97
e-AAS-ESFDMBR	0.036

L'introduzione di alghe nella miscela aerata ha contribuito alla riduzione del tasso di fouling della membrana nei reattori che utilizzavano membrane tradizionali. Ciò concorda con i risultati di Sun et al., (2018) dove il tasso medio di incrostazione della membrana in un reattore AAS-MBR era inferiore del 50% rispetto a un reattore MBR convenzionale. La mitigazione delle incrostazioni della membrana in

questo studio è stato attribuito all'inibizione dell'eccesso di crescita dei batteri filamentosi attraverso la co-coltura con microalghe. La riduzione dei batteri filamentosi ha portato a una formazione meno intensa di fiocchi.

I profili di TMP (Figura 6.29) dei quattro bioreattori con alghe-fanghi attivi, AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR, mostrano un aumento più consistente nel profilo di TMP dell'AAS-MBR e nell' AAS-ESFDMBR rispetto all' e-AAS-MBR e all'e-AAS-ESFDMBR. Si nota anche che dopo 15 giorni di funzionamento si è resa necessaria un lavaggio chimico per l'AAS-MBR poiché è stato raggiunto un valore di 50 kPa (Figura 6.29). Nel reattore AAS-ESFDMBR non si è resa necessaria la pulizia chimica del modulo della membrana, ma va osservato che in confronto al reattore ESFDMBR il tasso di incrostazione è risultato maggiore. Il sistema più performante è risultato essere quello e-AAS-ESFDMBR per il quale durante tutto il ciclo sperimentale non è stato necessario effettuare nessuna pulizia di tipo chimico e, al tempo stesso, la TMP si è mantenuta pressochè costante nel tempo (Figura 6.29).

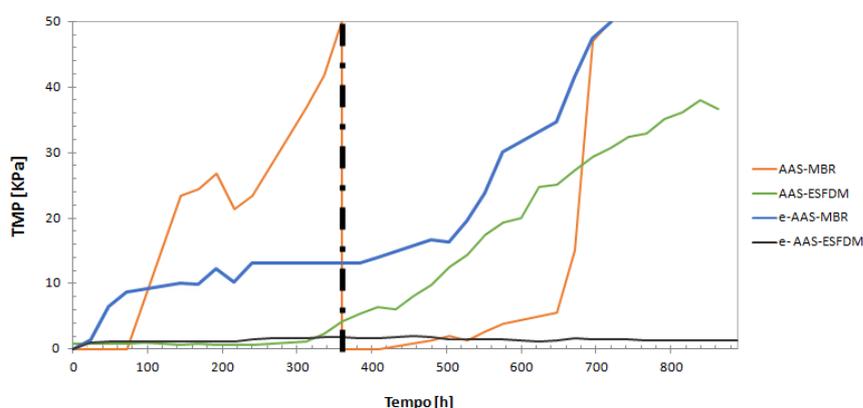


Figura 6.29 Andamento della pressione di trasmembrana nei reattori AAS-MBR, AAS-ESFDM, e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDM

L'applicazione del campo elettrico ha ridotto il tasso di incrostazione della membrana attraverso vari meccanismi. L'applicazione del campo elettrico all'anodo ha generato ioni Al^{3+} , che hanno neutralizzato la carica negativa dei foulants presenti nel surnatante per formare agglomerati più grandi (Hua et al., 2015). I fiocchi più grandi tendono ad essere trascinati via dalla superficie del membrana da forze idrodinamiche, in particolare

da forze di taglio indotte e forze inerziali (Gkotsis and Zouboulis, 2019). I fiocchi più grandi depositati sulla membrana provocano un minore blocco dei pori della membrana, formando allo stesso tempo uno strato più permeabile.

L'applicazione di anche il campo elettrico nei bioreattori potrebbe produrre elettroosmosi, che rimuove l'acqua legata dai fiocchi di fango (Ibeid et al., 2013) aumentando la loro idrofobicità. Alla fine la diminuzione dell'idrofobicità dei fanghi ha portato a una significativa riduzione delle incrostazioni della membrana. Un altro meccanismo di mitigazione dello sporco della membrana causato dall'applicazione del campo elettrico è l'elettroforesi, che consente nel movimento dei colloidi carichi verso elettrodi carichi in modo opposto (Bayar et al., 2016). Attraverso l'elettroforesi, le particelle di fango attivate caricate negativamente si allontanano dalla superficie della membrana (vicino al catodo) verso l'anodo caricato positivamente. Altre misure di mitigazione delle incrostazioni della membrana sono i meccanismi avviati dal sistema a fanghi attivati ed alghe sono ulteriormente elaborate nei paragrafi successivi che discutono gli effetti dell'inoculo alghe-fanghi e del campo elettrico sui precursori del fouling di membrana.



Figura 6.30 Membrana tradizionale nel sistema AAS-MBR prima del lavaggio chimico (a sinistra), AAS-ESFDMBR a fine ciclo (al centro) e e-AAS-ESFDMBR a fine ciclo (a destra)

La torbidità degli effluenti è stata monitorata solamente nei reattori che utilizzavano membrane dinamiche autoformanti incapsulate per la fase di estrazione del permeato dalla miscela aerata. In Figura 6.31 è riportato

l'andamento della torbidità nel tempo per il reattore AAS-ESFDMBR e il reattore e-AAS-ESFDMBR. All'avvio del sistema la torbidità registrata è stata di 20,93 NTU per il reattore AAS-ESFDMBR e di 29,06 NTU per il reattore e-AAS-ESFDMBR. La formazione della membrana dinamica autoformante, così come già verificatosi nei runs sperimentali precedentemente analizzati senza l'inoculo alghe-fanghi, è avvenuta in maniera repentina nell'elettro bioreattore, nel quale già al secondo giorno si sono registrati valori di torbidità inferiori a 3 NTU, per poi decrescere ulteriormente fino a raggiungere un valore medio di $0,31 \pm 0,06$ NTU per tutta la durata del run sperimentale. Nel reattore AAS-ESFDMBR la torbidità è scesa con un andamento meno repentino nel tempo, raggiungendo al secondo giorno un valore di 5 NTU e mantenendo successivamente un valore medio pari a $1,21 \pm 0,52$ NTU per tutta la durata della prova.

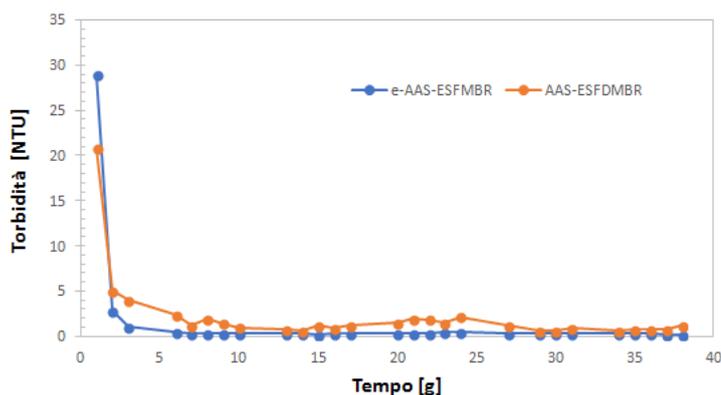


Figura 6.31 Andamento della torbidità degli effluenti nei sistemi AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR

I valori di torbidità registrati in entrambi i sistemi sono risultati inferiori rispetto al sistema ESFDMBR e al sistema e-ESFDMBR, in cui il valore di torbidità media sono stati rispettivamente pari a $3,27 \pm 0,73$ NTU e $0,43 \pm 0,20$ NTU. L'inoculo alghe-fanghi attivi presente nella miscela aerata e che successivamente ha formato la membrana dinamica autoformante (Figura 6.32) ha permesso di ottenere uno strato dinamico incapsulato più compatto che ha incrementato ulteriormente le efficienze di filtrazione del sistema, facendo così raggiungere valori di torbidità molto bassi.



Figura 6.32 Membrana dinamica autoformante incapsulata formatasi nel reattore e-AAS-ESFDMBR

6.4.3 Effetto dell'inoculo alghe-fango attivo e dei processi elettrochimici sui precursori del fouling

L'effetto delle alghe nella biomassa ha fatto osservare una riduzione delle incrostazioni della membrana nell'AAS-MBR e nell'e-AAS-MBR rispetto a quelli dell'MBR convenzionale e dell'e-MBR. Le concentrazioni di SMP ed EPS erano inferiori negli MBR con biomassa composta da fanghi attivati ed alghe rispetto a quelli con solo fanghi attivi sia nel caso di utilizzo di membrane convenzionali che di membrane dinamiche autoformanti incapsulate. Nell'AAS-MBR le concentrazioni di EPSc ed EPSp erano rispettivamente pari a $3,70 \pm 2,74$ mg/gVSS e $7,39 \pm 4,06$ mg/gVSS rispetto a quelli nell'MBR convenzionale in cui le concentrazioni erano pari rispettivamente a $19,99 \pm 4,76$ mg/gVSS e $36,21 \pm 10,08$ mg/gVSS. Le concentrazioni di SMPc e SMPp erano pari a $5,60 \pm 2,56$ mg/gVSS e $7,69 \pm 2,37$ mg/gVSS nell' AAS-MBR, rispetto a $19,34 \pm 3,79$ mg/gVSS e $16,81 \pm 4,83$ mg/gVSS registrate nell'MBR

convenzionale (Figura 6.33). La riduzione di EPS e SMP si è osservata anche nei reattori AAS-ESFDMBR rispetto al reattore ESFDMBR, nell'e-AAS-MBR rispetto all'e-MBR e nel reattore e-AAS-ESFDMBR rispetto al reattore e-ESFDMBR come si vede in Figura 6.33. La diminuzione nelle concentrazioni di EPS è in linea con i risultati riportati in letteratura da Sun et al., (2020), dove la concentrazione normalizzato totale di EPS era inferiore del 19,8% in un AAS-MBR rispetto a quello di un MBR convenzionale. In quest'ultimo studio, la riduzione della concentrazione di EPS è stata attribuita allo maggiore degradazione dell'EPS a causa della maggiore attività dei batteri presenti nella miscela fanghi attivi ed alghe. Si noti che il rapporto $EPSp/EPSc$ nell'AAS-MBR era inferiore a 1,99 mentre quello del MBR convenzionale era 2,79. Nel reattore AAS-ESFDMBR tale rapporto era pari a 1,31 rispetto al reattore ESFDMBR in cui tale rapporto era pari a 3,53.

Simile tendenza è stata osservata tra l'e-AAS-MBR e l'e-MBR, dove il primo ha un rapporto $EPSp/EPSc$ di 1,74 mentre quello dell' e-MBR è pari a 3,86. Stesso comportamento è stato notato nel reattore e-AAS-ESFDMBR rispetto al reattore e-ESFDMBR dove il valore del primo è risultato essere di 1,42 e del secondo 2,54. Un rapporto $EPSp/EPSc$ si traduce in una minore idrofobicità viscosità dei fanghi con conseguente riduzione del fouling della membrana (Ding et al., 2018). In questo studio, le concentrazioni di TEP normalizzate con le VSS sono risultate significativamente più alti nell'AAS-MBR, nell'e-AAS-MBR nell' AAS-ESFDMBR e nell' e-AAS-ESFDMBR rispetto a quelli dell'MBR convenzionale, dell'e-MBR, dell' ESFDMBR e dell' e-ESFDMBR (Figura 6.33). Le TEP, particelle gelatinose per lo più acide polisaccaridi, possono essere secreti da microrganismi presenti nel fanghi attivi (de la Torre et al., 2008). Inoltre, le microalghe producono anche TEP (Claquin et al., 2008), questo potrebbe aver contribuito all'aumento delle concentrazioni di TEP nei reattori che hanno utilizzato un inoculo di fanghi attivi ed alghe. L'aumento della concentrazione di TEP può anche essere attribuita alla trasformazione di EPS, prodotto da batteri ed alghe, in TEP durante l'esposizione alla fonte di luce aggiuntiva artificiale applicata per 12 h. Shammi et al., (2017) hanno scoperto che può essere trasformato in TEP solo con l'esposizione alla luce solare. Si ritiene che l'alta viscosità delle TEP contribuisca alla sua facilità nel depositarsi sulla superficie della membrana e successivamente sviluppare uno strato di gel sulla membrana. In alcuni studi precedenti, concentrazioni elevate di

TEP negli MBR sono state identificate come un fattore che contribuisce al fouling della membrana (Berman et al., 2011). Tuttavia, i risultati di questo studio mostrano concentrazioni più elevate di TEP ma un ridotto tasso di incrostazione nel reattore AAS-MBR e nell'e-AASMBR rispetto all'MBR e all'e-MBR convenzionali, mentre nei reattori che utilizzavano una membrana dinamica autoformante incapsulata il comportamento è stato quello già descritto da Berman et al., (2011), infatti il tasso di sporcamento della membrana è stato lievemente maggiore rispetto ai rispettivi reattori che non hanno operato con un inoculo di alghe e fanghi attivi. I risultati di questo studio possono testimoniare che ci siano sostanze diverse dalle TEP che contribuiscono in modo preponderante ad aumentare il fouling della membrana negli impianti con biomasse a fanghi attivi ed alghe. Uno studio di Meng and Liu, (2013) ha suggerito che le TEP riducevano le incrostazioni della membrana. Lo strato di torta con concentrazioni elevate di TEP, che sono stati formati dall'aggregazione e dalla reticolazione con alghe serviva come un prefiltro per evitare il blocco dei pori nella membrana. L'effetto delle TEP sul fouling della membrana negli MBR fanghi attivi ed alghe potrebbe essere verificata mediante misurazione delle TEP nel biofilm formato sulle membrane e il confronto delle strutture del biofilm in studi futuri.

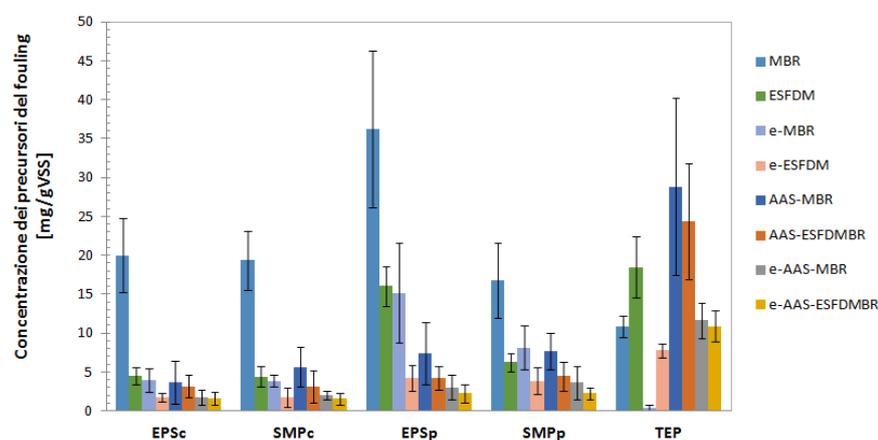


Figura 6.33 Concentrazione dei precursori del fouling nei sistemi con inoculo alghe-fanghi attivi e con solo fango attivo con utilizzo di membrane tradizionali e membrane dinamiche autoformanti incapsulate

6.4.4 Andamento dei solidi della clorofilla-a e dei parametri fisici

La crescita delle alghe e dei batteri presenti nella miscela aerata potrebbe essere influenzata dal campo elettrico. Il contenuto di solidi sospesi totali (MLTSS), di solidi sospesi volatili (MLVSS) e di clorofilla-a è stato utilizzato per la quantificazione della biomassa totale presente nei bioreattori e per quantificare il contenuto di alghe.

L'andamento della concentrazione di MLTSS nei quattro bioreattori con inoculo alghe-fanghi attivi è mostrato in Figura 6.34. La concentrazione di MLTSS iniziale è stata di circa 6000 mg/L per tutti i bioreattori. L'andamento di MLTSS nel tempo è diverso tra i reattori che operano con processi elettrochimici (e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDMBR), in cui si osserva un aumento significativo nel tempo delle concentrazioni di solidi, questo è dovuto all'applicazione dei processi elettrochimici che portano all'ossidazione dell'elettrodo in alluminio che, grazie al processo di elettrocoagulazione, reagisce con i contaminanti presenti nel refluo e precipita all'interno dell'elettrobioreattore (Ensano et al., 2016).

Nei bioreattori operanti senza l'applicazione del campo elettrico l'andamento è opposto a quello appena descritto, infatti, l'andamento è decrescente nel tempo. Tale fenomeno è da imputare all'adattamento della biomassa alle configurazioni operative imposte dal setup sperimentale.

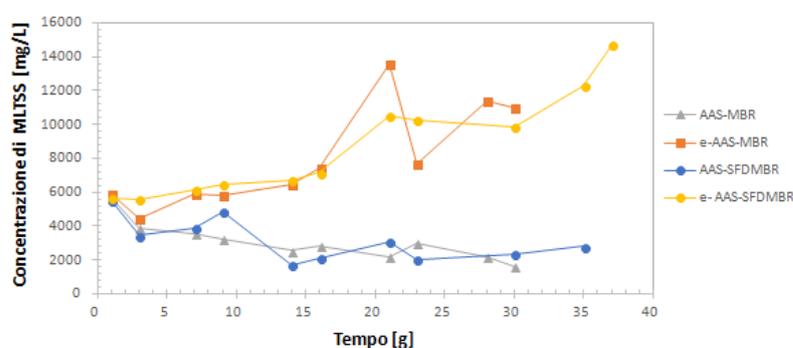


Figura 6.34 Andamento della concentrazione di MLTSS nel tempo nei reattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR

L'andamento delle concentrazioni di MLVSS nel tempo è mostrato nella Figura 6.35, e, come nel caso delle concentrazioni di MLTSS, è crescente nel caso degli elettrobioreattori ed è decrescente nel caso dei bioreattori operanti senza processi elettrochimici.

Nei reattori AAS-MBR ed AAS-ESFDMBR il rapporto tra MLVSS e MLTSS è variato tra 0,70 e 0,90, mentre negli elettrobioreattori il rapporto varia notevolmente per la presenza, all'interno della miscela aerata, di solidi derivanti dai processi elettrochimici. Tale rapporto varia tra 0,70, all'inizio delle attività sperimentali e 0,45 alla fine delle attività sperimentali.

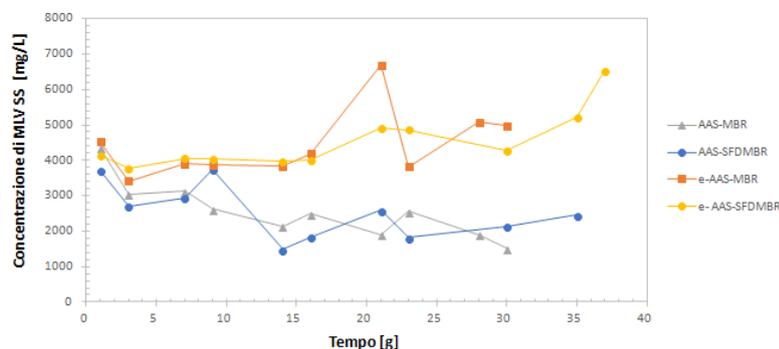


Figura 6.35 Andamento della concentrazione di MLVSS nel tempo nei reattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR

Il monitoraggio dell'andamento temporale del rapporto tra clorofilla-a e contenuto di MLVSS nei reattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR è mostrato in Figura 6.36. Questo rapporto è aumentato rapidamente per i reattori AAS-MBR ed AAS-ESFDMBR, raggiungendo il suo picco rispettivamente dopo 21 e 35 giorni, mentre l'andamento negli elettrobioreattori e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDMBR è stata più regolare ed ha raggiunto il suo massimo valore dopo 28 giorni nell' e-AAS-MBR, mentre nell'e-AAS-ESFDMBR l'andamento è stato quasi costante ed ha raggiunto il suo picco dopo 30 giorni.

La concentrazione di clorofilla-a nei reattori AAS-MBR e AAS-ESFDMBR era rispettivamente pari a $1,258 \pm 0,604$ mg / L e $0,98 \pm 0,30$ mg / L, mentre nei reattori e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDMBR era rispettivamente pari a $0,604 \pm 0,462$ mg / L e $1,20 \pm 0,20$ mg / L.

I corrispondenti valori di MLVSS erano $2,57 \pm 0,81$ g / L per il reattore AAS-MBR, $2,54 \pm 0,75$ mg / L per il reattore AAS-ESFDMBR, $4,43 \pm 0,96$ g / L per il reattore e-AAS-MBR e $4,32 \pm 0,81$ per il reattore e-AAS-ESFDMBR.

Una bassa concentrazione di clorofilla-a e valori elevati di MLVSS per l'e-AAS-MBR e per l'e-AAS-ESFDMBR implicano che l'applicazione del campo elettrico potrebbe aver inibito la crescita delle microalghe e, al contrario, promosso quella dei batteri (ElNaker et al., 2018). I risultati di uno studio di Nezammahalleh et al., (2016) hanno mostrato che la crescita della *Chlorella vulgaris* è aumentata del 51% quando una sospensione algale è stata pre-esposta a un campo elettrico statico (2.77 kVcm^{-1}) per 50 minuti. Il campo elettrico ha causato la permeabilizzazione della membrana cellulare delle alghe, ed ha portato a un aumento del trasporto dei substrati attraverso la membrana e successivamente ha promosso la crescita algale. Tuttavia, come osservato in quest'ultimo studio, l'esposizione più lunga al campo elettrico ha provocato un ritardo nel tasso di crescita delle microalghe. Il calo della crescita è stato correlato all'aumento dei radicali idrossilici prodotti dalle microalghe nel tempo di esposizione al campo elettrico. I radicali idrossilici potrebbero portare all'ossidazione delle cellule delle microalghe. Nel presente studio, oltre ai radicali idrossilici che potrebbero essere prodotti dalle microalghe, l'applicazione del campo elettrico nell'e-AAS-MBR e nell'e-AAS-ESFDMBR potrebbe anche portare alla produzione di radicali idrossilici, che potrebbero essere prodotti dall'ossidazione dell'acqua sull'anodo (Borea et al., 2017). Questo ha avuto come effetto una minore velocità di crescita delle microalghe nei reattori e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDMBR rispetto ai reattori AAS-MBR ed AAS-ESFDMBR che hanno operato senza l'applicazione del campo elettrico.

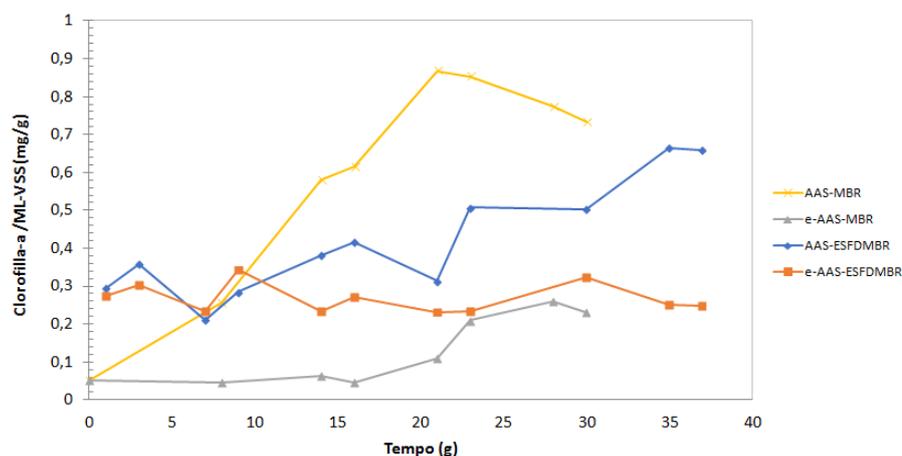


Figura 6.36 Rapporto tra la clorofilla-a e ML-VSS nella miscela aerata dei bioreattori AAS-MBR, e-AAS-MBR, AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR

Nelle Tabelle 6.11, 6.12, 6.13 e 6.14 sono riportati i valori medi dei parametri fisico-chimico, nel refluo influente, nella miscela aerata e nel permeato, per i quattro reattori analizzati: AAS-MBR, AAS-ESFDMBR, e-AAS-MBR ed e-AAS-ESFDMBR.

Tabella 6.11 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico AAS-MBR e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.57 ± 0.18	26.05 ± 1.43	5.54 ± 0.45	70.38 ± 4.50	239.75 ± 26.66	351.72 ± 24.80
AAS-MBR	7.11 ± 0.28	26.98 ± 1.15	5.32 ± 0.30	68.87 ± 3.22	252.13 ± 35.06	378.89 ± 46.82
Effluente	7.19 ± 0.36	26.66 ± 0.87	5.33 ± 0.51	68.52 ± 6.26	247.20 ± 33.60	250.12 ± 21.31

Tabella 6.12 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico AAS-ESFDMBR e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.66	18.00	8.13	88.41	254.80	365.08
	±	±	±	±	±	±
	0.22	1.74	0.61	5.06	27.69	72.20
AAS- ESFDMBR	7.41	19.22	7.51	83.49	267.60	344.23
	±	±	±	±	±	±
	0.36	2.12	0.67	5.29	38.80	56.82
Effluente	7.38	19.84	7.03	79.13	247.20	251.88
	±	±	±	±	±	±
	0.28	2.30	0.74	6.23	33.95	30.54

Tabella 6.13 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-AAS-MBR e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.55 ± 0.19	26.15 ± 1.45	5.51 ± 0.43	70.38 ± 4.50	241.07 ± 27.23	357.34 ± 26.54
e-AAS-MBR	7.29 ± 0.31	28.18 ± 1.59	4.98 ± 0.65	65.47 ± 7.38	238.62 ± 37.71	285.17 ± 27.99
Effluente	7.26 ± 0.33	26.89 ± 0.91	5.08 ± 0.42	65.49 ± 4.94	237.98 ± 33.13	218.29 ± 28.00

Tabella 6.14 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-AAS-ESFDMBR e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂	P. redox	Conducibilità
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]	[mV]	[mS/cm ²]
Influente	7.66	17.97	8.15	88.60	254.48	359.00
	±	±	±	±	±	±
	0.21	1.71	0.60	5.09	28.01	69.34
e-AAS-ESFDMBR	7.47	21.79	6.67	78.13	240.69	219.34
	±	±	±	±	±	±
	0.35	1.71	0.52	5.24	77.37	144.74
Effluente	7.60	20.21	6.70	75.98	240.78	176.15
	±	±	±	±	±	±
	0.27	2.09	0.49	4.52	33.28	88.42

6.5 ELETTROBIOREATTORE A MEMBRANA DINAMICA INCAPSULATA A SCALA PILOTA

In questo paragrafo è stata studiata l'influenza del campo elettrico applicato a un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata realizzato presso il depuratore di Battipaglia, ed operante in continuo e con refluò reale. Scopo principale dell'attività sperimentale è stato quello di verificare le prestazioni complessive del trattamento, in termini di rimozione dei contaminanti, formazione delle incrostazioni della membrana, in termini di velocità di incrostazione e precursori del fouling di membrana, e torbidità dell'effluente, dell'innovativo sistema di filtrazione brevettato dal gruppo di ricerca in sostituzione delle tradizionali membrane. Sono stati applicate diverse densità di corrente (0, 0.5, 0.9 mA/cm²) al fine di verificare come il campo elettrico influisca sui parametri sopra citati.

6.5.1 Efficienza di rimozione dei contaminanti

Contrariamente a quanto avvenuto nelle configurazioni sperimentali analizzate precedentemente, che operavano con un refluo sintetico preparato giornalmente in laboratorio ed avente sempre le stesse concentrazioni di inquinanti, i risultati ottenuti in questa configurazione sperimentale sono stati ottenuti utilizzando un refluo reale di origine civile prelevato in continuo dal dissabbiatore dell'impianto reale di Battipaglia (Salerno). L'andamento della concentrazione di COD nel refluo influente nelle tre configurazioni analizzate è mostrata in Figura 6.37.

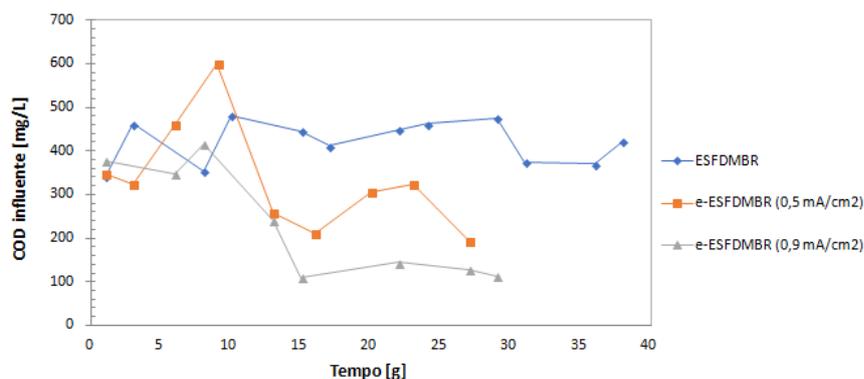


Figura 6.37 Andamento della concentrazione del COD nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

Le concentrazioni del COD sono variate nel tempo in funzione delle condizioni meteorologiche, in quanto la rete fognaria è di tipo mista, e in base all'ora in cui è stato effettuato il prelievo del campione per le analisi sperimentali.

La concentrazione media di COD influente all'impianto ESFDMBR è stata di $420,83 \pm 49,49$ mg/L, quella influente all'impianto e-ESFDMBR operante con una densità di corrente di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $335,89 \pm 127,03$ mg/L e quella influente all'impianto operante con una densità di corrente di $0,9 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $234,13 \pm 128,98$ mg/L.

Anche le concentrazioni dell'azoto ammoniacale influente sono variate nel tempo seguendo l'andamento mostrato in Figura 6.38.

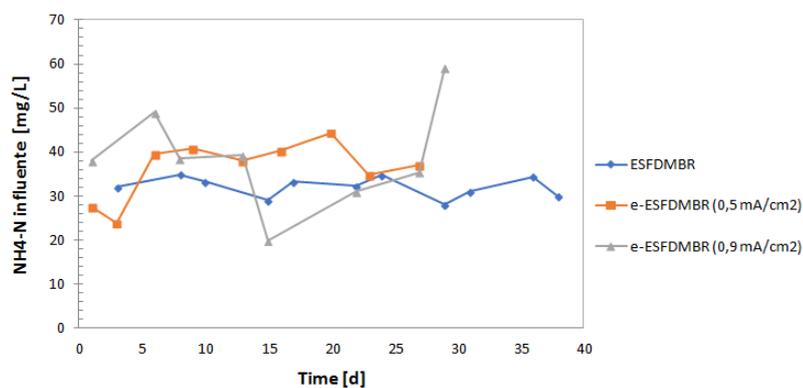


Figura 6.38 Andamento della concentrazione di $\text{NH}_4\text{-N}$ nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR ($0,5 \text{ mA/cm}^2$) ed e-ESFDMBR ($0,9 \text{ mA/cm}^2$)

La concentrazione media di $\text{NH}_4\text{-N}$ influente all'impianto ESFDMBR è stata di $32,09 \pm 2,31 \text{ mg/L}$, quella influente all'impianto e-ESFDMBR operante con una densità di corrente di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $36,26 \pm 6,6 \text{ mg/L}$ e quella influente all'impianto operante con una densità di corrente di $0,9 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $38,78 \pm 11,65 \text{ mg/L}$.

Per quanto concerne la concentrazione di $\text{PO}_4\text{-P}$ la concentrazione media influente all'impianto ESFDMBR è stata di $5,70 \pm 1,19 \text{ mg/L}$, quella influente all'impianto e-ESFDMBR operante con una densità di corrente di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $4,45 \pm 1,05 \text{ mg/L}$ e quella influente all'impianto operante con una densità di corrente di $0,9 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $3,05 \pm 1,14 \text{ mg/L}$. L'andamento nel tempo per le tre configurazioni analizzate sono riportate in Figura 6.39.

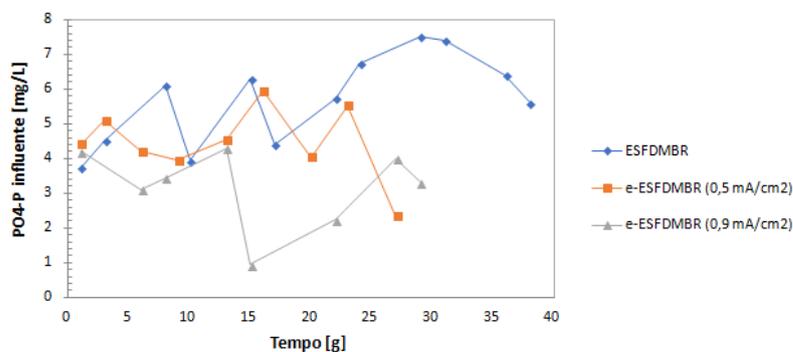


Figura 6.39 Andamento della concentrazione di $\text{PO}_4\text{-P}$ nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm^2) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm^2)

Ultimo parametro analizzato è stato la concentrazione di UV254, il cui andamento nel tempo, nelle tre configurazioni analizzate, è mostrato nella Figura 6.40.

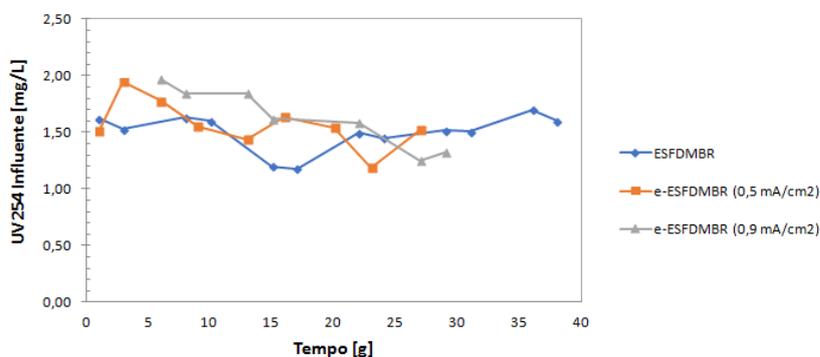


Figura 6.40 Andamento della concentrazione di UV254 nelle acque reflue reali nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm^2) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm^2)

La concentrazione media di UV254 influente all'impianto ESFDMBR è stata di $1,50 \pm 0,17 \text{ mg/L}$, quella influente all'impianto e-ESFDMBR operante con una densità di corrente di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $1,57 \pm 0,21 \text{ mg/L}$ e quella influente all'impianto operante con una densità di corrente di $0,9 \text{ mA/cm}^2$ è stata pari a $1,58 \pm 0,25 \text{ mg/L}$.

La Figura 6.41 mostra le efficienze di rimozione degli inquinanti convenzionali ottenute nelle tre configurazioni testate, ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$. 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 $0,9 \text{ mA/cm}^2$, che è risultato essere il più performante in termine di efficienza di rimozione. Le elevate efficienze di rimozione ottenuti con l'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata non possono essere confrontate con altri studi precedenti per l'innovatività del processo proposto, mentre per quanto riguarda la configurazione ESFDMBR, che ha operato senza l'applicazione di processi elettrochimici, è interessante notare che l'efficienza di rimozione del COD raggiunta ($95,10 \pm 2,71\%$) risulta superiore a quella ottenuta da Gurung et al., (2019), che è risultata essere pari a $93,03 \%$ ma con l'utilizzo di membrane convenzionali e a fronte di una concentrazione di COD influente molto simile a quella dell'impianto testato in questo studio ($330,0 \pm 19,6 \text{ mg/L}$).

La presenza del campo elettrico all'interno del bioreattore ha migliorato la rimozione delle sostanze umiche che sono state analizzate tramite la misurazione degli UV254. L'efficienza di rimozione 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 $0,5 \text{ mA/cm}^2$, e un valore di $73,78 \pm 4,89 \%$ nel caso del reattore con densità di corrente pari a $0,9 \text{ mA/cm}^2$.

Il risultato ottenuto permette di osservare come la rimozione delle sostanze umiche nell'eMBR sia dovuto al verificarsi di meccanismi di biosorbimento, biodegradazione e processi di elettrocoagulazione. Le sostanze umiche ad alto peso molecolare sono quelle che non possono essere facilmente degradati dai batteri aerobici, per questo motivo sono i primi ad essere adsorbiti dalla biomassa dei fanghi attivi prima che si verifichi l'idrolisi enzimatica e l'assorbimento biologico (Esparza-Soto and Westerhoff, 2003). Quelle che non sono degradate biologicamente vengono rimosse tramite processo di elettrocoagulazione. Ulu et al., (2015) hanno notato infatti che durante elettrocoagulazione, i gruppi funzionali dell'acido umico sono attratti alla specie positiva. Quando è stata applicata una densità di corrente di $0,5$ e $0,9 \text{ mA/cm}^2$ l'efficienza di

rimozione è migliorata rispettivamente del 4,89 % e del 14,16 % rispetto al caso in cui non è stata applicata densità di corrente. Questo miglioramento delle performance può essere quindi attribuito al processo di elettrocoagulazione.

Il campo elettrico applicato all'interno dell'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata ha causato aumento non significativo delle efficienze di rimozione dell' $\text{NH}_4\text{-N}$. L'incremento è stato del 1,71 % nell'e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$ e del 1,49 % rispetto al reattore che non ha operato con processi elettrochimici. Questo incremento nelle efficienze di rimozione è da attribuire al processo di elettrocoagulazione (Giwa et al., 2015) e all'alternanza del processo aerobico/anossico all'interno del reattore biologico (Ensano et al., 2016).

Significative riduzioni delle concentrazioni di NO_3 sono state invece riscontrate all'aumentare della densità di corrente applicata all'interno dell'elettrobioreattore. La concentrazione media di NO_3 nel reattore operante con densità di corrente pari a 0 mA/cm^2 è stata di $90,20 \pm 8,44 \text{ mg/l}$ mentre nel rispettivo effluente è stata pari a $72,24 \pm 12,21 \text{ mg/l}$, nel reattore operante con densità di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ la concentrazione media registrata è stata di $70,62 \pm 18,00 \text{ mg/l}$ mentre nell'effluente è stata pari a $60,16 \pm 12,13 \text{ mg/l}$ ed, infine, nell'elettrobioreattore operante con densità di corrente pari a $0,9 \text{ mA/cm}^2$ le concentrazioni medie di NO_3 sono state pari a $49,07 \pm 14,23 \text{ mg/l}$ all'interno del reattore e di $29,88 \pm 8,53 \text{ mg/l}$. I risultati ottenuti dimostrano, ancora una volta, che la membrana dinamica autoformante ha avuto un ruolo chiave nel processo di depurazione e non ha agito da semplice membrana filtrante, come avviene con le membrane tradizionali (Millanar-Marfa et al., 2021), infatti le concentrazioni riscontrate negli effluenti erano in tutti i casi inferiori rispetto a quelle riscontrate all'interno dei rispettivi bioreattori. L'aumento delle efficienze di rimozione all'aumentare della densità di corrente applicata è da imputare sia ai processi elettrochimici che alla diversa morfologia strutturale della membrana dinamica autoformante che a seguito dell'applicazione del campo elettrico risulta più compatta e quindi in grado di agire in maniera più spinta nel processo di depurazione.

Una significativa variazione delle efficienze di rimozione tra l'ESFDMBR e l'e-ESFDMBR si è registrata per gli ortofosfati ($\text{PO}_4\text{-P}$). Sia l'e-ESFDMBR operante con densità di corrente pari a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ 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.

I risultati sono in accordo con i risultati ottenuti negli studi a scala di laboratorio precedenti, analizzati nei paragrafi precedenti, e sono attribuiti all'elettrocoagulazione e alla precipitazione di AlPO_4 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Attour et al., 2014; Borea et al., 2019, 2017; Millanar-Marfa et al., 2018). Le reazioni di ossidazione che avvengono all'anodo e quelle di riduzione che si verificano al catodo portano alla formazione nella miscela aerata di $\text{Al}(\text{OH})_3$ in quanto si verifica una reazione tra gli ioni Al_3^+ prodotti durante l'applicazione della densità di corrente nell'anodo di alluminio con gli ioni idrossido OH^- che si formano al catodo (Ensano et al., 2019). Gli ioni $\text{PO}_4\text{-P}$ reagiscono con gli ioni di alluminio rilasciati dall'anodo per formare precipitati di AlPO_4 (Borea et al., 2019, 2017; Kim et al., 2010).

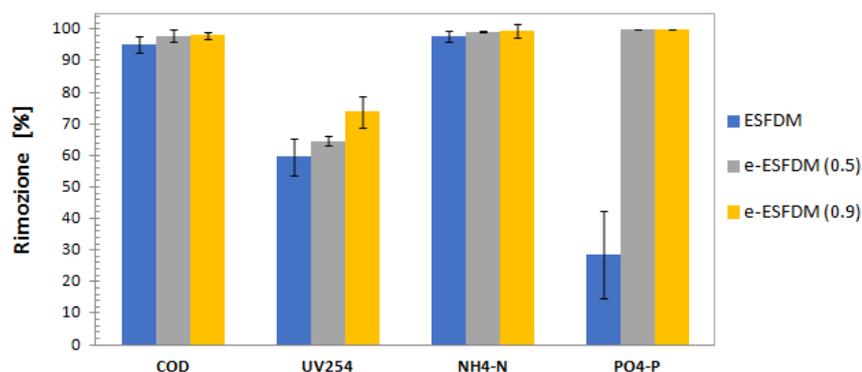


Figura 6.41 Efficienze di rimozione dei contaminanti nel reattore a scala pilota nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm^2) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm^2)

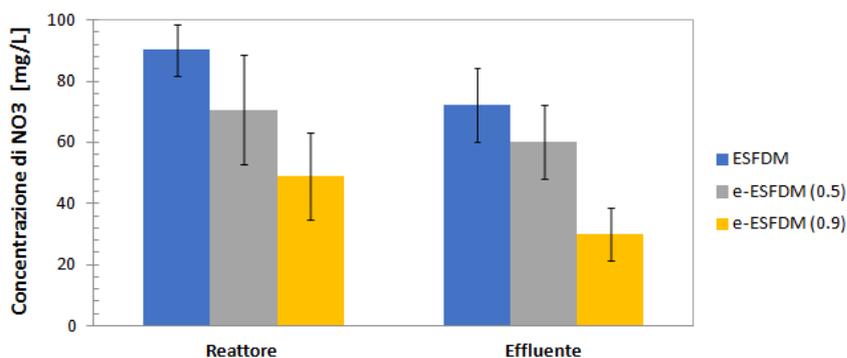


Figura 6.42 Concentrazione di NO₃ nei reattori e nei corrispondenti effluenti al variare della densità di corrente applicata

6.5.2 Andamento della pressione di trasmembrana e della torbidità

In modalità a flusso costante lo sporco della membrana viene costantemente monitorato dall'andamento della TMP nel tempo. La variazione della TMP nel tempo è stata monitorata durante i tre runs sperimentali (ESFDMBR, e-ESFDMBR-0,5 mA/cm², e-ESFDMBR-0,9 mA/cm²) e i tre profili di TMP, ottenuti durante la filtrazione su membrana dinamica autoformante incapsulata ad un flusso costante di 30 LMH, sono riportati in Figura 6.43. Come si può vedere la TMP non ha registrato significativi aumenti nel tempo per nessuna delle configurazioni testate, questo grazie ai vantaggi offerti dall'innovativo sistema di filtrazione utilizzato (Naddeo et al., 2020) che ha permesso di operare lunghi cicli di filtrazione (fino a 37 giorni) senza far aumentare la pressione di trasmembrana e, di conseguenza, procedere con un lavaggio chimico della membrana, riducendo i costi operativi generalmente elevati degli MBR convenzionali (Zhu et al., 2019).

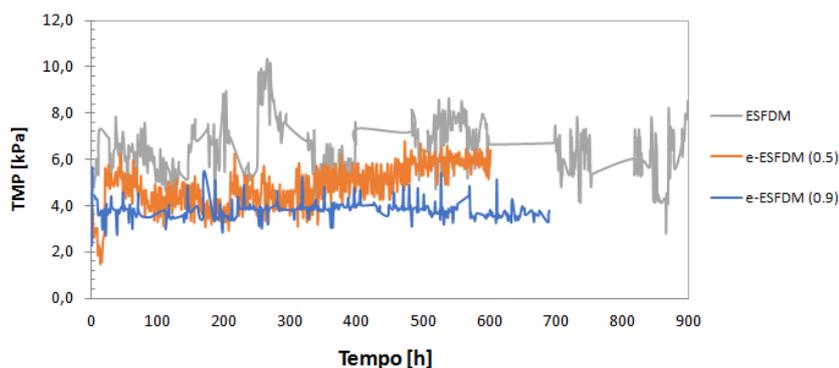


Figura 6.43 Andamento della pressione di trasmembrana nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

Rispetto alle membrane PVDF utilizzate nei reattori MBR, l'ESFDMBR utilizzata in questo studio è stata in grado di adattarsi nel miglior modo possibile alle condizioni operative del sistema sfruttando le incrostazioni per aumentare le prestazioni di trattamento del sistema, riducendo la porosità iniziale del dacron (30 micron) e facendo ottenere una filtrazione del tutto comparabile con una micro-ultra filtrazione quando la membrana dinamica autoformante incapsulata si è completamente formata (Figura 6.44)



Figura 6.44 Membrana dinamica autoformante incapsulata tra due strati di dacron alla fine del run sperimentale presso l'impianto pilota

Va ricordato che le membrane tradizionali sono generalmente di natura più idrofobica e quindi suscettibili alle incrostazioni da parte del materiale proteico attraverso interazioni di biopolimeri proteici idrofobici con la superficie della membrana idrofoba (Aslam et al., 2017).

I valori di fouling rate $\Delta\text{TMP}/dt$ sono pari a 0.101 kPa/day, 0.130 kPa/day e 0.052 kPa/day per i reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5) e per l'e-ESFDMBR (0.9).

Altro parametro importante per un reattore a membrana dinamica autoformante è rappresentato dai valori della torbidità del permeato, poichè monitorando tale parametro è possibile comprendere nel dettaglio la durata della formazione della membrana, la fase stabile del processo ed, infine, la fase ultima del processo che richiede l'intervento di sostituzione o lavaggio dei moduli di supporto per la formazione della membrana dinamica autoformante (Mohan and Nagalakshmi, 2020; Xiong et al., 2014a; Zhu et al., 2019). I valori della torbidità dell'effluente nel tempo e per i tre sistemi analizzati sono riportati in Figura 6.45.

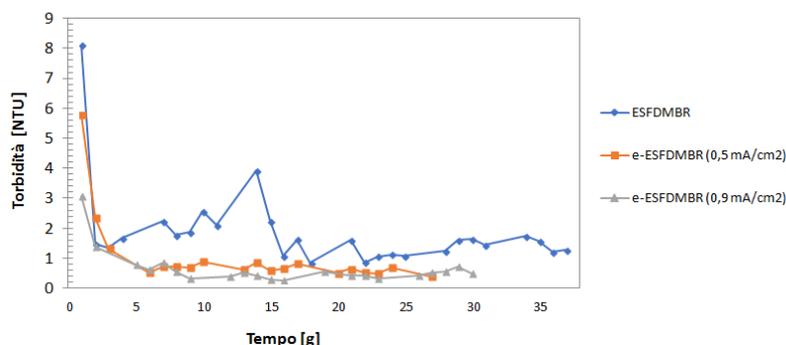


Figura 6.45 Andamento della torbidità dell'effluente nel tempo nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

È stata registrata una significativa riduzione nel tempo della torbidità dell'effluente in tutti i sistemi, che corrisponde alla formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata. Nell'ESFDMBR la formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata si è completata entro il secondo giorno, quando la torbidità è passata da un valore iniziale di 8,1 NTU ad un valore inferiore a 5 NTU che è rappresentativo della formazione completa dell'ESFDM in accordo con Xiong et al., (2016), e ha mantenuto un valore medio di $1,86 \pm 1,39$ NTU per tutto il periodo sperimentale, durato 37 giorni. Nell'e-ESFDMBR operante con densità di corrente pari a 0,5 mA/cm² la formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata si è completata entro il primo giorno, quando la torbidità è passata da un valore iniziale di 5,77 NTU ad un valore inferiore a 5 NTU, e ha mantenuto un valore medio di $1,04 \pm 0,44$ NTU per tutto il periodo sperimentale, durato 27 giorni. Nell'e-ESFDMBR operante con densità di corrente pari a 0,9 mA/cm² la torbidità ha registrato un valore iniziale di 3,5 NTU, e ha mantenuto un valore medio di $0,66 \pm 0,60$ NTU per tutto il periodo sperimentale, durato 30 giorni.

Lo studio effettuato permette di lavorare, grazie alla formazione di un strato compatto di membrana incapsulata, con una maggiore concentrazione di MLSS e DO che consentono una maggiore degradazione e garantiscono le condizioni aerobiche del sistema.

Grazie alle elevate concentrazioni di MLSS in vasca è stato possibile avere una rapida formazione della membrana dinamica incapsulata che permette di raggiungere un basso valore di torbidità consentendo ai sistemi di raggiungere valori di torbidità inferiori a 2 NTU, in piena coerenza con i risultati ottenuti in altri studi (Cai et al., 2018; Huang et al., 2019; Vergine et al., 2021).

I reattori biologici sono stati alimentati con un refluo reale che presenta una torbidità variabile nel tempo. L'andamento della torbidità dei reflui influenti nei tre runs sperimentali è mostrato nella Figura 6.46.

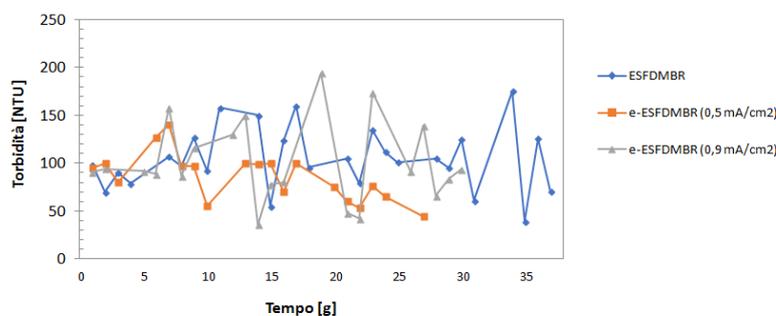


Figura 6.46 Andamento della torbidità del refluo reale influente nelle tre configurazioni analizzate: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

La torbidità del refluo influente nel caso del reattore ESFDMBR presentava un valore medio pari a $104,88 \pm 33,20$ NTU, quello influente al reattore e-ESFDMBR con densità di corrente di $0,5 \text{ mA/cm}^2$ presentava una torbidità media di $85,45 \pm 25,71$ NTU ed, infine, il refluo influente all'impianto e-ESFDMBR presentava una torbidità media di $101,57 \pm 42,34$ NTU.

Dall'analisi dei dati dei valori di torbidità del permeato ottenuto nei diversi runs sperimentali è possibile osservare come grazie al trattamento con membrana dinamica autoformante incapsulata si riesca ad abbattere notevolmente la torbidità, ottenendo un permeato di elevata qualità (Mohan and Nagalakshmi, 2020). Va considerato tuttavia che l'abbattimento dei valori di torbidità è notevolmente maggiore rispetto al confronto tra refluo influente e permeato, infatti all'interno dell'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata viene inserito inoculo costituito da fango attivo prelevato dalla linea di

ricircolo del sedimentatore secondario, tale fango presenta valori di torbidità nettamente superiore rispetto al refluo influente essendo carico di solidi sospesi.

6.5.3 Andamento dei solidi nella miscela aerata e parametri fisico-chimici

Il contenuto di solidi sospesi totali (MLTSS) e di solidi sospesi volatili (MLVSS) è stato monitorato per poter quantificare la biomassa presente nei bioreattori.

L'andamento della concentrazione di MLTSS nei tre bioreattori a scala pilota utilizzati nei tre differenti runs sperimentali è mostrato in Figura 6.47. La concentrazione di MLTSS iniziale è stata di circa 9500 mg/L per il bioreattore ESFDMBR e per l'elettrobioreattore operante con densità di 0,9 mA/cm², mentre nell'elettrobioreattore operante con densità di 0,5 mA/cm² la concentrazione iniziale è stata pari a 7500 mg/L a causa di una minore concentrazione di solidi nell'inoculo prelevato presso l'impianto di depurazione di Salerno. L'andamento di MLTSS nel tempo è diverso tra i reattori che operano con processi elettrochimici (e-ESFDMBR), in cui si osserva un aumento significativo nel tempo delle concentrazioni di solidi, dovuto all'applicazione dei processi elettrochimici che portano all'ossidazione dell'elettrodo in alluminio che, grazie al processo di elettrocoagulazione, reagisce con i contaminanti presenti nel refluo e precipita all'interno dell'elettrobioreattore (Ensano et al., 2016; Wang et al., 2013).

Nel bioreattore operante senza l'applicazione del campo elettrico l'andamento è opposto a quello appena descritto, infatti, l'andamento è decrescente nel tempo. Tale fenomeno è da imputare all'adattamento della biomassa alle configurazioni operative imposte dal setup sperimentale.

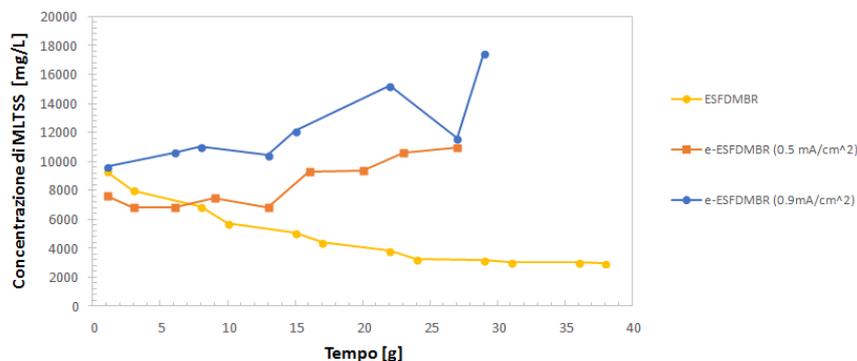


Figura 6.47 Concentrazione dei solidi MLTSS nella miscela aerata dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

L'andamento delle concentrazioni di MLVSS nel tempo è mostrato nella Figura 6.48, e, come nel caso delle concentrazioni di MLTSS, è crescente nel caso degli elettrobioreattori ed è decrescente nel caso del bioreattore operante senza processi elettrochimici.

Nel reattore ESFDMBR il rapporto tra MLVSS e MLTSS è variato tra 0,69 e 0,73, mentre negli elettrobioreattori il rapporto varia notevolmente per la presenza, all'interno della miscela aerata, di solidi derivanti dai processi elettrochimici. Tale rapporto varia tra 0,76 e 0,55 nell' e-ESFDMBR a 0,5 mA/cm² e tra 0,81 e 0,50 nell' e-ESFDMBR a 0,9 mA/cm².

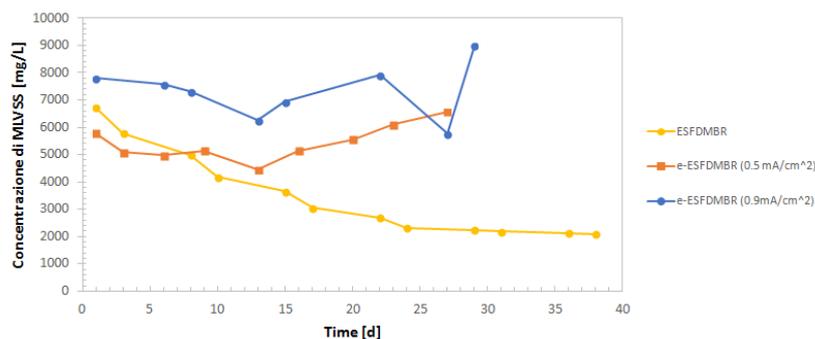


Figura 6.48 Concentrazione dei solidi MLVSS nella miscela aerata dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

Nelle Tabelle 6.15, 6.16 e 6.17 sono riportati i valori medi dei parametri fisico-chimici, nel refluo reale influente, nella miscela aerata e nel permeato, per i tre reattori analizzati: ESFDMBR, e-ESFDMBR (0,5) ed e-ESFDMBR (0,9).

Tabella 6.15 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico ESFDMBR e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]
Influente	7.61 ± 0.14	27.85 ± 1.56	3.78 ± 0.63	48.90 ± 7.43
ESFDMBR	7.62 ± 0.39	24.78 ± 0.36	7.86 ± 0.44	93.00 ± 4.16
Effluente	7.48 ± 0.28	26.65 ± 1.03	6.25 ± 0.59	78.50 ± 8.25

Tabella 6.16 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR operante con densità di 0,5 mA/cm² e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]
Influente	7.87 ± 0.18	14.82 ± 1.71	3.71 ± 1.01	37.54 ± 0.11
e-ESFDMBR (0.5)	7.87 ± 0.10	13.28 ± 2.55	9.14 ± 0.39	88.23 ± 0.04
Effluente	7.49 ± 0.12	14.67 ± 2.31	6.41 ± 0.70	62.15 ± 0.05

Tabella 6.17 Concentrazioni medie dei parametri fisico-chimico nell'influente, nel reattore biologico e-ESFDMBR operante con densità di 0,9 mA/cm² e nell'effluente

	pH	T	O ₂	O ₂
	[-]	[°C]	[mg/l]	[%]
Influente	7.97 ± 0.17	16.33 ± 2.37	4.16 ± 1.60	41.89 ± 0.15
e-ESFDMBR (0.9)	7.81 ± 0.14	15.99 ± 0.98	7.76 ± 0.50	78.89 ± 0,05
Effluente	7.50 ± 0.10	15.96 ± 1.73	5.82 ± 1.08	59.58 ± 0.11

Dal confronto dei dati è possibile notare una sostanziale variazione della temperatura dei tre sistemi analizzati, essi infatti sono stati testati in differenti periodi dell'anno in cui le temperature erano notevolmente differenti tra loro, questo ha dimostrato la completa capacità dell'innovativa membrana dinamica autoformante incapsulata di adattarsi perfettamente alle condizioni reali di operatività di un sistema di trattamento delle acque reflue.

6.5.4 Andamento dei precursori del fouling

Poiché il fouling della membrana è direttamente correlato ai precursori del fouling della membrana (SMP, EPS, TEP) (Lin et al., 2014), in questo studio, sono state studiate le concentrazioni di tali composti al fine di comprendere la loro influenza sulla formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata, sulla formazione del fouling e sulla riduzione delle concentrazioni a seguito dell'applicazione del campo elettrico. La combinazione dei processi elettrochimici agli MBR convenzionali riducono drasticamente le concentrazioni dei precursori del fouling della membrana (Ensano et al., 2016; Millanar-Marfa et al., 2018). Anche le membrane dinamiche autoformanti nascono e si sviluppano come tecnologia avanzata per la mitigazione del fouling delle membrane (Salerno et al., 2017; Xiong et al., 2014b). La combinazione

dei processi elettrochimici con membrane dinamiche autoformanti incapsulate ha permesso di ottenere un'ottima mitigazione del fouling ed avere concentrazioni di tutti i precursori minori rispetto al solo utilizzo delle membrane dinamiche autoformanti incapsulate. Nella Figura 6.49 sono riportati i valori medi delle concentrazioni di EPS ed SMP, proteine e carboidrati, e delle TEP normalizzate rispetto alle concentrazioni di MLVSS per poter procedere al confronto dei dati ottenuti.

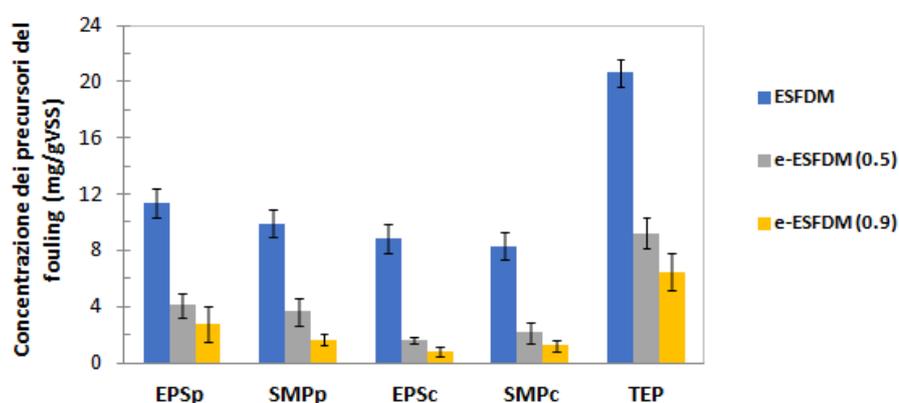


Figura 6.49 Andamento dei precursori del fouling in termini di EPS ed SMP, carboidrati e proteine) e TEP dei reattori ESFDMBR, e-ESFDMBR (0.5 mA/cm²) ed e-ESFDMBR (0.9 mA/cm²)

Le concentrazioni medie di ESPp sono state pari a $11,36 \pm 1,73$ mg/gVSS, $4,11 \pm 0,88$ mg/gVSS e $2,78 \pm 1,22$ mg/gVSS rispettivamente nel reattore ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$. Le concentrazioni medie di SMPp sono state pari a $9,92 \pm 2,57$ mg/gVSS, $3,62 \pm 0,95$ mg/gVSS e $1,66 \pm 0,44$ mg/gVSS rispettivamente nel reattore ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$.

Anche le concentrazioni medie di ESPc hanno avuto un andamento decrescente all'aumentare della densità di corrente applicata, tali concentrazioni infatti sono state pari a $8,83 \pm 0,90$ mg/gVSS, $1,63 \pm 0,20$ mg/gVSS e $0,81 \pm 0,89$ mg/gVSS rispettivamente nel reattore ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$. Le concentrazioni medie di SMPp sono state pari a $8,32 \pm 1,29$ mg/gVSS, $2,13 \pm 0,71$ mg/gVSS e $1,25 \pm 0,39$ mg/gVSS rispettivamente

nel reattore ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$.

Gli EPS trasportano gruppi funzionali ionizzabili come gruppi carbossilici, fosforici e idrossilici che, a un pH quasi neutro, li rendono di carica negativa (Lin et al., 2014), essi vengono assorbiti dagli idrossidi di alluminio che si formano nell'anodo a causa dell'ossidazione elettrolitica dell'alluminio e che risulta caricato positivamente (Le-Clech et al., 2006) portando a una riduzione dei precursori del fouling (SMP, EPS) nei reattori che hanno operato con i processi elettrochimici. Durante l'elettrocoagulazione avviene anche la neutralizzazione dei fiocchi di fango caricati negativamente e dei coagulanti elettrogeni caricati positivamente che porta ad assorbire e ridurre le concentrazioni di SMP nella miscela aerata (Hua et al., 2015).

Mediante i processi elettrochimici è inoltre possibile ridurre notevolmente le concentrazioni delle TEP all'interno del reattore biologico infatti, le concentrazioni medie di TEP sono state pari a $20,63 \pm 6,69 \text{ mg/gVSS}$, $9,22 \pm 1,07 \text{ mg/gVSS}$ e $6,48 \pm 1,34 \text{ mg/gVSS}$ rispettivamente nel reattore ESFDMBR, e-ESFDMBR a $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ed e-ESFDMBR a $0,9 \text{ mA/cm}^2$ (Figura 6.49).

La mitigazione delle concentrazioni dei precursori del fouling della membrana migliora la filtrabilità della miscela aerata, rendendo il fango meno viscoso (Borea et al., 2017) facendo ottenere dei valori di torbidità del permeato nettamente inferiori del reattore ESFDMBR.

La mitigazione dei precursori del fouling è anche dovuta all'utilizzo della membrana dinamica autoformante incapsulata, tale membrana è composta dalle sostanze presenti nella miscela aerata ed è stato dimostrato che i principali composti che compongono una membrana dinamica autoformante sono proprio i precursori del fouling (Fortunato et al., 2020a; Pollice and Vergine, 2020; Xiong et al., 2014b). Di conseguenza all'interno del reattore biologico le concentrazioni del fouling risultano molto basse anche nel caso di un reattore che opera senza processi elettrochimici.

7 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

I bioreattori a membrana (MBR) rappresentano una tecnologia promettente per la depurazione e il riutilizzo delle acque reflue in quanto sono in grado di rispettare i limiti, sempre più stringenti imposti dalle normative sulla qualità degli effluenti e sul loro utilizzo. In un impianto MBR si ha la sostituzione del sedimentatore secondario, previsto nella filiera di trattamento convenzionale a fanghi attivi, con dei moduli a membrana che separano l'effluente dai fanghi attivi mediante un processo di filtrazione, combinando i processi biologici con la filtrazione a membrana all'interno dello stesso reattore biologico. Gli MBR permettono di ottenere effluenti di altissima qualità, permettono di lavorare con alte concentrazioni di solidi sospesi nella miscela aerata e, quindi, avere una bassa produzione di fanghi, possono operare con elevata flessibilità verso le fluttuazioni delle concentrazioni influenti, e riducono il volume dei reattori e la superficie occupata dagli impianti di trattamento (Bagheri and Mirbagheri, 2018; Lin et al., 2014; Schoeberl et al., 2005) prestandosi bene per l'adeguamento di impianti esistenti. Tuttavia, lo sporcamento della membrana, definito col termine fouling, rappresenta l'ostacolo principale per l'applicazione su larga scala di tale tecnologia. Il fouling porta ad una diminuzione nel tempo della permeabilità della membrana a causa del deposito dei materiali solubili e particolati che vengono adsorbiti o semplicemente accumulati sulla superficie della membrana durante il processo di filtrazione (Bagheri and Mirbagheri, 2018) e comporta ulteriori investimenti economici per procedere alla pulizia dei moduli.

Le sostanze maggiormente responsabili dello sporcamento delle membrane sono le sostanze polimeriche extracellulari (EPS) (Lin et al., 2014; Tan et al., 2014) e i prodotti microbici solubili (SMP) (Drews et al., 2008, 2007). Negli ultimi anni a queste due categorie sono stati aggiunte le particelle di esopolimeriche trasparenti (TEP) (Borea et al., 2019; de la Torre et al., 2008; Villacorte et al., 2009) ritenute utili per la caratterizzazione del fouling.

A causa dello sporciamento della superficie filtrante della membrana è necessario intervenire con opere di mitigazione del fouling, tra queste la più frequente si basa su delle pulizie fisiche e chimiche e sulla necessità di fornire una quantità eccessiva di aria, aumentando il consumo di energia e i costi operativi, oltre a ridurre la vita utile della membrana, che deve essere sostituita comportando ulteriori costi. Oltre ai metodi sopra citati, la comunità scientifica ha studiato strategie avanzate per la mitigazione del fouling della membrana, oltre ai metodi convenzionali (Attour et al., 2014; Bagheri and Mirbagheri, 2018; Millanar-Marfa et al., 2018; Naddeo and Belgiorno, 2018; Pervez et al., 2020; L. Sun et al., 2018a).

Tra le innovazioni maggiormente promettenti molti studi hanno dimostrato che l'integrazione dei processi elettrochimici nei bioreattori a membrana (eMBR) rappresenta un approccio tecnologico alternativo per il controllo del fouling della membrana e l'aumento delle performance depurative del sistema. Diversi meccanismi elettrochimici si verificano quando un campo di corrente continua viene applicato a un bioreattore a I processi elettrochimici possono essere applicati o come pretrattamento in un manufatto separato dal reattore biologico a membrane o integrati direttamente all'interno del reattore MBR. Sebbene questi studi precedenti abbiano dimostrato il miglioramento delle performance depurative del sistema MBR e, al tempo stesso, la mitigazione del fouling (Borea et al., 2017) risulta necessario comprendere fino in fondo la reale applicazione del processo su scala reale, in quanto molti sono i problemi legati al consumo di energia, al consumo degli elettrodi che devono essere costantemente sostituiti e al possibile deterioramento della membrana che è soggetta all'applicazione del capo elettrico (Bagheri and Mirbagheri, 2018).

L'urgente necessità di utilizzare una tecnologia efficiente dal punto di vista energetico e rispettosa dell'ambiente per ridurre il fouling delle membrane e compensare il consumo di energia che ne deriva ha portato allo sviluppo di innovative membrane dinamiche autoformanti (SFDMBR) a basso costo in sostituzione delle membrane tradizionali, utilizzate per la fase di filtrazione (Sreedha et al., 2018; Xiong et al., 2014a). In tali sistemi è possibile sfruttare il fenomeno del fouling per incrementare le capacità depurative del sistema (Salerno et al., 2017).

I bioreattori a membrane dinamiche autoformanti presentano diversi vantaggi tra i quali il facile controllo del fouling, i bassi costi dei materiali

utilizzati per le membrane, l'alto flusso di permeato, il basso fabbisogno di energia e l'elevata capacità di trattamento (Xiong et al., 2016a). La caratteristica principale di questo sistema è che la membrana dinamica autoformante, supportata da materiali a basso costo come rete di materiale inerte, nylon, tessuti con dimensione dei pori in un intervallo compreso di 10-200 μm , è generata dalle sostanze presenti nella miscela liquida e funge da vera e propria membrana selettiva in quanto ha una porosità nettamente inferiore alla membrana di supporto stessa (Saleem et al., 2017; Salerno et al., 2017). Tuttavia, sebbene questi studi abbiano ottenuti significativi successi in termini di rimozioni dei contaminanti convenzionali dalle acque reflue, il principale problema di queste innovative membrane è rappresentato dal fatto che nella fase di avvio del sistema l'effluente che viene prodotto è di scarsa qualità; la dimensione dei pori del materiale di supporto per la formazione della membrana dinamica permette alle particelle di fango presenti nel reattore di non essere intrappolate e per questo di finire nell'effluente che avrà torbidità e concentrazioni di inquinanti elevate (Mohan and Nagalakshmi, 2020).

Altro problema significativo di tali membrane è rappresentato dal fatto che la membrana dinamica autoformante è fortemente influenzata dalle condizioni operative presenti nel reattore in cui essa è inserita. La concentrazione di MLSS o la concentrazione di aria insufflata incidono sia sulla formazione che sulla stabilità della membrana nel tempo che si trova a contatto diretto con la biomassa presente. La difficile comprensione delle relazioni che si creano tra la qualità del permeato e la struttura della membrana autoformante stessa ostacolano lo sviluppo di questa tecnica su vasta scala (Guan et al., 2018) richiedendo approfondimenti tecnologici per lo sviluppo di tale tecnologia.

Tra le varie soluzioni investigate per la mitigazione del fouling, l'aumento delle efficienze depurative e la riduzione delle emissioni di CO_2 negli impianti di trattamento un'innovativa soluzione di recentissima investigazione è quella che prevede l'utilizzo di inoculi costituiti da alghe e fanghi attivi (AAS-MBR algal-activated sludge Membrane Bio Reactors)(Fortunato et al., 2020a; L. Sun et al., 2018a). Il trattamento del refluo in tal caso avviene in dei replici bioreattori a membrana ma, necessita dell'utilizzo di fonti di luce artificiali affinché le alghe svolgano un processo fotoreattivo. I miglioramenti osservati si riflettono sulla qualità del permeato, sulla mitigazione del fouling e sulla riduzione delle

emissioni di CO₂ in atmosfera in quanto la CO₂ emessa dai batteri durante il processo viene assorbita e consumata per l'attività vitale delle alghe (Fortunato et al., 2020a; Yang et al., 2018). Trattandosi di una tecnologia molto recente, ad oggi, non sono presenti molti studi se non legati a impianti a scala di laboratorio. Tale tecnologia necessita quindi di una maggiore attenzione per poter sfruttare a fondo i vantaggi che sembra riesca a garantire nel processo di depurazione delle acque reflue.

Il progetto di ricerca, finanziato dal Ministero dell'Università e della Ricerca nell'ambito del Programma Operativo Nazionale Ricerca e Innovazione 2014-2020 (CCI 2014IT16M2OP005), Fondo Sociale Europeo, Azione I.1 “Dottorati Innovativi con caratterizzazione Industriale”, ha implementato nuovi ed avanzati processi MBR supportati da processi elettrochimici per:

- il controllo e la mitigazione del fouling negli MBR per l'aumento della vita utile delle membrane e la riduzione dei numeri di lavaggi chimici da effettuare;
- la riduzione dei consumi e dei costi energetici negli impianti di trattamento;
- l'aumento delle efficienze di rimozione dei contaminanti per la riduzione degli impatti ambientali;
- l'utilizzo delle acque reflue trattate per scopi agricoli e/o industriali in un'ottica di uno sviluppo sostenibile.

A tal fine, è stata effettuata un'approfondita ed accurata ricerca bibliografica sulla tecnologia MBR e sui processi elettrochimici per il trattamento delle acque reflue, nonché sulla loro combinazione con bioreattori a membrana; è stata altresì effettuata un'approfondita ricerca sulle membrane dinamiche autoformanti e sul trattamento avanzato delle acque reflue tramite reattori con inoculo alghe-fanghi attivi al fine di raccogliere le informazioni di base per poter definire il piano delle attività sperimentali. Tale ricerca ha portato alla progettazione, realizzazione ed, infine, al deposito di brevetto, di un'innovativo dispositivo di filtrazione (Naddeo et al., 2020) da utilizzare in sostituzione delle membrane tradizionali nella fase di filtrazione del processo MBR, denominato membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDM). Sono state sviluppate due diverse configurazioni sperimentali. In particolare, è stato progettato e realizzato un bioreattore

a membrana dinamica autoformante incapsulata (ESFDMBR) e un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata (e-ESFDMBR), operante a differenti densità di corrente, a scala di laboratorio per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling.

È stato inoltre progettato e realizzato un bioreattore ed un'elettrobioreattore operante con inoculo di alghe e fanghi attivi e che utilizzava per la fase di filtrazione sia membrane tradizionali (AAS-MBR ed e-AAS-MBR) che membrane dinamiche autoformanti incapsulate (AAS-ESFDMBR ed e-AAS-ESFDMBR) per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling.

Per verificare la fattibilità tecnica dell'innovativo sistema di filtrazione realizzato anche su larga scala è stato progettato e realizzato un elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota (e-ESFDMBR) operante in continuo presso l'impianto di depurazione delle acque reflue di Battipaglia (Salerno) e con l'utilizzo di un refluo reale per il trattamento avanzato e sostenibile delle acque reflue e per la mitigazione del fouling tramite la combinazione dei processi elettrochimici a differenti densità di corrente.

Sono state indagate le prestazioni complessive di trattamento dei vari sistemi studiati valutando, in particolare, la rimozione dei contaminanti presenti nelle acque reflue, i meccanismi di formazione della membrana dinamica autoformante incapsulata in relazione alla variazione della torbidità dell'effluente e alla variazione della pressione di trasmembrana, la formazione del fouling in termini di velocità di formazione e concentrazione dei principali precursori del fouling (EPS, SMP in termini di carboidrati e proteine e TEP) al variare delle diverse densità di corrente elettrica applicata (0.3, 0.5, 0.9 mA/cm²) per comprendere l'influenza del campo elettrico nel processo di depurazione e nella formazione del fouling. I risultati ottenuti con il bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata sono stati confrontati con quelli di un bioreattore a membrana convenzionale (Borea et al., 2019) al fine di verificare la reale possibilità di sostituire le membrane brevettate con le membrane tradizionali.

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.

Rimozioni avanzate di $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ sono stati osservati nell'ESFDMBR rispetto all' MBR convenzionale. Le efficienze di rimozione dell' $\text{NH}_4^+\text{-N}$ e del $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 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. Questi risultati possono essere attribuiti al ruolo svolto dall'ESFDM che sviluppa condizioni anossiche all'interno dello strato di fango formato tra le due reti di Dacron. È stato dimostrato infatti che l'alternanza di processi aerobici / anossici favorisce una buona rimozione dei composti azotati e fosfati (Mohan e Nagalakshmi, 2020).

I risultati ottenuti con l'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata hanno permesso di comprendere come l'influenza del campo elettrico giochi un ruolo rilevante nel processo di depurazione delle acque reflue, in termini di miglioramento delle performance depurative e riduzione delle concentrazioni dei precursori del fouling. All'aumentare della densità di corrente applicata si è infatti 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/cm^2 , 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/cm^2 , l'efficienza di rimozione dell'azoto ammoniacale ($\text{NH}_4\text{-N}$) 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/cm^2 . 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/cm^2 . 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.

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.

I risultati ottenuti con l'elettrobioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata a scala pilota, operante in continuo con refluo reale, ha permesso di comprendere come il sistema di filtrazione brevettato riesca ad adattarsi alle condizioni reali di fluttuazione delle concentrazioni di inquinanti in ingresso e alla variazione delle condizioni meteorologiche; sono stati testati differenti densità di corrente (0, 0,5, 0,9 mA/cm²) per comprendere l'influenza del campo elettrico anche in queste differenti condizioni operative. I risultati ottenuti hanno dimostrato la possibilità di effettuare un trattamento avanzato delle acque reflue tramite sistemi sostenibili ed economici. 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/cm², 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/cm², e un valore di $73,78 \pm 4,89$ % nel caso del reattore con densità di corrente pari a 0,9 mA/cm². L'incremento dell'NH₄-N è stato solo del 1,71 % nell'e-ESFDMBR a 0,9 mA/cm² e del 1,49 % nell'e-ESFDMBR a 0,5 mA/cm² 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 (PO₄-P) grazie al verificarsi dei processi elettrochimici ampiamente discussi. Sia l'e-ESFDMBR operante con densità di corrente pari a 0,5 mA/cm² che quello che ha operato con densità di corrente pari a 0,9 mA/cm² 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 gli studi condotti e i risultati ottenuti in questo studio abbiano permesso di sviluppare delle soluzioni altamente innovative ed eco-sostenibili per il trattamento avanzato delle acque reflue tramite la combinazione di processi elettrochimici e membrane dinamiche autoformanti e a basso costo per uno sviluppo sostenibile dal punto di vista ambientale, economico e sociale.

Nonostante siano stati ottenuti importanti risultati resta la necessità di approfondire, tramite ulteriori studi, i seguenti aspetti:

- ingegnerizzazione delle membrane dinamiche autoformanti incapsulate tramite la realizzazione industriale dei moduli brevettati nel presente studio;
- verifica della fattibilità tecnica per l'applicazione su vasta scala di una membrana dinamica autoformante incapsulata per la depurazione delle acque reflue reali;
- verifica della fattibilità tecnica ed economica per l'applicazione su vasta scala dei processi elettrochimici a un bioreattore a membrana dinamica autoformante incapsulata per la depurazione delle acque reflue reali, al fine di verificare l'influenza dei processi elettrochimici sulla biodegradabilità e, quindi, la rimozione dei composti presenti nelle acque reflue e la mitigazione del fouling di membrana;
- applicazione su scala pilota e reale, con utilizzo di refluo reale, del processo biologico con utilizzo di inoculo costituito da alghe e fango attivo, sia con che senza l'applicazione dei processi elettrochimici e verifica delle differenti performance depurative ottenute con membrane tradizionali che con membrane dinamiche autoformanti incapsulate, in termini di performance depurative e mitigazione del fouling;
- analisi dettagliata in termini di costi e bilancio energetico di tutti i sistemi proposti, sia su scala pilota che a scala reale.

BIBLIOGRAFIA

- Ahmar Siddiqui, M., Dai, J., Guan, D., Chen, G., 2019. Exploration of the formation of self-forming dynamic membrane in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Sep. Purif. Technol.* 212, 757–766. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.065>
- Allredge, A.L., Passow, U., Logan, B.E., 1993. The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 40, 1131–1140. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90129-Q](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90129-Q)
- Arruda Fatibello, S.H.S., Henriques Vieira, A.A., Fatibello-Filho, O., 2004. A rapid spectrophotometric method for the determination of transparent exopolymer particles (TEP) in freshwater. *Talanta* 62, 81–85. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00417-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00417-X)
- Aslam, M., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., Kim, J., 2017. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chem. Eng. J.* 307, 897–913. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.144>
- Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F., Leclerc, J.-P., 2014. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 123, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030>
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R., 2006. Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *J. Membr. Sci.* 281, 42–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.014>
- Bagheri, M., Mirbagheri, S.A., 2018. Critical review of fouling mitigation strategies in membrane bioreactors treating water and wastewater. *Bioresour. Technol.* 258, 318–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.026>
- Bani-Melhem, K., Elektorowicz, M., 2011. Performance of the submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) with iron

- electrodes for wastewater treatment and fouling reduction. *J. Membr. Sci.* 379, 434–439.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.017>
- Bani-Melhem, K., Elektorowicz, M., 2010. Development of a Novel Submerged Membrane Electro-Bioreactor (SMEBR): Performance for Fouling Reduction. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3298–3304. <https://doi.org/10.1021/es902145g>
- Bani-Melhem, K., Smith, E., 2012. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. *Chem. Eng. J.* 198–199, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.065>
- Bayar, S., Karagunduz, A., Keskinler, B., 2016. Influences of electroosmosis and electrophoresis on permeate flux and membrane fouling in submerged membrane bioreactors (SMBRs). *Water Sci. Technol.* 74, 766–776. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.280>
- Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T., Sozbir, M., 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.002>
- Beier, S.P., Guerra, M., Garde, A., Jonsson, G., 2006. Dynamic microfiltration with a vibrating hollow fiber membrane module: Filtration of yeast suspensions. *J. Membr. Sci.* 281, 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.051>
- Beier, S.P., Jonsson, G., 2010. Critical flux determination by flux-stepping. *AIChE J.* 56, 1739–1747. <https://doi.org/10.1002/aic.12099>
- Berman, T., Mizrahi, R., Dosoretz, C.G., 2011. Transparent exopolymer particles (TEP): A critical factor in aquatic biofilm initiation and fouling on filtration membranes. *Desalination* 276, 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.046>
- Besha, A.T., Gebreyohannes, A.Y., Tufa, R.A., Bekele, D.N., Curcio, E., Giorno, L., 2017. Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. *J.*

- Environ. Chem. Eng. 5, 2395–2414.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.027>
- Bianchi, G., Mussini, T., 1976. *Elettrochimica*. Elsevier Masson.
- Bilad, M.R., Mezohegyi, G., Declerck, P., Vankelecom, I.F.J., 2012. Novel magnetically induced membrane vibration (MMV) for fouling control in membrane bioreactors. *Water Res.* 46, 63–72.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.026>
- Boero, V.J., Bowers, A.R., Eckenfelder, W.W., 1996. Molecular weight distribution of soluble microbial products in biological systems. *Water Sci. Technol., Water Quality International '96 Part 3: Modelling of Activated Sludge Processes; Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes; Anaerobic Biological Treatment; Biofouling* 34, 241–248.
[https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00651-8](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00651-8)
- Bonomo, L., 2008. *Trattamenti delle acque reflue*. McGraw-Hill Education.
- Borea, L., Ensano, B.M.B., Hasan, S.W., Balakrishnan, M., Belgiorno, V., de Luna, M.D.G., Ballesteros, F.C., Naddeo, V., 2019. Are pharmaceuticals removal and membrane fouling in electromembrane bioreactor affected by current density? *Sci. Total Environ.* 692, 732–740.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.149>
- Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., 2017. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 321–333. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7786-7>
- Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., Choo, K.-H., 2018. Control of quorum sensing signals and emerging contaminants in electrochemical membrane bioreactors. *Bioresour. Technol.* 269, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.041>
- Cai, D., Huang, J., Liu, G., Li, M., Yu, Y., Meng, F., 2018. Effect of support material pore size on the filtration behavior of dynamic

- membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 255, 359–363. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.007>
- Cai, W., Zhang, Z., Ren, G., Shen, Q., Hou, Y., Ma, A., Deng, Y., Wang, A., Liu, W., 2016. Quorum sensing alters the microbial community of electrode-respiring bacteria and hydrogen scavengers toward improving hydrogen yield in microbial electrolysis cells. *Appl. Energy* 183, 1133–1141. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.074>
- Carucci, A., 2009. Tecnologie innovative per il trattamento biologico delle acque reflue. Presented at the Tecnologie innovative per il trattamento biologico delle acque reflue. Atti dell'incontro sul tema: Tecnologie innovative per la movimentazione e il trattamento dei fluidi.
- Castro-Muñoz, R., Galiano, F., Figoli, A., 2020. Recent advances in pervaporation hollow fiber membranes for dehydration of organics. *Chem. Eng. Res. Des.* 164, 68–85. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.09.028>
- Chae, S.-R., Wang, S., Hendren, Z.D., Wiesner, M.R., Watanabe, Y., Gunsch, C.K., 2009. Effects of fullerene nanoparticles on *Escherichia coli* K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. *J. Membr. Sci.* 329, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.12.023>
- Chang, I., Lee, C., Ahn, K.H., 1999. Membrane Filtration Characteristics in Membrane-Coupled Activated Sludge System: The Effect of Floc Structure on Membrane Fouling. <https://doi.org/10.1081/SS-100100736>
- Chang, M.-C., Horng, R.-Y., Shao, H., Hu, Y.-J., 2006. Performance and filtration characteristics of non-woven membranes used in a submerged membrane bioreactor for synthetic wastewater treatment. *Desalination, International Congress on Membranes and Membrane Processes* 191, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.032>
- Chang, W.-K., Hu, A.Y.-J., Horng, R.-Y., Tzou, W.-Y., 2007. Membrane bioreactor with nonwoven fabrics as solid–liquid separation media for wastewater treatment. *Desalination, Wastewater*

- Reclamation and Reuse for Sustainability 202, 122–128.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.047>
- Cho, J., Song, K.-G., Hyup Lee, S., Ahn, K.-H., 2005. Sequencing anoxic/anaerobic membrane bioreactor (SAM) pilot plant for advanced wastewater treatment. *Desalination, Membranes in Drinking and Industrial Water Production* 178, 219–225.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.12.018>
- Chu, H., Cao, D., Jin, W., Dong, B., 2008. Characteristics of bio-diatomite dynamic membrane process for municipal wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 325, 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.040>
- Chu, H., Zhang, Y., Zhou, X., Zhao, Y., Dong, B., Zhang, H., 2014. Dynamic membrane bioreactor for wastewater treatment: Operation, critical flux, and dynamic membrane structure. *J. Membr. Sci.* 450, 265–271.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.045>
- Chu, L., Li, S., 2006. Filtration capability and operational characteristics of dynamic membrane bioreactor for municipal wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 51, 173–179.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.01.009>
- Chuang, S.-H., Lin, P.-K., Chang, W.-C., 2011. Dynamic fouling behaviors of submerged nonwoven bioreactor for filtration of activated sludge with different SRT. *Bioresour. Technol.* 102, 7768–7776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.016>
- Claquin, P., Probert, I., Lefebvre, S., Veron, B., 2008. Effects of temperature on photosynthetic parameters and TEP production in eight species of marine microalgae. *Aquat. Microb. Ecol.* 51, 1–11. <https://doi.org/10.3354/ame01187>
- Costa, A.R., de Pinho, M.N., Elimelech, M., 2006. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* 281, 716–725.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.044>

- D'Antonio, G., Pirozzi, F., 2018. I trattamenti biologici delle acque reflue e dei rifiuti: aspetti introduttivi. Presented at the Trattamenti biologici avanzati - BioMAc 2018, ASTER.
- de la Torre, T., Lesjean, B., Drews, A., Kraume, M., 2008. Monitoring of transparent exopolymer particles (TEP) in a membrane bioreactor (MBR) and correlation with other fouling indicators. *Water Sci. Technol.* 58, 1903–1909. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.752>
- de Vries, H.J., Stams, A.J.M., Plugge, C.M., 2020. Biodiversity and ecology of microorganisms in high pressure membrane filtration systems. *Water Res.* 172, 115511. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115511>
- Ding, A., Fan, Q., Cheng, R., Sun, G., Zhang, M., Wu, D., 2018. Impacts of applied voltage on microbial electrolysis cell-anaerobic membrane bioreactor (MEC-AnMBR) and its membrane fouling mitigation mechanism. *Chem. Eng. J.* 333, 630–635. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.190>
- Drews, A., Mante, J., Iversen, V., Vocks, M., Lesjean, B., Kraume, M., 2007. Impact of ambient conditions on SMP elimination and rejection in MBRs. *Water Res.* 41, 3850–3858. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.046>
- Drews, A., Vocks, M., Bracklow, U., Iversen, V., Kraume, M., 2008. Does fouling in MBRs depend on SMP? *Desalination* 231, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.042>
- Duan, L., Song, Y., Xia, S., Li, J., Hermanowicz, S.W., 2010. The Microbial Community Structures in Two Membrane Bioreactors Detected by Microarray, in: 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. Presented at the 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5518267>
- ElNaker, N.A., Elektorowicz, M., Naddeo, V., Hasan, S.W., Yousef, A.F., 2018. Assessment of Microbial Community Structure and Function in Serially Passaged Wastewater Electro-Bioreactor

- Sludge: An Approach to Enhance Sludge Settleability. *Sci. Rep.* 8, 7013. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25509-2>
- El-Safty, S.A., Hoa, N.D., Shenashen, M.A., 2012. Topical Developments of Nanoporous Membrane Filters for Ultrafine Noble Metal Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 5439–5450. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200629>
- Ensano, B.M.B., Borea, L., Naddeo, V., Belgiorno, V., de Luna, M.D.G., Ballesteros, F.C.J., 2016. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. *Front. Environ. Sci.* 4. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00057>
- Ensano, B.M.B., Borea, L., Naddeo, V., de Luna, M.D.G., Belgiorno, V., 2019. Control of emerging contaminants by the combination of electrochemical processes and membrane bioreactors. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 1103–1112. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9097-z>
- Ersahin, M.E., Ozgun, H., Dereli, R.K., Ozturk, I., Roest, K., van Lier, J.B., 2012. A review on dynamic membrane filtration: Materials, applications and future perspectives. *Bioresour. Technol.* 122, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.086>
- Ersahin, M.E., Ozgun, H., Tao, Y., van Lier, J.B., 2014. Applicability of dynamic membrane technology in anaerobic membrane bioreactors. *Water Res.* 48, 420–429. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.054>
- Ersahin, M.E., Tao, Y., Ozgun, H., Spanjers, H., Lier, J.B. van, 2016. Characteristics and role of dynamic membrane layer in anaerobic membrane bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.* 113, 761–771. <https://doi.org/10.1002/bit.25841>
- Esparza-Soto, M., Westerhoff, P., 2003. Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass. *Water Res.* 37, 2301–2310. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00630-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00630-9)
- Fan, B., Huang, X., 2002. Characteristics of a Self-Forming Dynamic Membrane Coupled with a Bioreactor for Municipal Wastewater

- Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5245–5251.
<https://doi.org/10.1021/es025789n>
- Fan, F., Zhou, H., Husain, H., 2006. Identification of wastewater sludge characteristics to predict critical flux for membrane bioreactor processes. *Water Res.* 40, 205–212.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.037>
- Faust, L., Temmink, H., Zwijnenburg, A., Kemperman, A.J.B., Rijnaarts, H.H.M., 2014. Effect of dissolved oxygen concentration on the biofloculation process in high loaded MBRs. *Water Res.* 66, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.022>
- Feng, Y., Feng, J., Shu, Q.L., 2018. Isolation and characterization of heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying *Klebsiella pneumoniae* and *Klebsiella variicola* strains from various environments. *J. Appl. Microbiol.* 124, 1195–1211.
<https://doi.org/10.1111/jam.13703>
- Fitriyah, D., Wahyudi, A.T., Rusmana, I., 2015. Characterization of Bacteria Producing Acyl Homoserine Lactone (AHL) Lactonase from Agricultural Lands 10.
- Flemming, H.-C., Wingender, J., 2001. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part I: Structural and ecological aspects | *Water Science and Technology* | IWA Publishing. *Water Sci. Technol.* 43.
- Fortunato, L., Lamprea, A.F., Leiknes, T., 2020a. Evaluation of membrane fouling mitigation strategies in an algal membrane photobioreactor (AMPBR) treating secondary wastewater effluent. *Sci. Total Environ.* 708, 134548.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134548>
- Fortunato, L., Lamprea, A.F., Leiknes, T., 2020b. Evaluation of membrane fouling mitigation strategies in an algal membrane photobioreactor (AMPBR) treating secondary wastewater effluent. *Sci. Total Environ.* 708, 134548.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134548>
- Fuchs, W., Resch, C., Kernstock, M., Mayer, M., Schoeberl, P., Braun, R., 2005. Influence of operational conditions on the performance

- of a mesh filter activated sludge process. *Water Res.* 39, 803–810. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.001>
- Germain, E., Stephenson, T., 2005. Biomass Characteristics, Aeration and Oxygen Transfer in Membrane Bioreactors: Their Interrelations Explained by a Review of Aerobic Biological Processes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4, 223. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-2097-3>
- Ghirardello, mattia, 2015. Redazione di una Procedura Operativa Standard per il “CDC Biofilm Reactor.”
- Giwa, A., Ahmed, I., Hasan, S.W., 2015. Enhanced sludge properties and distribution study of sludge components in electrically-enhanced membrane bioreactor. *J. Environ. Manage.* 159, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.035>
- Gkotsis, P.K., Zouboulis, A.I., 2019. Biomass Characteristics and Their Effect on Membrane Bioreactor Fouling. *Molecules* 24, 2867. <https://doi.org/10.3390/molecules24162867>
- González, C., Marciniak, J., Villaverde, S., León, C., García, P.A., Muñoz, R., 2008. Efficient nutrient removal from swine manure in a tubular biofilm photo-bioreactor using algae-bacteria consortia. *Water Sci. Technol.* 58, 95–102. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.655>
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Res.* 111, 297–317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>
- Guan, D., Dai, J., Watanabe, Y., Chen, G., 2018. Changes in the physical properties of the dynamic layer and its correlation with permeate quality in a self-forming dynamic membrane bioreactor. *Water Res.* 140, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.041>
- Guo, W.S., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Xing, W., 2008. Comparison of membrane bioreactor systems in wastewater treatment. *Desalination, Selected Papers Presented at the 4th International*

- IWA Conference on Membranes for Water and Wastewater Treatment, 15-17 May 2007, Harrogate, UK. Guest Edited by Simon Judd; and Papers Presented at the International Workshop on Membranes and Solid-Liquid Separation Processes, 11 July 2007, INSA, Toulouse, France. Guest edited by Saravanamuthu Vigneswaran and Jaya Kandasamy 231, 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.039>
- Gurung, K., Ncibi, M.C., Sillanpää, M., 2019. Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times. *Sci. Total Environ.* 667, 671–680. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.308>
- Hacıfazlıoğlu, M.C., Parlar, İ., Pek, T.Ö., Kabay, N., 2019. Evaluation of chemical cleaning to control fouling on nanofiltration and reverse osmosis membranes after desalination of MBR effluent. *Desalination* 466, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.05.003>
- Hakak zade, E., Mollahosseini, A., 2021. Application of reusable flat-membrane in electro-membrane extraction for tamsulosin hydrochloride determination in cleaning validation samples of sterile production line equipment by RP-HPLC. *Eur. J. Pharm. Sci.* 105793. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2021.105793>
- Hasan, S.W., Elektorowicz, M., Oleszkiewicz, J.A., 2014. Start-up period investigation of pilot-scale submerged membrane electro-bioreactor (SMEBR) treating raw municipal wastewater. *Chemosphere* 97, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.009>
- Hosseinzadeh, M., Bidhendi, G.N., Torabian, A., Mehrdadi, N., Pourabdullah, M., 2015. A new flat sheet membrane bioreactor hybrid system for advanced treatment of effluent, reverse osmosis pretreatment and fouling mitigation. *Bioresour. Technol.* 192, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.066>
- Hu, G., Liu, X., Wang, Z., Du, X., Wang, X., 2021. Comparison of fouling behaviors between activated sludge suspension in MBR and EPS model solutions: A new combined model. *J. Membr. Sci.* 621, 119020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119020>

- Hu, Y., Wang, X.C., Sun, Q., Ngo, H.H., Yu, Z., Tang, J., Zhang, Q., 2017. Characterization of a hybrid powdered activated carbon-dynamic membrane bioreactor (PAC-DMBR) process with high flux by gravity flow: Operational performance and sludge properties. *Bioresour. Technol.* 223, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.036>
- Hu, Y., Wang, X.C., Tian, W., Ngo, H.H., Chen, R., 2016a. Towards stable operation of a dynamic membrane bioreactor (DMBR): Operational process, behavior and retention effect of dynamic membrane. *J. Membr. Sci.* 498, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.009>
- Hu, Y., Wang, X.C., Tian, W., Ngo, H.H., Chen, R., 2016b. Towards stable operation of a dynamic membrane bioreactor (DMBR): Operational process, behavior and retention effect of dynamic membrane. *J. Membr. Sci.* 498, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.009>
- Hua, L.-C., Huang, C., Su, Y.-C., Nguyen, T.-N.-P., Chen, P.-C., 2015. Effects of electro-coagulation on fouling mitigation and sludge characteristics in a coagulation-assisted membrane bioreactor. *J. Membr. Sci.* 495, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.062>
- Huang, J., Wu, X., Cai, D., Chen, G., Li, D., Yu, Y., Petrik, L.F., Liu, G., 2019. Linking solids retention time to the composition, structure, and hydraulic resistance of biofilms developed on support materials in dynamic membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.* 581, 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.033>
- Ibeid, S., Elektorowicz, M., Oleszkiewicz, J.A., 2015. Electro-conditioning of activated sludge in a membrane electro-bioreactor for improved dewatering and reduced membrane fouling. *J. Membr. Sci.* 494, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.051>
- Ibeid, S., Elektorowicz, M., Oleszkiewicz, J.A., 2013. Modification of activated sludge properties caused by application of continuous and intermittent current. *Water Res.* 47, 903–910. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.020>

- Iorhemen, O.T., Hamza, R.A., Tay, J.H., 2016. Membrane Bioreactor (MBR) Technology for Wastewater Treatment and Reclamation: Membrane Fouling. *Membranes* 6, 33. <https://doi.org/10.3390/membranes6020033>
- Jegatheesan, V., Pramanik, B.K., Chen, J., Navaratna, D., Chang, C.-Y., Shu, L., 2016. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. *Bioresour. Technol.* 204, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.006>
- Jiang, T., Kennedy, M.D., Guinzbourg, B.F., Vanrolleghem, P.A., Schippers, J.C., 2005. Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism. *Water Sci. Technol.* 51, 19–25. <https://doi.org/10.2166/wst.2005.0617>
- Jinhua, P., Fukushi, K., Yamamoto, K., 2006. Bacterial Community Structure on Membrane Surface and Characteristics of Strains Isolated from Membrane Surface in Submerged Membrane Bioreactor. *Sep. Sci. Technol.* 41, 1527–1549. <https://doi.org/10.1080/01496390600683571>
- Jinsong, Z., Chuan, C.H., Jiti, Z., Fane, A.G., 2006. Effect of Sludge Retention Time on Membrane Bio-Fouling Intensity in a Submerged Membrane Bioreactor. *Sep. Sci. Technol.* 41, 1313–1329. <https://doi.org/10.1080/01496390600683647>
- Juang, R.-S., Lin, K.-H., 2004. Flux recovery in the ultrafiltration of suspended solutions with ultrasound. *J. Membr. Sci.* 243, 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.013>
- Judd, S., 2010. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier.
- Judd, S., 2008. The status of membrane bioreactor technology. *Trends Biotechnol.* 26, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2007.11.005>
- Khan, M.A., Ngo, H.H., Guo, W., Liu, Y., Chang, S.W., Nguyen, D.D., Nghiem, L.D., Liang, H., 2018. Can membrane bioreactor be a smart option for water treatment? *Bioresour. Technol. Rep.* 4, 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.09.002>

- Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *J. Environ. Manage.* 128, 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
- Kim, H.-G., Jang, H.-N., Kim, H.-M., Lee, D.-S., Chung, T.-H., 2010. Effect of an electro phosphorous removal process on phosphorous removal and membrane permeability in a pilot-scale MBR. *Desalination* 250, 629–633. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.038>
- Kimura, K., Kakuda, T., Iwasaki, H., 2019. Membrane fouling caused by lipopolysaccharides: A suggestion for alternative model polysaccharides for MBR fouling research. *Sep. Purif. Technol.* 223, 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.059>
- Kimura, K., Watanabe, Y., Ohkuma, N., 2000. Filtration resistance and efficient cleaning methods of the membrane with fixed nitrifiers. *Water Res.* 34, 2895–2904. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00040-3)
- Kiso, Y., Jung, Y.-J., Park, M.-S., Wang, W., Shimase, M., Yamada, T., Min, K.-S., 2005. Coupling of sequencing batch reactor and mesh filtration: Operational parameters and wastewater treatment performance. *Water Res.* 39, 4887–4898. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.05.025>
- Kumar Khuntia, H., Hameed, S., Janardhana, N., Chanakya, H., 2019. Greywater treatment in aerobic bio-reactor with macropore mesh filters. *J. Water Process Eng.* 28, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.013>
- Lade, H., Paul, D., Kweon, J.H., 2014. Isolation and Molecular Characterization of Biofouling Bacteria and Profiling of Quorum Sensing Signal Molecules from Membrane Bioreactor Activated Sludge. *Int. J. Mol. Sci.* 15, 2255–2273. <https://doi.org/10.3390/ijms15022255>
- Le-Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 284, 17–53. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019>

- Lee, C.S., Lee, S.-A., Ko, S.-R., Oh, H.-M., Ahn, C.-Y., 2015. Effects of photoperiod on nutrient removal, biomass production, and algal-bacterial population dynamics in lab-scale photobioreactors treating municipal wastewater. *Water Res.* 68, 680–691. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.029>
- Lee, D.-Y., Li, Y.-Y., Noike, T., 2009. Continuous H₂ production by anaerobic mixed microflora in membrane bioreactor. *Bioresour. Technol.* 100, 690–695. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.056>
- Lee, S.-A., Lee, N., Ahn, H.-M.O. and C.-Y., 2019. Enhanced and Balanced Microalgal Wastewater Treatment (COD, N, and P) by Interval Inoculation of Activated Sludge 29, 1434–1443. <https://doi.org/10.4014/jmb.1905.05034>
- Lee, S.-H., Hong, T.I., Kim, B., Hong, S., Park, H.-D., 2014. Comparison of bacterial communities of biofilms formed on different membrane surfaces. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 30, 777–782. <https://doi.org/10.1007/s11274-013-1460-8>
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Schrotter, J.-C., Recherche, A., 2004. Membrane-aided biological wastewater treatment — an overview of applied systems. *Membr. Technol.* 2004, 5–10. [https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(04\)00200-9](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(04)00200-9)
- Liang, S., Qu, L., Meng, F., Han, X., Zhang, J., 2013. Effect of sludge properties on the filtration characteristics of self-forming dynamic membranes (SFDMs) in aerobic bioreactors: Formation time, filtration resistance, and fouling propensity. *J. Membr. Sci.* 436, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.021>
- Lim, A.L., Bai, R., 2003. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater. *J. Membr. Sci.* 216, 279–290. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00083-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00083-8)
- Lin, H., Zhang, M., Wang, F., Meng, F., Liao, B.-Q., Hong, H., Chen, J., Gao, W., 2014. A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies. *J. Membr. Sci.* 460, 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.02.034>

- Liu, H., Yang, C., Pu, W., Zhang, J., 2009. Formation mechanism and structure of dynamic membrane in the dynamic membrane bioreactor. *Chem. Eng. J.* 148, 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.08.043>
- Loderer, C., Wörle, A., Fuchs, W., 2012. Influence of Different Mesh Filter Module Configurations on Effluent Quality and Long-Term Filtration Performance. *Environ. Sci. Technol.* 46, 3844–3850. <https://doi.org/10.1021/es204636s>
- Luo, J., Lv, P., Zhang, J., Fane, A.G., McDougald, D., Rice, S.A., 2017. Succession of biofilm communities responsible for biofouling of membrane bio-reactors (MBRs). *PLOS ONE* 12, e0179855. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179855>
- Malaeb, L., Katuri, K.P., Logan, B.E., Maab, H., Nunes, S.P., Saikaly, P.E., 2013. A Hybrid Microbial Fuel Cell Membrane Bioreactor with a Conductive Ultrafiltration Membrane Biocathode for Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11821–11828. <https://doi.org/10.1021/es4030113>
- Mallevalle, J., Odendaal, P.E., Wiesner, M.R., American Water Works Association Research Foundation, Lyonnaise des Eaux, Water Research Commission of South Africa, AWWA, AWWARF, LdE, WRC, 1996. *Water treatment membrane processes*. McGraw-Hill, New York, NY.
- Maza-Márquez, P., Vilchez-Vargas, R., Kerckhof, F.M., Aranda, E., González-López, J., Rodelas, B., 2016. Community structure, population dynamics and diversity of fungi in a full-scale membrane bioreactor (MBR) for urban wastewater treatment. *Water Res.* 105, 507–519. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.09.021>
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Res.* 43, 1489–1512. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.044>
- Meng, F., Zhang, H., Yang, F., Zhang, S., Li, Y., Zhang, X., 2006. Identification of activated sludge properties affecting membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Sep. Purif.*

- Technol. 51, 95–103.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.01.002>
- Meng, S., Liu, Y., 2013. Alginate block fractions and their effects on membrane fouling. *Water Res.* 47, 6618–6627.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.037>
- Mikkelsen, L.H., Keiding, K., 2002. The shear sensitivity of activated sludge: an evaluation of the possibility for a standardised floc strength test. *Water Res.* 36, 2931–2940.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00518-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00518-8)
- Millanar-Marfa, J.M.J., Borea, L., Castrogiovanni, F., Hasan, S.W., Choo, K.-H., Korshin, G.V., Luna, M.D.G. de, Jr, F.C.B., Belgiorno, V., Naddeo, V., 2021. Self-forming Dynamic Membranes for Wastewater Treatment. *Sep. Purif. Rev.* 0, 1–17.
<https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1887223>
- Millanar-Marfa, J.M.J., Borea, L., de Luna, M.D.G., Ballesteros, F.C., Belgiorno, V., Naddeo, V., 2018. Fouling Mitigation and Wastewater Treatment Enhancement through the Application of an Electro Moving Bed Membrane Bioreactor (eMB-MBR). *Membranes* 8. <https://doi.org/10.3390/membranes8040116>
- Mohan, S.M., Nagalakshmi, S., 2020. A review on aerobic self-forming dynamic membrane bioreactor: Formation, performance, fouling and cleaning. *J. Water Process Eng.* 37, 101541.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101541>
- Mutamim, N.S.A., Noor, Z.Z., Hassan, M.A.A., Olsson, G., 2012. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. *Desalination* 305, 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.033>
- Naddeo, V., Belgiorno, V., 2018. Meccanismi di formazione del fouling nei bioreattori a membrane. Presented at the TRATTAMENTI BIOLOGICI AVANZATI BioMAc 2018, ASTER.
- Naddeo, V., Borea, L., Castrogiovanni, F., Belgiorno, V., Napodano, P., 2020. UNITÀ, DISPOSITIVO, METODO E SISTEMA DI FILTRAZIONE PER IL TRATTAMENTO AVANZATO E SOSTENIBILE DI ACQUE REFLUE. 102020000025054.

- Nezammahalleh, H., Ghanati, F., Adams, T.A., Nosrati, M., Shojaosadati, S.A., 2016. Effect of moderate static electric field on the growth and metabolism of *Chlorella vulgaris*. *Bioresour. Technol.* 218, 700–711. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.018>
- Ng, H.Y., Hermanowicz, S.W., 2005. Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristics. *Water Res.* 39, 981–992. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.014>
- Ngo, M.T.T., Ueyama, T., Makabe, R., Bui, X.-T., Nghiem, L.D., Nga, T.T.V., Fujioka, T., 2021. Fouling behavior and performance of a submerged flat-sheet nanofiltration membrane system for direct treatment of secondary wastewater effluent. *J. Water Process Eng.* 41, 101991. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101991>
- Nguyen, T.-T.-D., Nguyen, T.-T., An Binh, Q., Bui, X.-T., Ngo, H.H., Vo, H.N.P., Andrew Lin, K.-Y., Vo, T.-D.-H., Guo, W., Lin, C., Breider, F., 2020. Co-culture of microalgae-activated sludge for wastewater treatment and biomass production: Exploring their role under different inoculation ratios. *Bioresour. Technol.* 314, 123754. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123754>
- Ouyang, Y., Hu, Y., Huang, J., Gu, Y., Shi, Y., Yi, K., Yang, Y., 2020. Effects of exogenous quorum quenching on microbial community dynamics and biofouling propensity of activated sludge in MBRs. *Biochem. Eng. J.* 157, 107534. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107534>
- Padhi, S.K., Tripathy, S., Sen, R., Mahapatra, A.S., Mohanty, S., Maiti, N.K., 2013. Characterisation of heterotrophic nitrifying and aerobic denitrifying *Klebsiella pneumoniae* CF-S9 strain for bioremediation of wastewater. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 78, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.01.001>
- Park, S.J., Yoon, J.C., Shin, K.-S., Kim, E.H., Yim, S., Cho, Y.-J., Sung, G.M., Lee, D.-G., Kim, S.B., Lee, D.-U., Woo, S.-H., Koopman, B., 2007. Dominance of endospore-forming bacteria on a Rotating Activated Bacillus Contactor biofilm for advanced wastewater treatment. *J. Microbiol. Seoul Korea* 45, 113–121.

- Passow, U., 2002. Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments. *Prog. Oceanogr.* 55, 287–333. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(02\)00138-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(02)00138-6)
- Pervez, M.N., Balakrishnan, M., Hasan, S.W., Choo, K.-H., Zhao, Y., Cai, Y., Zarra, T., Belgiorno, V., Naddeo, V., 2020. A critical review on nanomaterials membrane bioreactor (NMs-MBR) for wastewater treatment. *Npj Clean Water* 3, 1–21. <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00090-2>
- Pollice, A., Laera, G., Blonda, M., 2004. Biomass growth and activity in a membrane bioreactor with complete sludge retention. *Water Res.* 38, 1799–1808. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.016>
- Pollice, A., Vergine, P., 2020. 10 - Self-forming dynamic membrane bioreactors (SFD MBR) for wastewater treatment: Principles and applications, in: Mannina, G., Pandey, A., Larroche, C., Ng, H.Y., Ngo, H.H. (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, pp. 235–258. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819854-4.00010-1>
- Poojamnong, K., Tungsudjawong, K., Khongnakorn, W., Jutaporn, P., 2020. Characterization of reversible and irreversible foulants in membrane bioreactor (MBR) for eucalyptus pulp and paper mill wastewater treatment using fluorescence regional integration. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104231. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104231>
- Poostchi, A.A., Mehriani, M.R., Rezvani, F., Sarrafzadeh, M.H., 2012. Low-cost monofilament mesh filter used in membrane bioreactor process: Filtration characteristics and resistance analysis. *Desalination* 286, 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.002>
- Purkait, M.K., Sinha, M.K., Mondal, P., Singh, R., 2018. Chapter 2 - pH-Responsive Membranes, in: Purkait, M.K., Sinha, M.K., Mondal, P., Singh, R. (Eds.), *Interface Science and Technology, Stimuli Responsive Polymeric Membranes*. Elsevier, pp. 39–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00002-4>
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barceló, D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater

- Treatment Technology, in: Barceló, D., Petrovic, M. (Eds.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 37–101. https://doi.org/10.1007/698_5_093
- Rahman, Md.M., Salleh, M.A.Mohd., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., Ra, C.S., 2014a. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arab. J. Chem., Special Issue: Environmental Chemistry* 7, 139–155. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- Rahman, Md.M., Salleh, M.A.Mohd., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M.M., Ra, C.S., 2014b. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arab. J. Chem., Special Issue: Environmental Chemistry* 7, 139–155. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- Ren, X., Shon, H.K., Jang, N., Lee, Y.G., Bae, M., Lee, J., Cho, K., Kim, I.S., 2010. Novel membrane bioreactor (MBR) coupled with a nonwoven fabric filter for household wastewater treatment. *Water Res.* 44, 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.013>
- Rezvani, F., Mehrnia, M.R., Poostchi, A.A., 2014. Optimal operating strategies of SFDM formation for MBR application. *Sep. Purif. Technol.* 124, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.028>
- Ricco, D., Naddeo, V., Belgiorno, V., 2013. Il ruolo dei polisaccaridi nella formazione del fouling. Presented at the Bioreattori a membrane per la depurazione delle acque reflue.
- Rosenberger, S., Evenblij, H., Tepoele, S., Wintgens, T., Laabs, C., 2005. 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.* 263, 113–126. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.010>
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.-C., 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for

- municipal wastewater treatment. *Water Res.* 40, 710–720. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.028>
- Rusanowska, P., Cydzik-Kwiatkowska, A., Wojnowska-Baryła, I., 2019. Microbial Origin of Excreted DNA in Particular Fractions of Extracellular Polymers (EPS) in Aerobic Granules. *Water. Air. Soil Pollut.* 230, 203. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4248-0>
- Sabaghian, M., Mehrnia, M.R., Esmaili, M., Noormohammadi, D., 2018. Formation and performance of self-forming dynamic membrane (SFDM) in membrane bioreactor (MBR) for treating low-strength wastewater. *Water Sci. Technol.* 78, 904–912. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.368>
- Sabaghian, Mohamad, Mehrnia, M.R., Esmaili, M., Nourmohammadi, D., 2018. Influence of static mixer on the formation and performance of dynamic membrane in a dynamic membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 206, 324–334. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.026>
- Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Çınar, Ö., 2017. Treatment of textile industry wastewater using dynamic membrane bioreactor: Impact of intermittent aeration on process performance. *Sep. Purif. Technol.* 174, 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.049>
- Saleem, M., Alibardi, L., Cossu, R., Lavagnolo, M.C., Spagni, A., 2017. Analysis of fouling development under dynamic membrane filtration operation. *Chem. Eng. J.* 312, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.123>
- Saleem, M., Masut, E., Spagni, A., Lavagnolo, M.C., 2019. Exploring dynamic membrane as an alternative for conventional membrane for the treatment of old landfill leachate. *J. Environ. Manage.* 246, 658–667. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.025>
- Salerno, C., Vergine, P., Berardi, G., Pollice, A., 2017. Influence of air scouring on the performance of a Self Forming Dynamic Membrane BioReactor (SFD MBR) for municipal wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 223, 301–306. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.054>

- Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2008. Treatment of distillery effluent in a membrane bioreactor (MBR) equipped with mesh filter. *Sep. Purif. Technol.* 63, 278–286. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.05.008>
- Schoeberl, P., Brik, M., Bertoni, M., Braun, R., Fuchs, W., 2005. Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dyehouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 44, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.12.004>
- Seo, G.T., Moon, B.H., Park, Y.M., Kim, S.H., 2007. Filtration characteristics of immersed coarse pore filters in an activated sludge system for domestic wastewater reclamation. *Water Sci. Technol.* 55, 51–58. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.006>
- Shammi, M., Pan, X., Mostofa, K.M.G., Zhang, D., Liu, C.-Q., 2017. Photo-flocculation of microbial mat extracellular polymeric substances and their transformation into transparent exopolymer particles: Chemical and spectroscopic evidences. *Sci. Rep.* 7, 9074. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09066-8>
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q., Li, X.-Y., 2010. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnol. Adv.* 28, 882–894. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.08.001>
- Spettmann, D., Eppmann, S., Flemming, H.C., Wingender, J., 2007. Simultaneous visualisation of biofouling, organic and inorganic particle fouling on separation membranes. *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 55, 207–210. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.260>
- Sreedha, P., Sathya, A.B., Sivasubramanian, V., 2018. Novel application of high-density polyethylene mesh as self-forming dynamic membrane integrated into a bioreactor for wastewater treatment. *Environ. Technol.* 39, 51–58. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1294623>
- Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater: 9215 heterotrophic plate count (2017), 2018. , in: *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, Standard

- Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.188>
- Stephenson, T., Brindle, K., Judd, S., Jefferson, B., 2006. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment. IWA Publ.
- Sun, F., Zhang, N., Li, F., Wang, X., Zhang, J., Song, L., Liang, S., 2018. Dynamic analysis of self-forming dynamic membrane (SFDM) filtration in submerged anaerobic bioreactor: Performance, characteristic, and mechanism. *Bioresour. Technol.* 270, 383–390. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.003>
- Sun, L., Ma, J., Li, L., Tian, Y., Zhang, Z., Liao, H., Li, J., Tang, W., He, D., 2020. Exploring the essential factors of performance improvement in sludge membrane bioreactor technology coupled with symbiotic algae. *Water Res.* 181, 115843. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115843>
- Sun, L., Tian, Y., Zhang, J., Cui, H., Zuo, W., Li, J., 2018a. A novel symbiotic system combining algae and sludge membrane bioreactor technology for wastewater treatment and membrane fouling mitigation: Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 344, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.090>
- Sun, L., Tian, Y., Zhang, J., Cui, H., Zuo, W., Li, J., 2018b. A novel symbiotic system combining algae and sludge membrane bioreactor technology for wastewater treatment and membrane fouling mitigation: Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 344, 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.090>
- Sun, L., Tian, Y., Zhang, J., Li, H., Tang, C., Li, J., 2018c. Wastewater treatment and membrane fouling with algal-activated sludge culture in a novel membrane bioreactor: Influence of inoculation ratios. *Chem. Eng. J.* 343, 455–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.022>
- Tafti, A.D., Seyyed Mirzaii, S.M., Andalibi, M.R., Vossoughi, M., 2015. Optimized coupling of an intermittent DC electric field with a membrane bioreactor for enhanced effluent quality and hindered membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.* 152, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.004>

- Tan, C.H., Koh, K.S., Xie, C., Tay, M., Zhou, Y., Williams, R., Ng, W.J., Rice, S.A., Kjelleberg, S., 2014. The role of quorum sensing signalling in EPS production and the assembly of a sludge community into aerobic granules. *ISME J.* 8, 1186–1197. <https://doi.org/10.1038/ismej.2013.240>
- Ulu, F., Barışçı, S., Kobya, M., Sillanpää, M., 2015. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. *Chemosphere* 125, 108–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.063>
- Urase, T., Kagawa, C., Kikuta, T., 2005. Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination, Membranes in Drinking and Industrial Water Production* 178, 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.031>
- Vergine, P., Salerno, C., Berardi, G., Pollice, A., 2021. Self-Forming Dynamic Membrane BioReactors (SFD MBR) for municipal wastewater treatment: Relevance of solids retention time and biological process stability. *Sep. Purif. Technol.* 255, 117735. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117735>
- Vergine, P., Salerno, C., Berardi, G., Pollice, A., 2018. Sludge cake and biofilm formation as valuable tools in wastewater treatment by coupling Integrated Fixed-film Activated Sludge (IFAS) with Self Forming Dynamic Membrane BioReactors (SFD-MBR). *Bioresour. Technol.* 268, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.120>
- Vijayakumar, V., Keerthi, Balasubramanian, N., 2015. Heavy Metal Removal by Electrocoagulation Integrated Membrane Bioreactor: Heavy Metal Removal by Electrocoagulation Clubbed MBR. *CLEAN - Soil Air Water* 43, 532–537. <https://doi.org/10.1002/clen.201300555>
- Villacorte, L.O., Kennedy, M.D., Amy, G.L., Schippers, J.C., 2009. The fate of Transparent Exopolymer Particles (TEP) in integrated membrane systems: Removal through pre-treatment processes and deposition on reverse osmosis membranes. *Water Res.* 43, 5039–5052. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.030>

- Viviani, G., 2018. Criteri di progettazione dei bioreattori a membrana. Presented at the Trattamenti biologici avanzati - BioMAc 2018, ASTER.
- Wan, W., He, D., Xue, Z., 2017. Removal of nitrogen and phosphorus by heterotrophic nitrification-aerobic denitrification of a denitrifying phosphorus-accumulating bacterium *Enterobacter cloacae* HW-15. *Ecol. Eng.* 99, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.030>
- Wang, C., Chen, W.-N., Hu, Q.-Y., Ji, M., Gao, X., 2015a. Dynamic fouling behavior and cake layer structure changes in nonwoven membrane bioreactor for bath wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 264, 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.132>
- Wang, C., Chen, W.-N., Hu, Q.-Y., Ji, M., Gao, X., 2015b. Dynamic fouling behavior and cake layer structure changes in nonwoven membrane bioreactor for bath wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 264, 462–469. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.132>
- Wang, Y.-K., Li, W.-W., Sheng, G.-P., Shi, B.-J., Yu, H.-Q., 2013. In-situ utilization of generated electricity in an electrochemical membrane bioreactor to mitigate membrane fouling. *Water Res.* 47, 5794–5800. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.058>
- Wang, Y.-K., Sheng, G.-P., Li, W.-W., Yu, H.-Q., 2012. A pilot investigation into membrane bioreactor using mesh filter for treating low-strength municipal wastewater. *Bioresour. Technol., Membrane Bioreactors (MBRs): State-of-Art and Future* 122, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.020>
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C.Y., Kimura, K., Wang, Q., Han, X., 2014. Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *J. Membr. Sci.* 468, 276–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.060>
- Wang, Z., Mei, X., Wu, Z., Ye, S., Yang, D., 2012. Effects of biopolymer discharge from MBR mixture on sludge characteristics and membrane fouling. *Chem. Eng. J.* 193–194, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.019>
- Wang, Zhao, Kakade, Kulshreshtha, Liu, Li, 2019. A Review on Microbial Electrocatalysis Systems Coupled with Membrane

- Bioreactor to Improve Wastewater Treatment. *Microorganisms* 7, 372. <https://doi.org/10.3390/microorganisms7100372>
- Weerasekara, N.A., Woo, S.-G., Criddle, C., Iqbal, T., Lee, K., Park, Y.-J., Shin, J.-H., Choo, K.-H., 2019. Clues to membrane fouling hidden within the microbial communities of membrane bioreactors. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 5, 1389–1399. <https://doi.org/10.1039/C9EW00213H>
- Wei, V., Elektorowicz, M., Oleszkiewicz, J.A., 2012. Electrically enhanced MBR system for total nutrient removal in remote northern applications. *Water Sci. Technol.* 65, 737–742. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.908>
- Wingender, J., Neu, T.R., Flemming, H.-C. (Eds.), 1999. *Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterization, Structure and Function*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-60147-7>
- Xie, Y.H., Zhu, T., Xu, C.H., Nozaki, T., Furukawa, K., 2012. Treatment of domestic sewage by a metal membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.* 65, 1102–1108. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.422>
- Xiong, J., Fu, D., Singh, R.P., 2014a. Self-adaptive dynamic membrane module with a high flux and stable operation for the municipal wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 471, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.001>
- Xiong, J., Fu, D., Singh, R.P., 2014b. Self-adaptive dynamic membrane module with a high flux and stable operation for the municipal wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 471, 308–318. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.001>
- Xiong, J., Fu, D., Singh, R.P., Ducoste, J.J., 2016a. Structural characteristics and development of the cake layer in a dynamic membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 167, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.040>
- Xiong, J., Fu, D., Singh, R.P., Ducoste, J.J., 2016b. Structural characteristics and development of the cake layer in a dynamic membrane bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 167, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.040>

- Yang, J., Gou, Y., Fang, F., Guo, J., Lu, L., Zhou, Y., Ma, H., 2018. Potential of wastewater treatment using a concentrated and suspended algal-bacterial consortium in a photo membrane bioreactor. *Chem. Eng. J.* 335, 154–160. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2017.10.149>
- Yang, T., Liu, F., Xiong, H., Yang, Q., Chen, F., Zhan, C., 2019. Fouling process and anti-fouling mechanisms of dynamic membrane assisted by photocatalytic oxidation under sub-critical fluxes. *Chin. J. Chem. Eng.* 27, 1798–1806. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.10.019>
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide research and commercial applications in North America. *J. Membr. Sci.* 270, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.07.010>
- Yeon, K.-M., Cheong, W.-S., Oh, H.-S., Lee, W.-N., Hwang, B.-K., Lee, C.-H., Beyenal, H., Lewandowski, Z., 2009. Quorum Sensing: A New Biofouling Control Paradigm in a Membrane Bioreactor for Advanced Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 380–385. <https://doi.org/10.1021/es8019275>
- Yin, X., X, L., Z, H., Y, R., 2019. The growth process of the cake layer and membrane fouling alleviation mechanism in a MBR assisted with the self-generated electric field. *Water Res.* 171, 115452–115452. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115452>
- You, H.S., Huang, C.P., Pan, J.R., Chang, S.C., 2006. Behavior of Membrane Scaling During Crossflow Filtration in the Anaerobic MBR System. *Sep. Sci. Technol.* 41, 1265–1278. <https://doi.org/10.1080/01496390600632487>
- Yu, H., Wang, Z., Wu, Z., Zhu, C., 2015. Dynamic Membrane Formation in Anaerobic Dynamic Membrane Bioreactors: Role of Extracellular Polymeric Substances. *PLOS ONE* 10, e0139703. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0139703>
- Yu, Z., Hu, Y., Dzakpasu, M., Wang, X.C., 2019a. Thermodynamic prediction and experimental investigation of short-term dynamic membrane formation in dynamic membrane bioreactors: Effects

- of sludge properties. *J. Environ. Sci.* 77, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.06.017>
- Yu, Z., Hu, Y., Dzakpasu, M., Wang, X.C., Ngo, H.H., 2019b. Dynamic membrane bioreactor performance enhancement by powdered activated carbon addition: Evaluation of sludge morphological, aggregative and microbial properties. *J. Environ. Sci.* 75, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.003>
- Yun, Y., Ma, R., Zhang, W., Fane, A.G., Li, J., 2006. Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination, Integrated Concepts in Water Recycling* 188, 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.123>
- Zahid, W.M., El-Shafai, S.A., 2011. Use of cloth-media filter for membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 2193–2198. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.116>
- Zhang, J., Chua, H.C., Zhou, J., Fane, A.G., 2006. Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. *J. Membr. Sci.* 284, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.022>
- Zhang, J., Satti, A., Chen, X., Xiao, K., Sun, J., Yan, X., Liang, P., Zhang, X., Huang, X., 2015. Low-voltage electric field applied into MBR for fouling suppression: Performance and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 273, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.03.044>
- Zhang, W., Yan, C., Shen, J., Wei, R., Gao, Y., Miao, A., Xiao, L., Yang, L., 2019. Characterization of Aerobic Denitrifying Bacterium *Pseudomonas mendocina* Strain GL6 and Its Potential Application in Wastewater Treatment Plant Effluent. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 16, 364. <https://doi.org/10.3390/ijerph16030364>
- Zhang, Y., Yu, X., Gong, S., Ye, C., Fan, Z., Lin, H., 2014. Antibiofilm activity of *Bacillus pumilus* SW9 against initial biofouling on microfiltration membranes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, 1309–1320. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-4991-x>

- Zhao, J., Wang, X., Li, X., Jia, S., Peng, Y., 2018. Advanced nutrient removal from ammonia and domestic wastewaters by a novel process based on simultaneous partial nitrification-anammox and modified denitrifying phosphorus removal. *Chem. Eng. J.* 354, 589–598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.211>
- Zhu, Y., Cao, L., Wang, Y., 2019. Characteristics of a Self-Forming Dynamic Membrane Coupled with a Bioreactor in Application of Anammox Processes. *Environ. Sci. Technol.* 53, 13158–13167. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04314>
- Ziegler, A.S., McIlroy, S.J., Larsen, P., Albertsen, M., Hansen, A.A., Heinen, N., Nielsen, P.H., 2016. Dynamics of the Fouling Layer Microbial Community in a Membrane Bioreactor. *PLOS ONE* 11, e0158811. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0158811>

La borsa di dottorato è stata cofinanziata con risorse del
Programma Operativo Nazionale Ricerca e Innovazione 2014-2020 (CCI 2014IT16M2OP005),
Fondo Sociale Europeo, Azione I.1 "Dottorati Innovativi con caratterizzazione Industriale"

